



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN
DE MONOETANOLAMINA Y FORMALDEHÍDO EN UN
REACTOR SEMIBATCH A 20, 30 Y 40 °C**

TESIS:

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALEJANDRO GARCIA MATEO

ASESOR ACADÉMICO:

DR. EN C. JULIÁN CRUZ OLIVARES

ASESOR ADJUNTO

DR. MIGUEL ÁNGEL SÁNCHEZ CARMONA

TOLUCA, MÉXICO

FEBRERO 2018

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Formación de la carbinolamina	xiii
Fig. 2 Reacción de aldehídos con amoníaco	xiv
Fig. 3 Reacción de Tschitschibabin	xv
Fig. 4 Reacción de aminas con formaldehído	xv
Fig. 5 Condensación de carbinolaminas derivados de formaldehído con aminas.	xv
Fig. 6 Reacción de piperidina con aldehídos para obtener enaminas.....	xvi
Fig. 7 Reacción de formaldehído con amoníaco y estructura de hexamina.	xvi
Fig. 8 Reacción de formaldehído con etilamina	xvii
Fig. 9 Antecedentes de reacción de MEA y formaldehído	xvii
Fig. 10 Resumen de reacciones aldehídos-aminas	2
Fig. 11 Reacciones de formaldehído con aminas	5
Fig. 12 Productos de reacción entre MEA y formaldehído reportados	8
Fig. 13 Reacción de MEA y formaldehído y posibles productos de reacción	9
Fig. 14 Tipos de triazinas	10
Fig. 15 Hexahidro-s-triazinas	10
Fig. 16 Nomenclatura hexahidro-s-triazinas	11
Fig. 17 Síntesis de s-triazinas	12
Fig. 18 Síntesis de hexahidro-s-triazinas.....	13
Fig. 19 Espectro infrarrojo s-triazina (gas) a 25°C obtenido utilizando un espectrómetro modelo 21 de Perkin-Elmer	14
Fig. 20 Hidrólisis de hexahidro-s-triazinas	17
Fig. 21 Formación de sales de hexahidro-s-triazinas.....	17
Fig. 22 Reducción de hexahidro-s-triazinas.....	18
Fig. 23 Reacción de hexahidro-s-triazinas con sulfuro de hidrógeno	18
Fig. 24 Reacción de síntesis de oxazolidinas.	19
Fig. 25 Tautomerismo de oxazolidinas.	19
Fig. 26 Hidrólisis de oxazolidinas	21
Fig. 27 Polimerización de metoxycarbonil-1,3-oxazolidin-2-tiona.....	21
Fig. 28 Destilación de la oxazolidina.	22
Fig. 29 Reducción de oxazolidinas.	22
Fig. 30 Reacción de oxazolidinas y reactivos de Grignard.....	23
Fig. 31 Síntesis de iminas	24
Fig. 32 Hidrólisis de la carbinolamina.....	25
Fig. 33 Hidrólisis de iminas	26
Fig. 34 Reducción de iminas	26
Fig. 35 Adición de aminas a iminas.....	27
Fig. 36 Formación de la carbinolamina	30
Fig. 37 Mecanismo de reacción por adición	31
Fig. 38 Mecanismo de reacción por adición de una segunda amina a la imina	32
Fig. 39 Montaje del equipo para reacción de MEA y formaldehído.....	35
Fig. 40 Bomba peristáltica	36
Fig. 41 Adición de los reactivos	37
Fig. 42 Equipo de titulación montado.	39
Fig. 43 Calibración del potenciómetro.....	41
Fig. 44 Determinación de pH por potenciometría.	41
Fig. 45 Picnómetro.....	42
Fig. 46 Determinación de peso de picnómetro.....	43

Fig. 47 Determinación de peso de agua.....	43
Fig. 48 Determinación de peso de muestra.....	44
Fig. 49 Refractómetro de ABBE.....	45
Fig. 50 Definición línea de demarcación del refractómetro.....	46
Fig. 51 Viscosímetro de Brookfield.....	47
Fig. 52 Nivelación de viscosímetro.....	47
Fig. 53 Inmersión de spindle en la muestra.....	48
Fig. 54 Interruptor on/off.....	49
Fig. 55 Mando de revoluciones.....	49
Fig. 56 Desplazamiento de aguja.....	49
Fig. 57 Espectrofotómetro de IR.....	51
Fig. 58 Inicio del programa.....	51
Fig. 59 Elección de modo spectrum.....	52
Fig. 60 Configuración de parámetros de espectro IR.....	52
Fig. 61 Espectro del background.....	53
Fig. 62 Configuración de nombre de muestra.....	54
Fig. 63 Sensor equipo de IR.....	54
Fig. 64 Sitio en donde se coloca la muestra.....	55
Fig. 65 Espectro leído por el equipo.....	55
Fig. 66 Espectro IR de productos de reacción con relación 1 1 a 3 temperaturas.....	57
Fig. 67 Espectro IR de productos de reacción con relación 1 1 a 3 temperaturas 3:2.....	61
Fig. 68 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en DMSO- d6.....	64
Fig. 69 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en D ₂ O.....	65
Fig. 70 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 30°C relación 1:1 en D ₂ O.....	65
Fig. 71 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 40°C relación 1:1 en D ₂ O.....	66
Fig. 72 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en D ₂ O.....	69
Fig. 73 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 30°C relación 1:1 en D ₂ O.....	70
Fig. 74 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 40°C relación 1:1 en D ₂ O.....	70
Fig. 75 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 20°C relación 3:2 en D ₂ O.....	73
Fig. 76 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 30°C relación 3:2 en D ₂ O.....	74
Fig. 77 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 40°C relación 3:2 en D ₂ O.....	74
Fig. 78 N, di-metil-etanolamina.....	77
Fig. 79 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 20°C relación 3:2 en D ₂ O.....	79
Fig. 80 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 30°C relación 3:2 en D ₂ O.....	79
Fig. 81 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 40°C relación 3:2 en D ₂ O.....	80
Fig. 82 Estructura de iminas.....	82
Fig. 83 Espectro ^1H NMR de productos de referencia.....	83
Fig. 84 Espectro ^1H NMR de productos de referencia diluido.....	83
Fig. 85 Espectro ^{13}C NMR de productos de referencia.....	84
Fig. 86 Espectro ^{13}C NMR de productos de referencia diluido.....	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades físicas de la monoetanolamina	7
Tabla 2 Densidad de MEA a diferentes temperaturas.....	7
Tabla 3 Propiedades físicas de s-triazina.....	14
Tabla 4 Propiedades físicas de la MEA triazina.....	15
Tabla 5 Datos de ^1H NMR reportados para 1,3,5-trietanol-s-triazina (D_2O , rt).....	16
Tabla 6 Datos de ^{13}C NMR reportados para hexahidro-s-triazina (D_2O , rt)	16
Tabla 7 Bandas de absorción para productos de reacción con relación 1:1	58
Tabla 8 Bandas de absorción para productos de reacción con relación 3:2	62
Tabla 9 Resultados ^1H NMR experimento 1 relación 1:1	67
Tabla 10 Predicción de señales ^1H NMR productos de reacción.....	68
Tabla 11 Resultados ^{13}C NMR experimento 1 relación 1:1	71
Tabla 12 Predicción de señales ^{13}C NMR productos de reacción	71
Tabla 13 Resultados ^1H NMR experimento 2 relación 3:2.....	75
Tabla 14 Información NMR de 3,4-dimetil-5-feniloxazolidina.....	77
Tabla 15 Resultados ^{13}C NMR experimento 2 relación 3:2	80
Tabla 16 Determinación de densidad de muestra de referencia	86
Tabla 17 Determinación de densidad del producto de reacción con relación molar 1:1 a 20°C	86
Tabla 18 Propiedades de calidad de producto.....	87

ÍNDICE

Contenido	Pág.
Resumen.....	ix
Abstract	x
Justificación	xi
Objetivos	xii
Hipótesis.....	xii
Antecedentes	xiii
CÁPITULO I	
MARCO CONCEPTUAL	1
1.1 Reacción de aldehídos con aminas primarias	1
1.2 Propiedades de los reactivos.....	3
1.2.1 Formaldehído	3
1.2.1.1 Propiedades físicas del formaldehído	3
1.2.1.2 Propiedades químicas del formaldehído	4
1.2.2 Monoetanolamina.....	5
1.2.2.1 Propiedades físicas de la monoetanolamina	6
1.2.2.2 Propiedades químicas de la monoetanolamina.....	8
1.2.3 Reacción de monoetanolamina y formaldehído	9
1.3 Propiedades de los productos.....	10
1.3.1 Triazinas.....	10
1.3.1.1 Síntesis de s-triazinas y derivados.....	12
1.3.1.2 Propiedades físicas de las hexahidro-s-triazinas.....	13
1.3.1.3 Propiedades químicas de las hexahidro-s-triazinas	16
1.3.2 Oxazolidinas	18
1.3.2.1 Síntesis de oxazolidinas.....	19
1.3.2.2 Propiedades físicas de las oxazolidinas.....	20
1.3.2.3 Propiedades químicas de las oxazolidinas	20
1.3.3 Iminas (bases de schiff).....	23
1.3.3.1 Síntesis de iminas.....	24
1.3.3.2 Propiedades físicas de las iminas	25
1.3.3.3 Propiedades químicas de las iminas.....	26
1.4 Termoquímica	27

1.4.1 Entalpía de reacción	28
1.4.2 K equilibrio	29
1.5 Cinética de la reacción	30
1.5.1 Mecanismo de reacción	30
CÁPITULO II	
MÉTODOS Y TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN	33
2.1 Método para la obtención de productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído	33
2.2 Métodos para determinación de propiedades de calidad del producto	37
2.2.1 Método para la determinación de amina libre y número de amina en aminoalcoholes	38
2.2.2 Determinación del pH por potenciometría directa.....	40
2.2.3 Determinación de la densidad: método del picnómetro	42
2.2.4 Método para la determinación del índice de refracción	44
2.2.5 Método para la determinación de la viscosidad	46
2.3 Métodos de identificación	49
2.3.1 Método para la obtención de espectros IR.....	49
CÁPITULO III	
DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	54
3.1 Espectroscopia infrarroja (IR).....	54
3.1.1 Espectros IR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C.....	54
3.1.2 Espectros IR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C.....	55
3.2 Espectroscopia de resonancia magnética (NMR).....	56
3.2.1 Espectros ¹ H NMR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C.....	56
3.2.2 Espectros ¹³ C NMR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C.....	58
3.2.3 Espectros ¹ H NMR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C.....	59
3.2.4 Espectros ¹³ C NMR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C.....	61
3.2.5 Espectros ¹ H NMR de muestras de referencia	62
3.2.6 Espectros ¹³ C NMR de muestras de referencia	62
3.3 Propiedades de calidad del producto	62
CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS.....	65
ANEXOS	¡Error! Marcador no definido.

Resumen

Las aminas y los aldehídos son dos importantes familias de compuestos utilizadas ampliamente en la industria, algunos compuestos de la familia de las aminas poseen actividad biológica importante y por ello han sido empleados como fármacos. Por otro lado, dentro de la industria, los aldehídos pueden ser encontrados como solventes, en telas, plásticos y hasta saborizantes. La reacción de aminas con aldehídos y cetonas ha sido reportada en la literatura y sugiere la formación de iminas o enaminas, sin embargo, la reacción de monoetanolamina con formaldehído es un caso especial, estudios preliminares demuestran que la formación de los productos antes mencionados no se lleva a cabo.

Identificar el producto de la reacción es especialmente importante, ya que a pesar de no saber cuál es el compuesto formado, este es utilizado para la desulfuración del petróleo, por lo que es especialmente importante identificar el producto formado en primer lugar, para obtener las condiciones óptimas a las cuales obtener el producto. En este trabajo la reacción de monoetanolamina y formaldehído fue abordada a tres temperaturas, 20, 30 y 40 °C, la identificación de los productos obtenidos de la reacción fue realizada mediante el uso de técnicas espectroscópicas como: espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de NMR.

Los resultados de estas permitieron la elucidación de la estructura de los compuestos presentes al final de la reacción, de la cual se esperaba generara poco más de tres compuestos entre los que se encuentran oxazolidinas, iminas, hexahidro-s-triazinas. Sin embargo, fue una sorpresa que los resultados mostraran un fuerte efecto de la concentración sobre la reacción así se descubrió que para una relación molar 1:1 se genera solamente 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina mientras que para una relación molar 3:2 el resultado es una mezcla de 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina, bisoxazolidina además de iminas.

Abstract

Amines and aldehydes are two important families of compounds widely used in industry, some compounds of the amines family have important biological activity and therefore have been used as drugs. On the other hand, within the industry, aldehydes can be found as solvents, in fabrics, plastics and even flavorings. The reaction of amines with aldehydes and ketones has been reported in the literature and suggests the formation of imines or enamines, however, the reaction of monoethanolamine with formaldehyde is a special case, preliminary studies show that the formation of the aforementioned products is not performed.

Identifying the product of the reaction is especially important, since despite not knowing what compound is formed, it is used for oil desulfurization, so it is especially important to identify the product formed first, to obtain the conditions optimal to obtain the product. In this work the reaction of monoethanolamine and formaldehyde was approached at three temperatures, 20, 30 and 40 ° C, the identification of the products obtained from the reaction was made by using spectroscopic techniques which are: infrared spectroscopy and NMR spectroscopy.

The results of these allowed the elucidation of the structure of the compounds present at the end of the reaction, from which it was expected to generate a little more than three compounds, among which are oxazolidines, imines, hexahydro-s-triazines. However, it was a surprise that the results showed a strong effect of the concentration on the reaction thus it was discovered that for a molar ratio 1: 1 only 1,3,5-triethanol-1,3,5-triazine is generated while for a molar ratio 3: 2 the result is a mixture of 1,3,5-triethanol-1,3,5-triazine, bisoxazolidine in addition to imines.

Justificación

Los aldehídos y las aminas, son dos compuestos que en la industria generan millones de dólares cada año, estos son frecuentemente utilizados ya sea como productos finales, o como materia prima en la obtención de nuevos compuestos de mayor valor. El formaldehído, es uno de los aldehídos que mayor relevancia toman dentro de la industria química, es utilizado en la manufactura de cientos de productos industriales, así como también en productos consumibles. Este es tan importante que en 1995 era considerado el tercer mejor mercado a nivel mundial con una producción de 4.1×10^6 t/a. La monoetanolamina (MEA) aunque menos conocida, es utilizada en detergentes, surfactantes, y productos personales, en la purificación de gas, productos para la agricultura, en cemento y concreto, la industria textil además de intermediario en procesos químicos, en 1995 se producían apenas 137 mil toneladas por año a nivel mundial.

El desarrollo de nuevos productos y aplicaciones que involucran a ambas especies, es un área de investigación interesante, puesto que las reacciones de aldehídos con aminas generan una cantidad diversa de productos. La reacción de formaldehído con MEA es capaz de producir al menos tres especies diferentes, y aunque aún son desconocidos, algunos productos resultantes de esta reacción ya se emplean directamente en la industria, particularmente en la petroquímica, dejando la puerta abierta al desarrollo de nuevas aplicaciones para los productos de esta reacción. Se sabe que a 20°C se obtiene un producto mayoritario que puede extraer de manera efectiva el azufre del petróleo hasta un nivel por debajo de la norma, también se sabe que el producto o productos obtenidos a temperaturas mayores pierden efectividad en la remoción de azufre. De acuerdo a información reportada en la literatura, el producto más probable y tal vez el principal es la MEA-Triazina, pero también puede formarse una oxazolidina, una imina o una carbinolamina.

Identificar el producto o productos mayoritarios es el objetivo de este trabajo y por lo tanto se llevó a cabo la reacción a 20, 30 y 40 °C para determinar la importancia de la temperatura en la reacción, cual es el producto mayoritario a cada temperatura y como afecta la concentración.

Objetivos

Objetivo General:

Identificar el producto principal de la reacción de monoetanolamina y formaldehído.

Objetivo específico:

Identificar la influencia de la temperatura y la relación molar de los reactivos sobre los productos de la reacción de monoetanolamina y formaldehído.

Elucidar la estructura del producto principal generado por la reacción mediante el análisis de los espectros IR y RMN.

Determinar propiedades tales como el número de amina, índice de refracción, pH, viscosidad y densidad.

Hipótesis

El producto de la reacción de monoetanolamina y formaldehído será la formación de una triazina, en lugar de una imina o una enamina.

Antecedentes

Los aldehídos, son de las especies orgánicas más reactivas conocidas, experimentan una gran cantidad de reacciones, entre las principales se encuentran las de descomposición, polimerización, reducción-oxidación, adición y condensación. La adición de aminas primarias y secundarias a aldehídos ha sido ampliamente estudiada y se dispone de una gran cantidad de información en la literatura.¹

Murray reporta de manera sistemática los descubrimientos a partir de 1880 a 1939 acerca de la química de los aldehídos con aminas, además de que propone una teoría que trata de explicar el comportamiento de estas reacciones. A continuación, se muestran algunos antecedentes y aspectos generales que describen las reacciones llevadas a cabo entre aldehídos y aminas reportadas en la literatura:²

Uno de los primeros aspectos que se reporta acerca de la reacción de aldehídos con aminas, es la identificación de la primera fase de la reacción, que se describe como la formación de la carbinolamina.

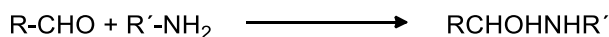


Fig. 1 Formación de la carbinolamina

Las carbinolaminas son especialmente inestables y por su naturaleza no pueden ser aisladas, son muy reactivas y pueden seguir diferentes rutas de reacción, obteniéndose así una mezcla de productos. Las carbinolaminas son capaces de reaccionar con otros agentes presentes en la reacción o consigo mismas para obtener moléculas más complejas dependiendo de las características de los reactivos utilizados y de las condiciones a las que esta se lleva a cabo. Determinar los factores que favorecen la formación de uno u otro producto es clave, la naturaleza del aldehído y de la amina es un factor determinante, incluso más importante que las condiciones de experimentación. Los productos que se

han encontrado en las reacciones entre aldehídos con aminas incluyen a algunas carbinolaminas estables en medios alcalinos, iminas, diaminas, enaminas, imidazoles, resinas y poliaminas.

Una de las primeras reacciones reportadas acerca de aldehídos con aminas data de 1869 y aborda la reacción de formaldehído con anilina la cual causo una gran confusión, y fue tema de discusión por muchos años acerca de los productos obtenidos. Se encontró que el producto generado era hexahidro-1,3,5-trifenil-1,3,5-triazina que consiste en un anillo análogo al benceno con tres átomos de nitrógeno en las posiciones 1,3,5 con un fenilo unido a este. Las reacciones que involucran a los aldehídos con aminas aromáticas son influenciadas por el medio de reacción, por ejemplo, si esta misma reacción se lleva a cabo en medio ácido se forman resinas de anilina-formaldehído. Las reacciones más sencillas son aquellas que se presentan entre aldehídos alifáticos de bajo peso molecular con amoniaco realizadas a diferentes condiciones de reacción, por ejemplo, en éter con amoniaco gaseoso, o cuando aldehídos en solución acuosa o solución alcohólica son tratados con amoniaco concentrado para generar carbinolaminas.

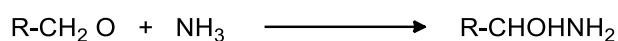


Fig. 2 Reacción de aldehídos con amoniaco

Si estas carbinolaminas son tratadas con ácido sulfúrico concentrado y calentados al vacío pierden una molécula de agua y se obtiene la imina correspondiente. Una reacción particular de aldehídos alifáticos con amoniaco fue descubierta por Tschitschibabin en 1905, en esta se hace incidir aldehídos alifáticos y amoniaco como vapor sobre alúmina obteniéndose derivados de la piperidina.

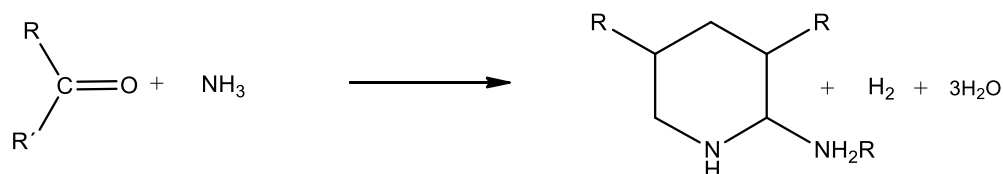


Fig. 3 Reacción de Tschitschibabin

Las reacciones de aldehídos alifáticos de bajo peso molecular con aminas alifáticas primarias o secundarias produce la metilación en presencia de ácidos para el formaldehído, si esta misma reacción se lleva a cabo en presencia de álcalis a temperatura ambiente se produce la reacción de adición y se obtienen carbinolaminas derivadas del formaldehído.

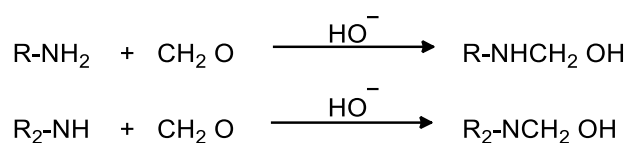


Fig. 4 Reacción de aminas con formaldehído

Las carbinolaminas obtenidas a partir de grupos metil-, etil, propil e isobutil pueden presentar condensación con una segunda molécula de amina y formar un bis-alquilamino-metano, estas no pueden ser aisladas por destilación, al ser calentadas pierden una molécula de amina y se obtiene una imina.

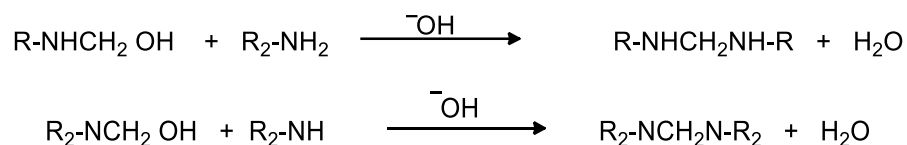


Fig. 5 Condensación de carbinolaminas derivadas de formaldehído con aminas.

Las aminas secundarias condensan con aldehídos alifáticos en presencia de carbonato de potasio, el producto de esta reacción es un bis-alquilamino-metano, se pueden generar compuestos α , β -insaturados (enaminas) a partir de éstos, solamente por destilación puesto que son inestables a altas temperaturas, la reacción de piperidina es el ejemplo perfecto de ello.

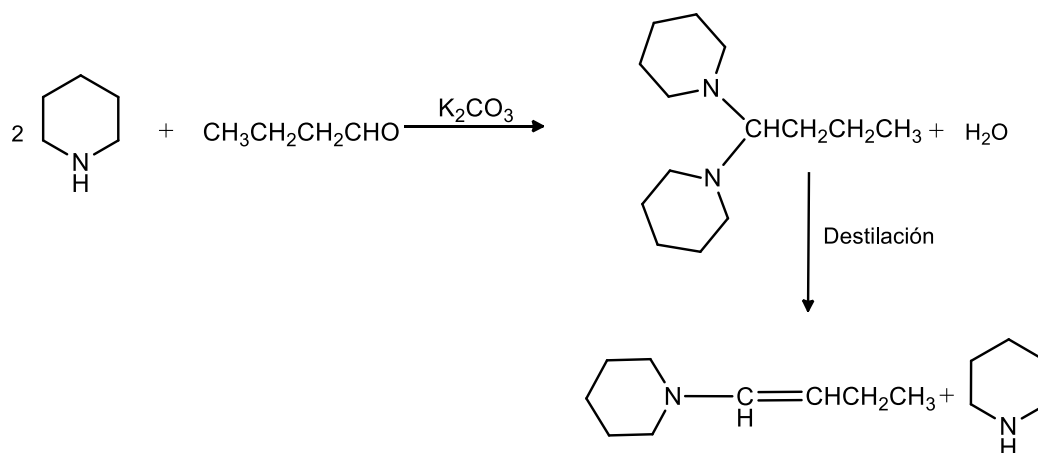


Fig. 6 Reacción de piperidina con aldehídos para obtener enaminas.

Las reacciones de formaldehído reportadas sugieren que este genera una cantidad de productos que fácilmente supera a la de cualquier miembro de la familia de los aldehídos, algunas de sus reacciones con grupos amino generan productos especiales que no se obtienen con ningún otro aldehído. Una de las primeras reacciones reportadas de formaldehído con aminas es la que se produce entre este y amoniaco en solución acuosa en donde se obtiene un producto denominado hexamina, que es un sólido cristalino bien definido, la estructura propuesta más aceptada para éste se muestra en la fig. 7.

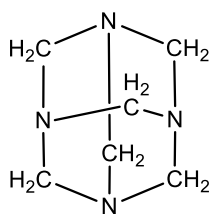


Fig. 7 Reacción de formaldehído con amoniaco y estructura de la hexamina.

Las reacciones de formaldehído con aminas alifáticas contienen algunos casos especiales como el que ocurre cuando este aldehído es tratado con etilamina, en donde no se obtiene una carbinolamina, el resultado es una estructura cíclica, de seis miembros cuyo mecanismo de reacción aún no ha podido ser explicado.

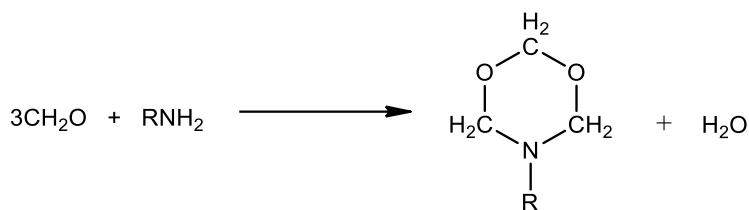


Fig. 8 Reacción de formaldehído con etilamina

Investigaciones más recientes en donde se reporta la reacción de formaldehído con MEA y los productos que pueden ser obtenidos; un resumen de los productos de reacción se muestra en la figura 9, aspectos como la estequiometría de la reacción, los medios como el disolvente, y las condiciones de reacción como temperatura o presión no se encuentran reportadas, también se desconoce si la reacción fue llevada a cabo en fase gas o fase líquida, las propiedades de estos productos se detallan en capítulos posteriores de este trabajo.^{3, 4, 5, 6}

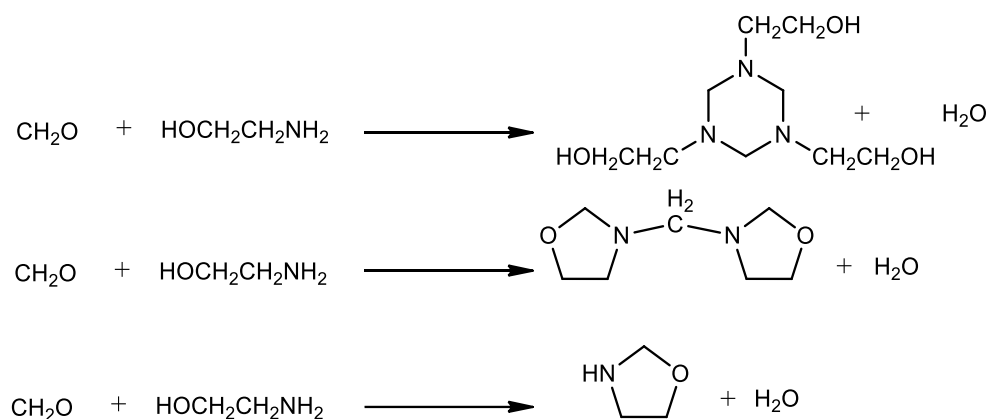


Fig. 9 Antecedentes de reacción de MEA y formaldehído

CÁPITULO I

MARCO CONCEPTUAL

1.1 Reacción de aldehídos con aminas primarias

Una reacción química es el proceso mediante el cual una o más especies denominadas reactivos, son sometidos a ciertas condiciones o factores energéticos y sufren un cambio estructural generando nuevas sustancias llamadas productos, cuyas propiedades físicas y químicas son diferentes de los reactivos. Las reacciones han sido clasificadas de acuerdo al mecanismo de reacción (adición, sustitución, descomposición, oxido-reducción etc.) de acuerdo a la energía involucrada (exotérmica o endotérmica), según el sentido de la reacción (reversible o irreversible) y de acuerdo a la velocidad de la reacción (rápida, lenta).

Las reacciones de aldehídos con aminas ocurren por medio de dos mecanismos adición-condensación, en estas; la adición es el primer paso que da origen a una especie intermediaria la carbinolamina y la segunda etapa es la condensación en donde se elimina una molécula de agua,² a partir de estos dos mecanismos las reacciones pueden seguir rutas que los llevan a obtener una cantidad importante de productos. En mucha de la bibliografía se generaliza la reacción y se asume que las reacciones entre aldehídos y aminas primarias generan iminas y con aminas secundarias se obtienen enaminas.^{7,8,9,10}

La cantidad de productos obtenidos a partir de aldehídos con aminas es más amplia que esto, una generalización como esta no permite comprender a fondo la complejidad que muestran estas reacciones, las cuales no solo se ven influenciadas por las condiciones a las que se llevan a cabo, sino también; por los reactivos mismos. Las propiedades de los reactivos en muchas ocasiones determinan los productos que se obtendrán y las condiciones de reacción solo afectan la velocidad de la misma. Estas reacciones pueden generar una mezcla de productos, los factores que las influyen van desde el disolvente, las condiciones acidas o alcalinas, la temperatura y presión, en algunas de ellas el

catalizador utilizado determina el producto formado, la naturaleza de los reactivos permite clasificar estas reacciones como alifático-alifático, aromático-alifático y aromático-aromático.²

Las reacciones que incluyen a los aldehídos alifáticos y aminas alifáticas generan iminas, carbinolaminas y para el caso de aminas secundarias se genera la enamina, cuando el medio es catalizado por K_2CO_3 la formación de diaminas es recurrente, contrario a lo que ocurre cuando ácidos fuertes están presentes en el medio de reacción pues estos promueven la formación de resinas. El primer paso característico de la reacción de aldehídos con aminas es la formación de lo que Murray define como aldol cuya nomenclatura actual es: carbinolamina, especie que no ha podido ser aislada debido a su naturaleza inestable, las carbinolaminas pueden perder una molécula de agua con el aumento de la temperatura y formar una imina también pueden reaccionar con otro agente presente o consigo mismas para generar productos más complejos.^{2,7,10}

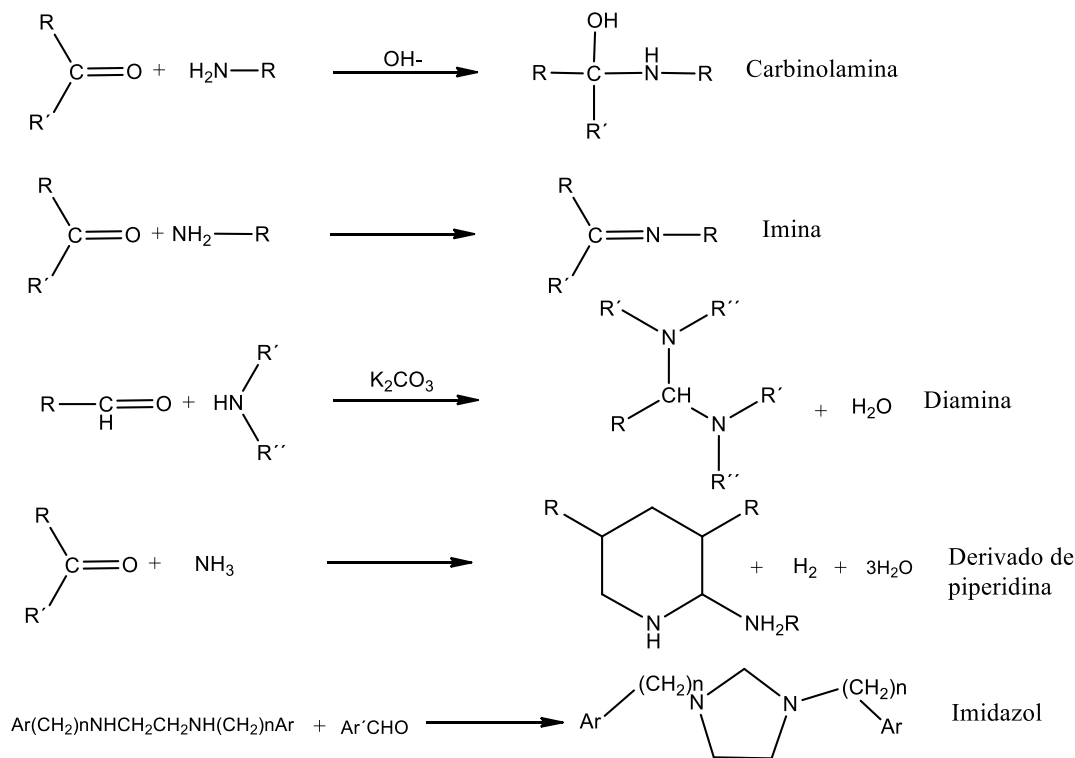


Fig. 10 Resumen de reacciones aldehídos-aminas

1.2 Propiedades de los reactivos

1.2.1 Formaldehído

El formaldehído pertenece a la familia de los aldehídos, este se caracteriza por tener al grupo carbonilo unido a dos hidrógenos cuyas principales reacciones se llevan a cabo por adición, es fácilmente formado a partir de materia orgánica y está presente en bajas concentraciones en la atmosfera. Es sintetizado biológicamente durante el metabolismo en plantas y animales, a temperatura ambiente es un gas que provoca irritación en los ojos, nariz y la piel.¹¹

Fue sintetizado en 1859 por Butlerov mediante la hidrólisis del metil acetato, años después en 1867 Hofmann identificó al formaldehído a partir de la síntesis de metanol y aire bajo calentamiento en una espiral de platino, después de este descubrimiento se inició la búsqueda de nuevos catalizadores para la síntesis de este, la producción industrial del mismo inicio en 1882, pero hasta 1889 fue producido de manera comercial por la firma alemana Mercklin and Losekann, actualmente el formaldehído es comercializado en solución con metanol.

1.2.1.1 Propiedades físicas del formaldehído

Los datos más relevantes acerca del formaldehído como sólido, líquido o gas se reportan a continuación:¹¹

El monómero de formaldehído es un gas incoloro a temperatura ambiente, su olor es sofocante e irritante para los ojos, nariz y piel. Es licuado a $-19.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ con densidad de 0.8153 g/cm^3 a -20°C y 0.9172 g/cm^3 a -80°C , a $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$ se solidifica en una especie de pasta blanca. Como gas a temperaturas entre 80 y 100°C se comporta como gas ideal, a diferente temperatura puede polimerizarse, es inflamable con una temperatura de ignición de 430°C , en concentraciones mayores al 65% es altamente inflamable, las mezclas con aire son explosivas. El líquido es miscible en todas las proporciones con solventes no polares, su solubilidad decrece con el aumento de la temperatura, en solventes como alcoholes, aminas o ácidos se produce catálisis del monómero obteniéndose así el polímero, también puede reaccionar con estos para generar carbinolaminas.

A temperatura ambiente en soluciones acuosas el formaldehído contenido se encuentra en forma de metilen-glicol y algunos oligómeros de bajo peso molecular llamados poliglicoles (oximetileno), las disoluciones de formaldehído en agua son exotérmicas (-62 kJ/mol) además de que el calor de solución es independiente de la concentración. Las soluciones acuosas de formaldehído de concentración igual o mayor al 30% en peso almacenadas a temperatura ambiente presentan la formación de poliglicoles de tamaño de cadena mayores a 8 que precipitan por su baja solubilidad.

La manera más común de encontrar al formaldehído es en solución con metanol y esto se debe principalmente al proceso de obtención, pues el metanol presente en la solución es la materia prima utilizada para generar formol, la presencia del metanol en solución es importante especialmente cuando hay soluciones acuosas de formaldehído de concentración mayor al 30% en peso, este actúa como un inhibidor en la formación de poliglicoles.

1.2.1.2 Propiedades químicas del formaldehído

El formaldehído pertenece a una de las familias de compuestos altamente reactivos, dentro de la cual, este es el más reactivo de todos, aún más que sus homólogos las cetonas alifáticas. Posee una variedad importante de reacciones, entre las más conocidas se encuentran las reacciones de descomposición, polimerización, óxido-reducción, adición y condensación. En este trabajo solo se abordarán las reacciones de adición y condensación que son las que se llevan a cabo entre formaldehído y aminas.

Las reacciones de adición son procesos en donde un reactivo se agrega a otro para formar una molécula más larga que la original, este tipo de reacciones son comunes entre el formaldehído y las aminas, es común que el siguiente paso a la adición sea la condensación en donde una molécula de agua se elimina para generar el producto final. El formaldehído puede producir una mezcla de productos con las aminas, se ve influenciado por las características de la amina utilizada, este reacciona con aminas alifáticas y aromáticas. Una de las primeras reacciones reportadas entre ambas sustancias es de 1860 y corresponde a

formaldehído y amoníaco en solución acuosa para obtener hexamina, otra reacción que fue tema de discusión es la que se lleva a cabo entre éste y anilina, el producto generado es hexahidro-1,3,5-trifenil-1,3,5-triazina. En la figura 10 se muestra un resumen de las reacciones de formaldehído con aminas.^{2, 3, 11}

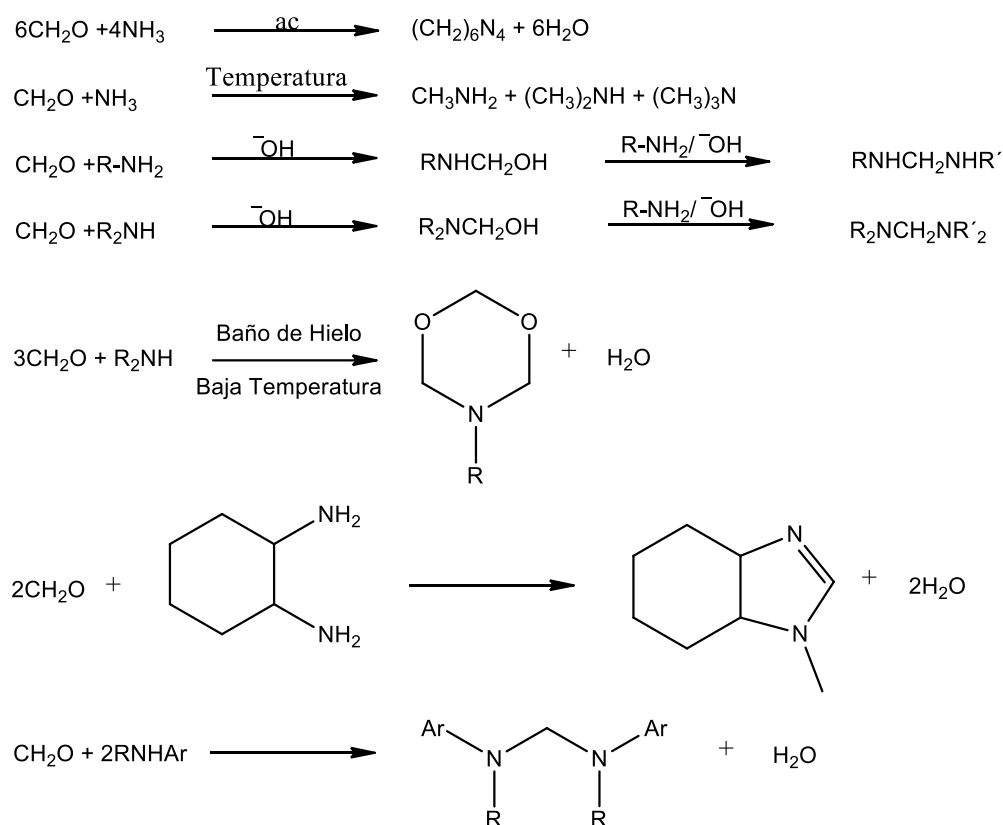


Fig. 11 Reacciones de formaldehído con aminas

1.2.2 Monoetanolamina

La monoetanolamina es una amina cuyas propiedades se ven afectadas por el alcohol presente en su estructura, ha sido clasificada como parte de los aminoalcoholes, familia con un alcohol y un grupo amino en su estructura, las etanolaminas son productos comerciales desde hace más de 50 años, son obtenidas a partir de epóxidos y amoníaco en solución acuosa o de forma anhidra, cuando es obtenido en forma anhidra se requiere que la reacción se lleve a cabo a altas temperaturas y presiones, es una reacción exotérmica con la velocidad de reacción más rápida de entre todos los aminoalcoholes debido a

que la velocidad decrece con el aumento en el número de carbonos del epóxido utilizado de la siguiente forma:³

Óxido de etileno > 2-metiloxirano > 2-etiloxirano

La velocidad de flujo del epóxido-amoniaco determina la producción de mono-, di- o tri-aminoalcoholes, a altas concentraciones de amoniaco se favorece la producción de la monoetanolamina mientras que una baja concentración genera aminoalcoholes terciarios.

Las etanolaminas son los aminoalcoholes más utilizadas en la industria, hacia 1995 la producción de MEA era 137 000 toneladas por año. Posee aplicaciones como surfactantes, en la obtención de detergentes y productos personales como cremas, lociones, shampoos y cosméticos, en la purificación de gases como el gas natural para remover H₂S, en la industria textil, en cementos y concretos, también tiene presencia en la industria acerera como inhibidores de la corrosión en materiales ferrosos y como producto intermedio en procesos químicos.

1.2.2.1 Propiedades físicas de la monoetanolamina

La monoetanolamina es un líquido casi transparente a temperatura ambiente, su punto de congelamiento se encuentra a 10°C y el de ebullición está a 172°C, los aminoalcoholes de mayor peso molecular son sólidos a temperatura ambiente, por la polaridad que provee el grupo amino a la MEA es soluble en todas las proporciones en agua, metanol y etanol, en alcoholes de mayor tamaño de cadena y solventes no polares es poco soluble.³ La densidad de esta es muy cercana a la del agua 1.0222 g/mL, la tabla 2 muestra el cambio de densidad con respecto a la temperatura, la viscosidad es 0.19346 poise a 25°C, posee un calor de vaporización de $\Delta H_v = 355$ Btu/lb a 1 atm.

Tabla 1 Propiedades físicas de la monoetanolamina

Propiedades Físicas de Monoetanolamina	
Masa molar	61.08 gmol
Gravedad Especifica	1.0179
Densidad (20°C)	1.022 g/mL
Punto de Fusión	10.5 °C
Punto de Ebullición	172.2 °C
Índice de Refracción	$n_D^{20} = 1.4539$
Calor de Vaporización	$\Delta H = 355 \text{ Btu/Ib a 1 atm}$
ΔH_f° liquido	507.50 kJ/mol
Cp(gas)	107.21 J/molK
Constante Dieléctrica (100% MEA)	37.72 a 25 °C
Tensión superficial (100% MEA, 25°C)	$\gamma: 48.30 \text{ dinas/cm}$
Viscosidad	0.19346 poise a 25°C; 24.1 cps a 20°C
Presión de Vapor a 20°C:	0.36 mm Hg

Tabla 2 Densidad de MEA a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)
20	1.022
25	1.0117
30	1.00775
40	0.99983
50	0.99182
60	0.98366
70	0.97551
80	0.96749

1.2.2.2 Propiedades químicas de la monoetanolamina

La MEA al igual que los aminoalcoholes son considerados moléculas bifuncionales a causa de la presencia del alcohol y del grupo amino, el efecto más significativo de estos es que presentan las reacciones de las aminas, así como también las reacciones de los alcoholes. En solución acuosa reaccionan con CO_2 y H_2S para formar sales, al ser calentadas se promueve la reacción inversa y se obtienen los reactivos iniciales de nuevo, por ello es utilizada para la desulfuración del gas natural y como último paso en las refinerías de petróleo para extraer azufre de corrientes gaseosas. Al ser tratados con ácidos carboxílicos, cloruros de ácido o anhídridos se obtienen amidas.^{3,7,10}

Las reacciones de mayor importancia son las que se llevan a cabo con los aldehídos y las cetonas, principalmente con el formaldehído que se combina con aminoalcoholes primarios o secundarios en presencia de álcalis para formar carbinolaminas, los aminoalcoholes primarios como la MEA en presencia de aldehídos alifáticos o aromáticos generan bases de Schiff. Las bases de Schiff sometidas a condiciones más severas de reacción pueden ciclarse a moléculas conocidas como oxazolidinas. Cuando se utilizan aminoalcoholes secundarios con aldehídos en presencia de K_3CO_3 se obtienen aminas di-terciarias que al ser destiladas se rompen para formar compuestos α , β insaturados.^{3,4,12,13}

Se ha reportado que la reacción de MEA y formaldehído genera dos productos cíclicos, una triazina y una oxazolidina además de agua, las condiciones de presión, temperatura, concentración además del tiempo de reacción que favorecen a una u otra son inciertos.^{3,4,5,6}

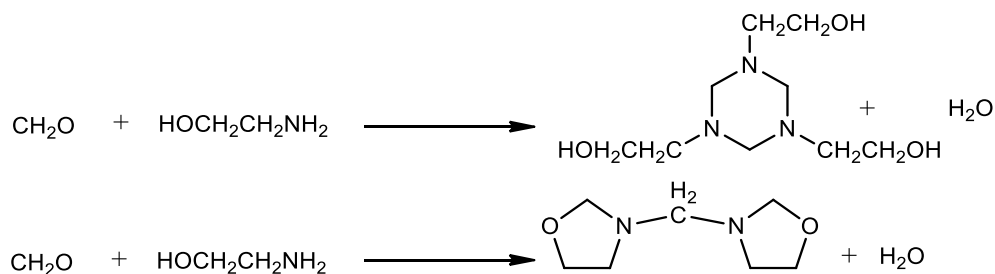


Fig. 12 Productos de reacción entre MEA y formaldehído reportados

1.2.3 Reacción de monoetanolamina y formaldehído

Las reacciones del formaldehído son procesos que deben ser tratados como un tema a parte, a pesar de ser el aldehído de menos peso molecular genera productos que ningún otro miembro de esta familia puede. Para el caso de la reacción de monoetanolamina y formaldehído, moléculas más complejas pueden obtenerse a partir de estos como las triazinas compuestos que se abordan como parte de la química orgánica heterocíclica con aplicaciones en la agricultura como herbicidas, en petroquímica utilizados para remover azufre del crudo, en medicina por la actividad farmacológica que presentan entre otras nuevas aplicaciones que se le han encontrado.^{4,14,15} También se pueden obtener oxazolidinas compuestos igualmente heterocíclicos encontrados como derivados de anticonvulsivos, o como ligandos para catalizadores organometálicos, sus aplicaciones aún son limitadas, un tercer producto posible aunque menos probable es la obtención de la respectiva imina la cual es el más inestable de todos por contener el enlace C=N terminal y cuya existencia solamente podría ser posible por tautomerismo o como intermediario de reacción en la síntesis de los dos anteriores.^{6,16,17}

En base a la revisión bibliográfica se pueden predecir los productos que podrían formarse en la reacción estudiada, estos incluyen a la MEA triazina, bisoxazolidina, oxazolidina e imina, es de vital importancia determinar las condiciones que favorecen a uno u otro producto, se cree que la temperatura es la variable clave que determina el curso de la reacción hacia un producto u otro, aunque la concentración puede tener un efecto importante también.^{3, 4, 5, 6}

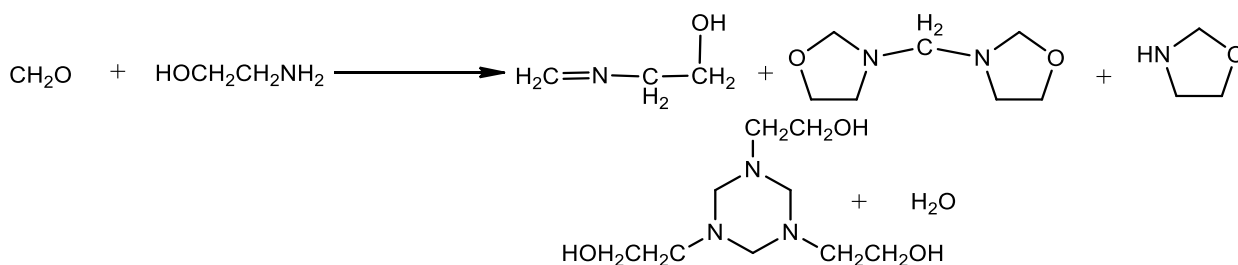


Fig. 13 Reacción de MEA y formaldehído y posibles productos de reacción

1.3 Propiedades de los productos

1.3.1 Triazinas

Las triazinas son compuestos orgánicos heterocíclicos, su estructura se considera análoga a la del benceno, pero con la inclusión de tres átomos de nitrógeno reemplazando tres átomos de carbono dentro del anillo. La nomenclatura de estos compuestos depende de la posición que ocupan los átomos de nitrógeno en el anillo por lo que tenemos tres tipos de triazinas: 1,2,3 triazina, 1,2,4 triazina y 1,3,5 triazina en donde el número indica la posición de los átomos de nitrógeno, a la 1,3,5 triazina también se le conoce como s-triazina.^{18,19,20,21}

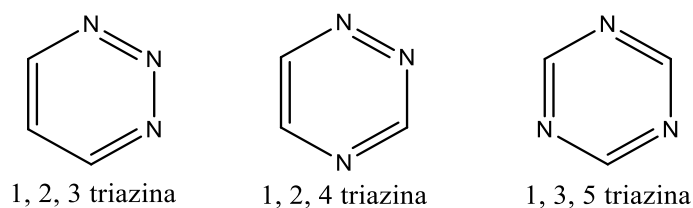


Fig. 14 Tipos de triazinas

Cuando las s-triazinas se encuentran sustituidas los grupos presentes se pueden ubicar de dos formas:^{4, 5}

- Sobre los carbonos del anillo generando 2,4,6-s-triazinas, en donde se mantiene el doble enlace C=N del anillo.
- Sobre el nitrógeno saturando el anillo y dando paso a un análogo del hexano que sigue siendo considerado una triazina, estos derivados saturados se nombran como hexahidro-s-triazinas.

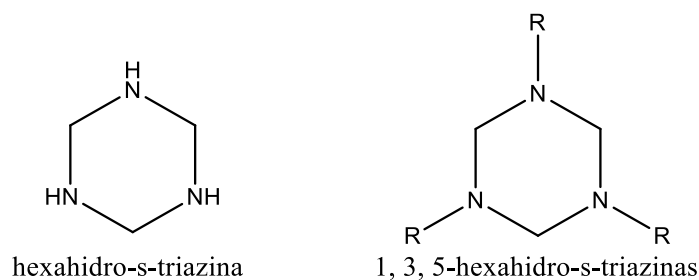


Fig. 15 Hexahidro-s-triazinas

Las hexahidro-s-triazinas se encuentran sustituidas por el mismo grupo en los tres átomos de nitrógeno generalmente así que se nombran como 1, 3, 5 seguido del nombre del grupo sustituyente y por último colocando hexahidro-s-triazina, en mucha de la bibliografía se omite agregar hexahidro puesto que al agregar la numeración 1, 3, 5 en los sustituyentes se entiende que están unidos al nitrógeno y por lo tanto el anillo está saturado.

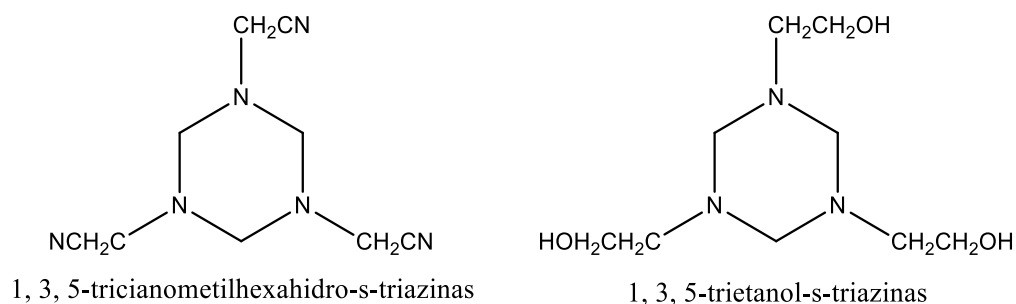


Fig. 16 Nomenclatura hexahidro-s-triazinas

Su estructura y algunas propiedades son conocidas hace poco menos de 200 años, moléculas como la 2,4,6-trihidroxi-s-triazina que fue descubierta por Scheele en 1776, fueron las primeras en ser sintetizadas aunque se consideraron como derivados del ácido cianhídrico, la síntesis a partir de aldehídos y aminas no posee una referencia exacta por que por mucho tiempo fueron consideradas como derivados de las aminas y eran nombradas como triaminas de las cuales se desconocía completamente su estructura.^{2, 5} Uno de los primeros postulados que hace referencia a la formación de esta estructura lo propuso Duden and Scharf en 1895 tratando de explicar el producto de reacción de formaldehído con amoniaco, de manera similar otras estructuras que incluían el anillo de la triazina fueron propuestas para dar explicación a los productos generados por este aldehído con aminas alifáticas y aromáticas como en la reacción con anilina.²

Las s-triazinas son el grupo del que se tiene mayor conocimiento, la química de estas fue reportada por Smolin and Rapoport. Pasaron mucho tiempo desapercibidas y no fue sino hasta 1950 que su estudio fue constante y sostenido al encontrársele propiedades como herbicida, de hecho, el área en la que son más importantes es la agricultura, las cloro-s-triazinas son herbicidas altamente

selectivos en los cultivos. En el presente estos compuestos son motivo de investigación por la actividad biológica que presentan, los derivados de las s-triazinas poseen aplicaciones en medicina, agricultura, como surfactantes, en la extracción de azufre del petróleo y como monómeros para la obtención de polímeros.^{4,14,15,22,23} Algunos compuestos derivados han mostrado actividad como anticonvulsivos, anestésicos, antiartríticos, antimicrobiales, anticancerígenos, antivirales, insecticidas, relajantes musculares, moduladores de estrógeno, diuréticos, antidepresivos, en la determinación de iones metálicos y anti-tuberculosis. Considerando lo anterior se siguen desarrollando métodos para obtener triazinas de manera sustentable.^{24,25,26,27,28,29}

1.3.1.1 Síntesis de s-triazinas y derivados

La obtención de triazina puede llevarse a cabo por medio de diferentes métodos, uno de los más viables utiliza como reactivos al ácido clorhídrico y al ácido cianhídrico en donde se obtienen moderados rendimientos entre 55% y 60%, la reacción se produce como se muestra:⁵

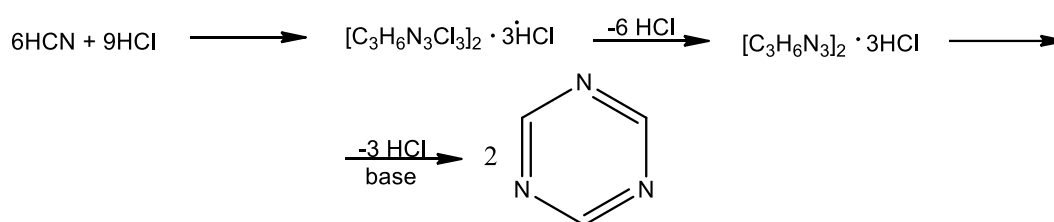


Fig. 17 Síntesis de s-triazinas

Los derivados de s-triazinas sustituidos en el carbono se obtienen por medio de reacciones de sustitución utilizando a la 2, 4, 6-tricloro-s-triazina como reactivo, otras alternativas son la trimerización de nitrilos, el tratamiento de iminoéteres con amoníaco, los cianuros y algunos otras más descritos por Smolin y Rapoport.

La hexahidro-s-triazina solo puede existir como molécula sustituida, cuando esta no posee sustituyentes se ha reportado que solo existe como intermediario en la síntesis de hexamina, los derivados sustituidos son obtenidos a partir de formaldehído con una amina primaria o aromática en cantidades equimolares, las primeras descripciones y métodos de obtención de estas son de mitades de 1890 cuando se identificó el trímero de $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$. Las condiciones que

favorecen esta reacción no se han reportado del todo, sin embargo, en todos los casos se reporta que la reacción se ve favorecida al llevarse en medios alcalinos.^{4, 5} Dentro de las reacciones reportadas de formaldehído con aminas se encuentra la que se lleva a cabo con MEA, en donde el producto es la 1,3,5-trietanolhexahidro-s-triazina.^{2, 4, 5}

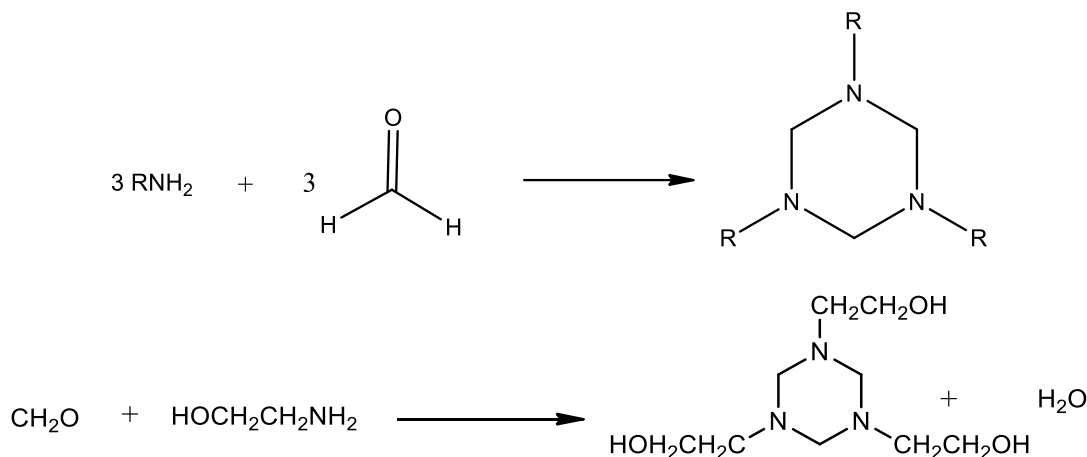


Fig. 18 Síntesis de hexahidro-s-triazinas

1.3.1.2 Propiedades físicas de las hexahidro-s-triazinas

Pocos son los datos de los que se dispone acerca de las s-triazinas, solo se encuentran reportados algunos aspectos sobre la s-triazina, es un sólido cristalino extremadamente volátil con un punto de fusión de 86°C y de ebullición de 114°C a una atmosfera de presión, es un compuesto polar soluble en éter y etanol, la densidad se determinó a 1.38 g/cm³, algunos datos termodinámicos como el calor de fusión, de combustión entre otros más se reportan en la tabla 3. El espectro infrarrojo obtenido y mostrado en la figura 19 fue estudiado por Lancaster y Colthup.⁵

Tabla 3 Propiedades físicas de s-triazina

Propiedades Físicas s-Triazina	
Temperatura de fusión	86 °C
Temperatura de Ebullición	114 °C
Densidad	1.38 g/cm ³
Calor de Combustión	424.4 Kcal/mol
Calor de Fusión	40.2 Kcal/mol
Calor de vaporización	12.15 Kcal/mol
Energía de Resonancia	41.2 Kcal/mol

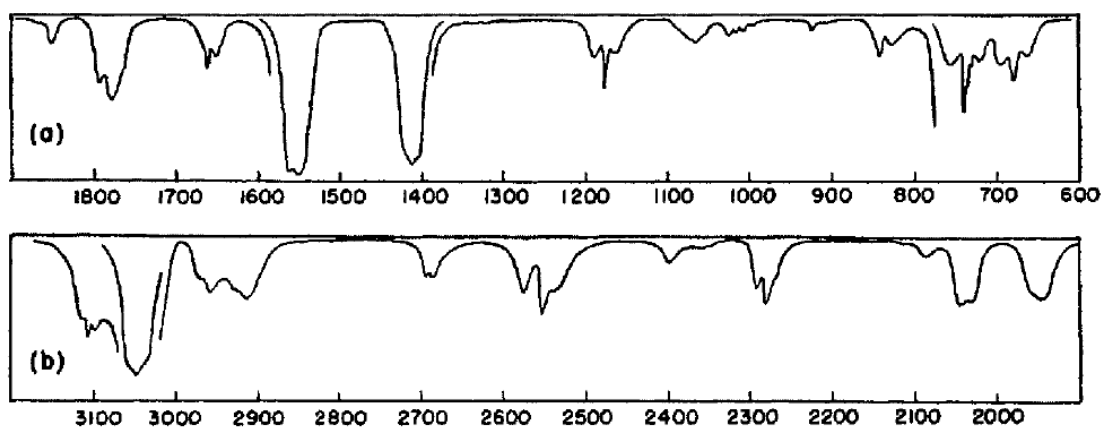


Fig. 19 Espectro infrarrojo s-triazina (gas) a 25°C obtenido utilizando un espectrómetro modelo 21 de Perkin-Elmer

Los derivados de las s-triazinas muestran características similares a la triazina, todas son muy polares y solubles tanto en agua como en alcoholes, pueden obtenerse como sólidos o líquidos, los líquidos tienden a ser incoloros aunque también pueden presentar una leve coloración ámbar, su olor es desagradable similar al de los tioles, se cree que pueden presentar tautomerismo cambiando entre la estructura del anillo y la base de Schiff correspondiente, al ser destilados algunos derivados como la 1,3,5-tri-etanol-s-triazina presentan un arreglo

estructural dando paso a la formación de la oxazolidina, este cambio es reversible.

La MEA triazina es un líquido que puede ser incoloro o presentar una tonalidad amarillenta parecida al ámbar posee un peso molecular de 219.3 g/mol, al igual que todas la triazinas es muy polar, soluble en agua, alcoholes, acetona, etilenglicol e insoluble en disolventes no polares como los hidrocarburos. Otras propiedades como temperatura de fusión, ebullición, presión de vapor se resumen en la tabla 4.

Tabla 4 Propiedades físicas de la MEA triazina

Propiedades físicas de 1,3,5-hidroxi-s-triazina	
Densidad (20 °C)	1.15 g/cm ³
T _b	106 °C
T _f	-24 °C
Presión de vapor(20 °C)	19 mm Hg
Solubilidad	Es soluble en agua, etilenglicol, acetona, y alcoholes de bajo peso molecular; es insoluble en hidrocarburos,

Las hexahidro-s-triazinas no reportan bandas de absorción características en el infrarrojo por lo que no pueden ser identificadas de esta manera, a pesar de ser cíclicas no hay información acerca de una absorción máxima a cierta longitud de onda en el espectro ultravioleta, la espectroscopia de NMR tampoco reporta absorciones características para esta familia de compuestos, la 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina posee valores reportados para la ¹H NMR así como para la ¹³C NMR los cuales se reportan en la tabla 5 y 6.

Tabla 5 Datos de ¹H NMR reportados para 1,3,5-trietanol-s-triazina (D₂O, rt)

	Frecuencia de resonancia (ppm)	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento J (Hz)	Integral	Asignación
	2.69	t	5.7-5.8	0.9	H-2
	3.50	s (br.)	-	0.7	H-3
	3.70	t	5.7-5.8	1.0	H-1

Tabla 6 Datos de ^{13}C NMR reportados para 1,3,5-trietanol-s-triazina (D_2O , rt)

Frecuencia de resonancia (ppm)	Asignación
54	C-2
59	C-1
74	C-3

1.3.1.3 Propiedades químicas de las hexahidro-s-triazinas

Las hexahidro-s-triazinas grupo al que pertenece la 1,3,5 tri-etanol-s-triazina presentan reacciones conocidas que sufren muchas otras especies químicas como la hidrólisis, formación de sales y adición de compuestos, reacción con halógenos, reducción, reacción con disulfuro de carbono y sulfuros.⁵

La hidrólisis de hexahidro-s-triazinas genera la descomposición del anillo en los reactivos iniciales, amina y formaldehído, es llevada a cabo por medios ácidos en agua, pero también puede ocurrir solamente en presencia de agua si se somete a un fuerte calentamiento. La 1,3,5-tri-etanol-s-triazina al ser hidrolizada genera la formación de la amina correspondiente además de 1,3,5 trioxano en lugar del formaldehído. Una reacción de descomposición reversible que presentan algunas triazinas sucede cuando estas son destiladas y transformadas a oxazolidinas, molécula de 5 miembros y abordada en temas subsecuentes.

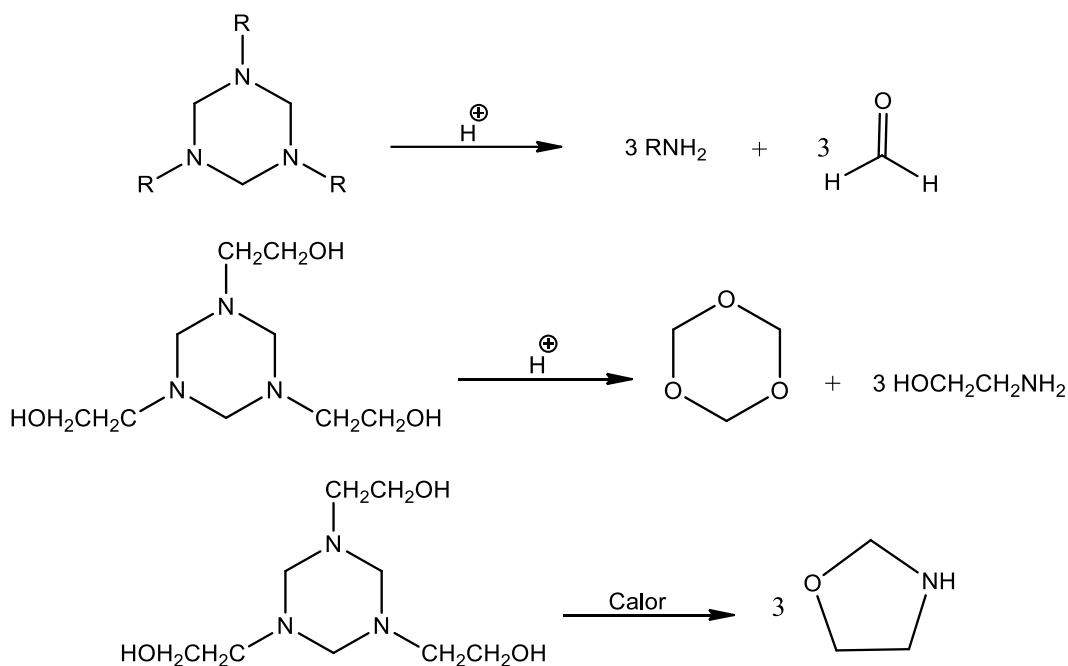


Fig. 20 Hidrólisis de hexahidro-s-triazinas

La formación de sales sucede bajo condiciones anhidras, los yoduros de n-alquilo son los reactivos utilizados principalmente, pero genera sales con todos los haluros dando origen a oxalatos además de otras sales.



Fig. 21 Formación de sales de hexahidro-s-triazinas

Al anillo presenta reacciones de reducción cuando es tratado con ácido clorhídrico en presencia de zinc como catalizador, el resultado que se obtiene es una amina secundaria. Durante la reducción del anillo de seis miembros el ácido promueve la formación de la imina como compuesto intermediario, después la imina se protona llegando así al producto final una amina secundaria como se muestra en la figura 22.

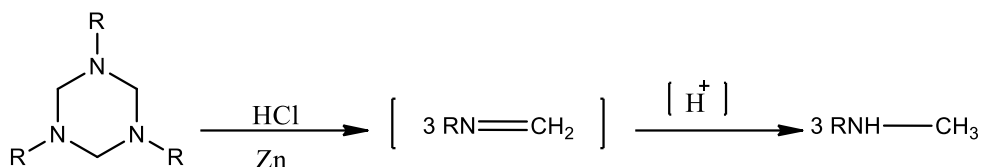


Fig. 22 Reducción de hexahidro-s-triazinas

El comportamiento químico frente a sulfuro de hidrógeno promueve una reacción de adición, la MEA triazina presenta una reacción de sustitución en presencia de H_2S generando una ditiazina, esta reacción es la razón por la cual es utilizada en extracción de azufre del gas natural y en la última etapa del proceso de desulfuración del crudo.

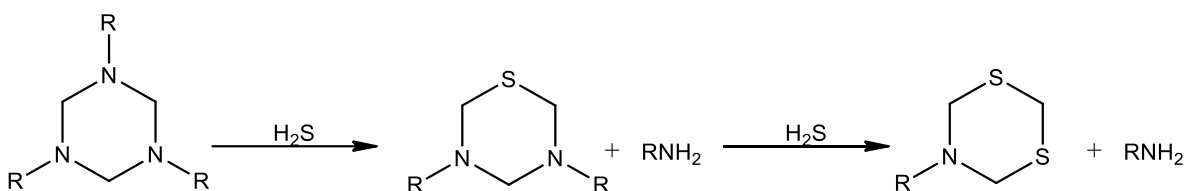


Fig. 23 Reacción de hexahidro-s-triazinas con sulfuro de hidrógeno

1.3.2 Oxazolidinas

Son compuestos heterocíclicos análogos al pentano con un nitrógeno y un oxígeno dentro del anillo de cinco miembros en posición 1,3, la formación de los mismos, así como la determinación de su estructura fue llevada a cabo por Knorr et al., fueron confundidos por mucho tiempo con bases de Schiff (iminas), su identificación es complicada por que comparten muchas propiedades con las bases de Schiff del mismo peso molecular con los mismos sustituyentes.

No se dispone de mucha información acerca de éstas, dentro de los pocos trabajos reportados en la bibliografía se encuentra el realizado por Bergmann en donde hace una revisión de las propiedades de esta familia de compuestos. Una de las razones por las que no han sido investigadas son lo limitado de sus aplicaciones, solo se le han encontrado usos como fungicidas, bactericidas, herbicidas y repelentes de mosquitos.^{10,24} Dentro de la síntesis orgánica han sido utilizadas para la protección de amino alcoholes, se investiga la polimerización

de oxazolidinas sustituidas pues se cree pueden formar polímeros en donde se puede controlar el peso molecular del producto, también se investiga la obtención de polímeros termostables a partir de poliuretanos con oxazolidinas.^{35,36,37}

1.3.2.1 Síntesis de oxazolidinas

La reacción fundamental es la que se muestra a continuación:^{6,30,31}

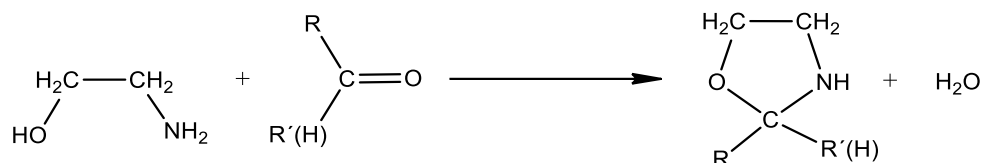


Fig. 24 Reacción de síntesis de oxazolidinas.

Nuevas investigaciones han logrado sintetizar oxazolidinas a partir de iminas utilizando rodio como catalizador.³² Se ha comprobado que las oxazolidinas presentan tautomerismo pasando de la estructura cíclica de 5 miembros a una lineal que corresponde a la de la imina. Uno de los pioneros en el descubrimiento de este comportamiento fue Paukstelis y Lambing quienes reportaron el tautomerismo de la 2-aryl,4,4-dimetil-oxazolidina en CCl₄. Ferenc et al. realizaron un estudio acerca del tautomerismo para cuatro series de oxazolidinas aril-sustituidas en donde determinaron que el tautomerismo sucede en tiempos variables, para un par de compuestos la duración del cambio sucedía en apenas algunos segundos mientras que para otros el tiempo requerido era mayor. También demostró que el cambiar sustituyentes arilo por alquilo no presenta un cambio visible en la estabilidad de la estructura de la oxazolidina, así como en su tautomerización.²³

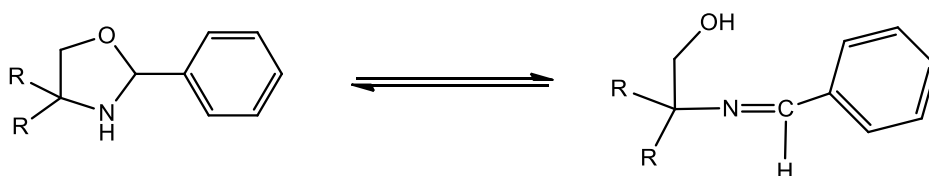


Fig. 25 Tautomerismo de oxazolidinas.

1.3.2.2 Propiedades físicas de las oxazolidinas

Los productos de condensación de aminoalcoholes con compuestos carbonílicos son líquidos o sólidos destilables a bajas presiones, las propiedades físicas de estos no se encuentran reportadas por lo regular, sin embargo, Bergmann proporciona algunos datos generales acerca de esta familia de compuestos.⁶

Los puntos de ebullición de estas son utilizados ocasionalmente como indicadores de su estructura cuando se comparan con los puntos de ebullición de las bases de Schiff correspondientes, estos suelen ser ligeramente más altos. A diferencia de los alcanos y alcoholes cuyos puntos de ebullición aumentan con el aumento de la cadena los puntos de ebullición de las oxazolidinas dependen de los sustituyentes.

Las oxazolidinas son especies con baja polaridad si se comparan con la polaridad de las bases de Schiff equivalentes. En cuanto a sus espectros, el sistema de la oxazolidina no presenta absorción en el espectro ultravioleta, sin embargo, si los aldehídos o aminas utilizados en la síntesis son aromáticos o α , β insaturados presentan un máximo de absorción a 2450 Å. El espectro infrarrojo de estas permite determinar con mayor certeza la presencia del sistema de oxazolidina, principalmente el enlace C-N que presenta una absorción a 3350 cm^{-1} , el sistema O-C-N se caracteriza por presentar una triple banda de absorción entre 1080-1200 cm^{-1} , los rangos entre los que se ubican las tres bandas son: 1149-1185, 1116-1139 y 1080-1114. Desafortunadamente el espectro infrarrojo solamente permite identificar la oxazolidina de forma cualitativa, esta molécula y sus derivados no siguen la ley de Lambert Beer por lo que su cuantificación requiere de métodos más complejos y costosos.

1.3.2.3 Propiedades químicas de las oxazolidinas

Como se ha descrito, las oxazolidinas son especies inestables, por lo que presentan algunas reacciones, la hidrólisis, reducción, y reacción con reactivos de Grignard son algunas de las que se han reportado, nuevas investigaciones demuestran que es posible polimerizar estas moléculas.^{6,34,38}

Hidrólisis

El anillo de las oxazolidinas es propenso a sufrir hidrólisis en presencia de ácidos, las condiciones que favorecen la reacción son pH en el rango de 1-11 a 37°C, también se ha encontrado que las oxazolidinas sustituidas con arilos presentan una mayor resistencia a la hidrólisis y se atribuye al efecto estérico de los sustituyentes, así como al incremento de la basicidad de la molécula. Los productos resultantes de la hidrólisis son el amino alcohol y la cetona o aldehído, también se ha postulado que a partir de la hidrólisis se puede llegar a la imina como intermediario en la reacción.

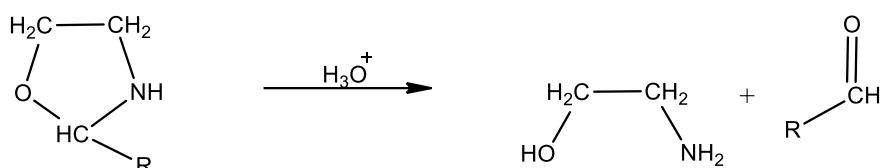


Fig. 26 Hidrólisis de oxazolidinas

Polimerización

Las oxazolidinas son especies con una baja estabilidad del anillo capaces de polimerizar, a pesar de no poseer dobles enlaces, investigaciones como la que llevaron a cabo Nagai et al. sobre la polimerización de metoxicarbonil-1,3-oxazolidin-2-tiona demuestran que la polimerización vía catiónica es posible, además de que afirma que el peso molecular del polímero obtenido puede ser controlable.

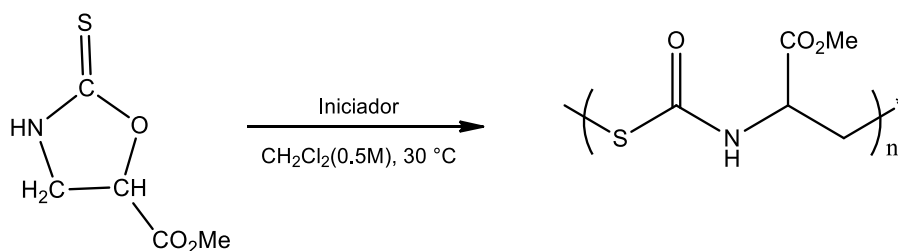


Fig. 27 Polimerización de metoxicarbonil-1,3-oxazolidin-2-tiona.

Los productos obtenidos por condensación de aldehídos con MEA pueden polimerizar, Bergmann menciona que el acetaldehído o pro pionaldehído

producen resinas al ser mezclados con esta. También hace mención de que los productos de MEA y formaldehído son muy viscosos y solubles en agua, estos al ser destilados sufren una reacción, Bergman se refiere a este cambio como una polimerización, lo cierto es que no se obtiene un polímero y la molécula solo da paso a la formación de una más compleja, se cree que el producto formado es la 1,3,5-tri-metanol-s-triazina y el reactivo considerado monómero es la oxazolidina.

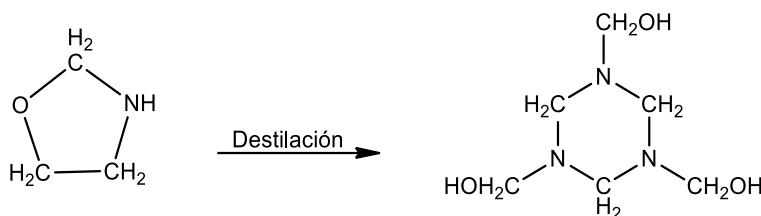


Fig. 28 Destilación de la oxazolidina.

Reducción

Las oxazolidinas solo presentan un par de reacciones de reducción, una de ellas la reacción de condensación inversa para obtener los reactivos iniciales, la otra es la que presentan al ser tratadas con reactivos de Grignard o agentes reductores estos las convierten en el amino alcohol inicial con el aumento de carbonos a la cadena de acuerdo al aldehído utilizado además de que da paso a la formación de N-alquilación de los aminoalcoholes.

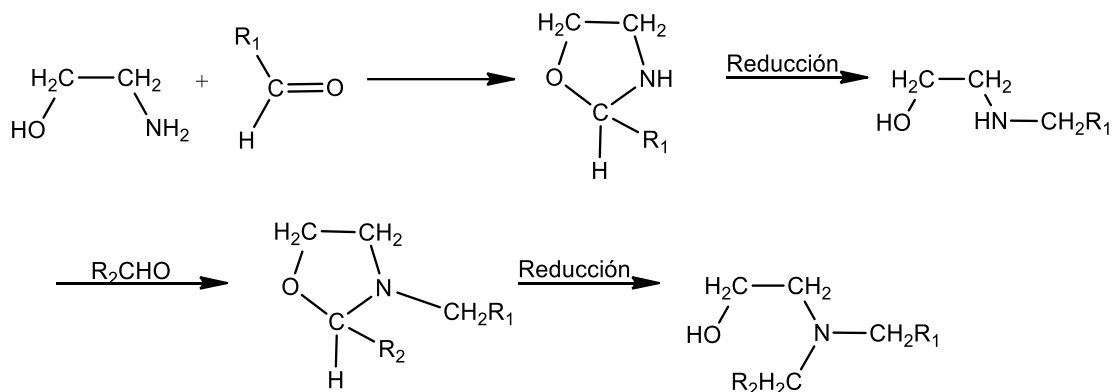


Fig. 29 Reducción de oxazolidinas.

Los agentes que pueden ser utilizados para reducción de oxazolidinas son: sodio en alcohol, amalgamas de aluminio e hidruro de litio y aluminio.

Reacción con reactivos de Grignard

Una reacción análoga a la reducción ocurre cuando las oxazolidinas son tratadas con reactivos de Grignard con la diferencia de que la amina resultante es una amina secundaria, por medio de esta reacción no se puede obtener la amina terciaria como se muestra en el esquema anterior.

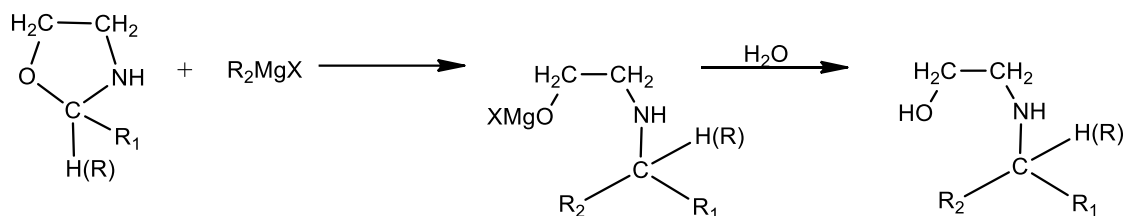
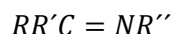


Fig. 30 Reacción de oxazolidinas y reactivos de Grignard.

1.3.3 Iminas (bases de schiff)

Las iminas son compuestos orgánicos derivados del grupo carbonilo, se distinguen por la presencia del doble enlace carbono-nitrógeno, se forman por la reacción de una amina primaria con un aldehído, no se obtienen iminas de aminas secundarias con aldehídos el producto al que se llega es una enamina que posee un doble enlace, pero entre los carbonos α y β .^{17,39,40}

La fórmula general que los representa es la siguiente:



Donde R , R' , R'' pueden ser grupos arilo, alquilo o hidrógenos.

Por nomenclatura las iminas se dividen en dos clases aldiminas y cetiminas esta clasificación está basada en que son análogos estructurales de las cetonas y aldehídos correspondientes. Las aldiminas son iminas análogas de los aldehídos con fórmula general $RR'CH=N-R''$ donde R es un grupo alquilo o arilo y R' es un hidrógeno, mientras que la cetiminas son iminas análogas a las cetonas en donde R y R' son grupos alquilo o arilo en ambos casos R'' es un alquilo o un arilo.

Las iminas han adquirido importancia recientemente en algunas áreas de investigación como: síntesis orgánica, bioprocesos y química farmacéutica, han sido utilizadas para la síntesis de polímeros en el área de materiales con resultados prometedores, dentro de la síntesis orgánica se le han encontrado 4 tipos de reacciones que sufren las iminas con aplicaciones importantes las cuales son:^{39,41}

- Adición
- Hetero Reacción de Diels y Alder
- Síntesis de complejos metálicos quirales
- Reacción de Staudinger

1.3.3.1 Síntesis de iminas

La preparación de iminas se lleva a cabo normalmente por medio de la condensación de aldehídos y cetonas con aminas, esta reacción fue descubierta por Hugo Schiff por lo que también es común que a estos compuestos se les nombre normalmente como bases de Schiff en parte por su carácter básico, y otra parte por su descubridor, un nombre menos común pero igualmente utilizado es azometinas. La reacción es catalizada por ácidos en bajas concentraciones con un pH cercano a 4.5, llevada a reflujo con la eliminación del agua generada, en algunos casos se hace necesario la utilización de un azeótropo en la mezcla. Las aminas alifáticas reaccionan más rápido que las aminas aromáticas y a condiciones menos severas, mientras que las aminas alifáticas requieren de bajas temperaturas y catálisis ácida, las aminas aromáticas requieren además del ácido temperaturas elevadas y largos periodos a reflujo.

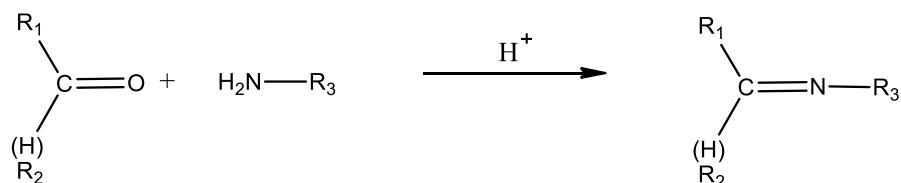


Fig. 31 Síntesis de iminas

Cuando los aldehídos son alifáticos el proceso se convierte en una reacción competitiva en donde además de la generación de la imina también se produce al mismo tiempo otra especie conocida como aldol. Si el medio de reacción es un solvente orgánico la formación de la imina es inevitable, cuando es acuoso se puede hidrolizar el aldehído y llegar al alcohol.^{39,42,43}

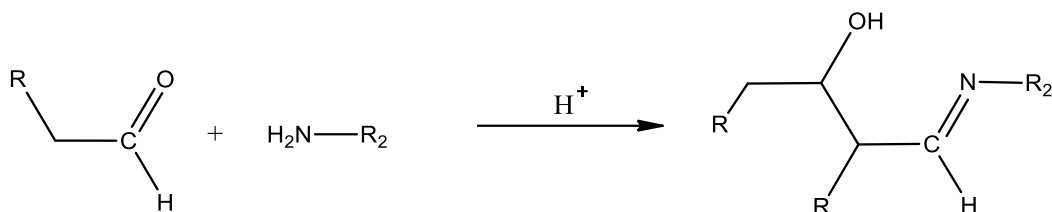


Fig. 32 Hidrólisis de la carbinolamina

Se desconoce si la reacción de formaldehído con aminas alifáticas es capaz de generar iminas, en presencia de amoniaco genera hexamina, con aminas aromáticas produce triazinas y con aminas alifáticas no hay resultados reportados, pero posiblemente genera carbinolaminas como el resto de los aldehídos de bajo peso molecular. Además de la reacción de aldehídos con aminas, las iminas también pueden generarse a partir de nitrilos con compuestos organometálicos, deshidrogenación de aminas, reacción de fenoles con nitrilos, reducción de compuestos C-N entre otras más, todos abordados a profundidad por Layer pero que no se reportan aquí por su baja relevancia dentro del trabajo.

1.3.3.2 Propiedades físicas de las iminas

Se conoce que algunas iminas son líquidos cristalinos, también se ha encontrado que unas cuantas de ellas presentan fototropía y termotropía, principalmente las N-saliciliden-anilinas. El espectro ultravioleta de estas depende mucho de los sustituyentes así que no se ha generalizado nada, en cuanto al espectro IR de un número de iminas ya ha sido determinado, una cantidad considerable de N-alquilideno-alquilaminas presentan una banda en 1670 cm^{-1} correspondiente al doble enlace C=N, Cantarel encontró que las iminas tienen una banda de absorción característica en el espectro IR ubicada en la región que comprende de 1650 a 1670 cm^{-1} .

El espectro infrarrojo de las iminas absorbe a diferentes frecuencias de onda, el enlace N-H presenta una absorción a $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ de intensidad variable, una banda de absorción a $3400-3095$ con una intensidad media ha sido asociada con la presencia de una imina.

1.3.3.3 Propiedades químicas de las iminas

Las iminas experimentan varias reacciones con aplicaciones importantes entre las que se encuentran las reacciones de adición, la reacción de Staudinger, síntesis de complejos metálicos quirales, oxidación y la reacción hetero Diels y Alder. Dentro de las reacciones de adición se encuentran la adición de aminas primarias, hidrogenación catalítica de la imina e hidrólisis.⁴⁴

Dado que la formación de iminas se lleva principalmente a partir de compuestos carbonílicos, la hidrólisis es capaz de obtener los compuestos iniciales como reacción inversa a la condensación que es como se obtienen estas.

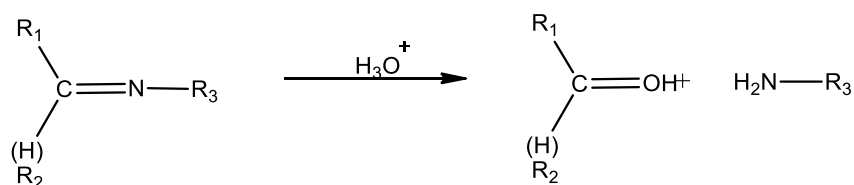


Fig. 33 Hidrólisis de iminas

La reducción de iminas a aminas mediante la hidrogenación puede llevarse por medio de hidrogenación catalítica, así como por agentes químicos reductores. Los productos generados por la hidrogenación son aminas secundarias, los catalizadores utilizados para esta reacción son platino y níquel mientras que los agentes químicos reductores que pueden hidrogenar las iminas son sodio en reflujo con alcohol, hidruro de litio y aluminio, magnesio en solución con metanol, zinc en ácido acético, amalgamas de sodio o boro hidruro de sodio.

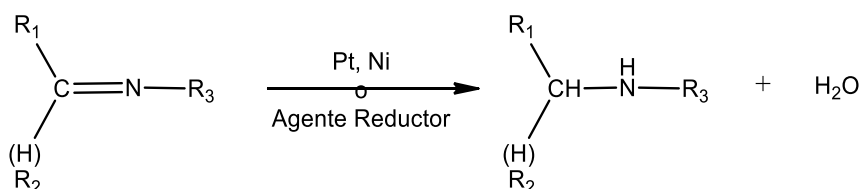


Fig. 34 Reducción de iminas

La adición de aminas primarias a iminas es una reacción en donde lo que ocurre es un alargamiento de la cadena, la amina que forma la imina es desplazada por otra a altas temperaturas, fue utilizada inicialmente por Reddelien para obtener iminas.

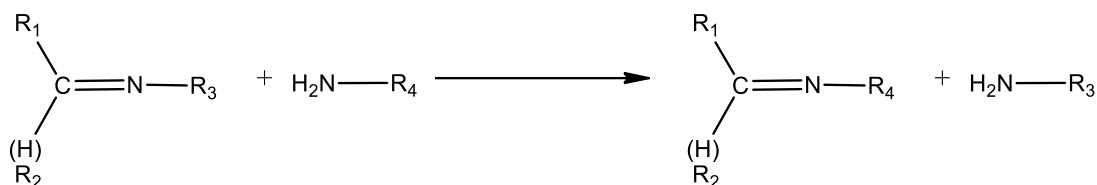


Fig. 35 Adición de aminas a iminas

1.4 Termoquímica

Es un área de la termodinámica encargada del estudio de los cambios de energía calorífica en las reacciones químicas, en donde se mide la cantidad de calor que se debe suministrar o remover para pasar de un estado A (reactivos) a un estado B (productos). El uso de las leyes termodinámicas como la primera que establece la conservación de la energía de un sistema permite encontrar las relaciones entre el calor y trabajo además de cuantificar los cambios de energía en un sistema. La segunda ley permite a la termoquímica conocer los límites de conversión de las reacciones químicas, así como también en un principio determinar si una reacción química es capaz de llevarse a cabo, también establece los conceptos de reacción reversible y reacción irreversible.⁴⁵

Todos los cambios de energía de las reacciones químicas son funciones de estado, así que dependen de variables modificables como en este caso la temperatura. Los valores como el calor de reacción, entalpía o entropía dependen de la temperatura a la que se lleva a cabo esta, por lo que el valor que se obtiene a una temperatura de 20°C no es el mismo que para 30°C, como no es viable hacer experimentos para determinar estos valores experimentales para cada grado de temperatura la termoquímica permite hacer el cálculo teórico de estos valores a partir de datos termodinámicos conocidos.⁴⁶

La entalpía de la reacción y la K_{eq} son los dos valores más importantes que nos permite estimar la termoquímica, ambos son dependientes de la temperatura del sistema, el primero nos indica la cantidad de calor que se adiciona o genera en el sistema, mientras que el segundo es un parámetro que inicialmente nos permite conocer la posibilidad de que una reacción se lleve a cabo, así como el cálculo de la conversión máxima cuando se alcanza el equilibrio.

1.4.1 Entalpía de reacción

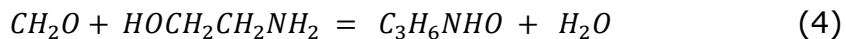
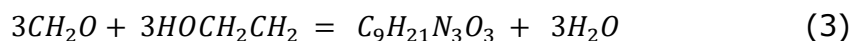
Es la energía que se suministra o retira al sistema para que una reacción química se lleve a cabo, se calcula mediante el uso de la ecuación termoquímica, en donde se restan las entalpías de formación de los productos a la entalpía de formación de los reactivos. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

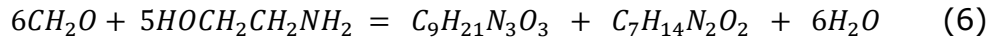
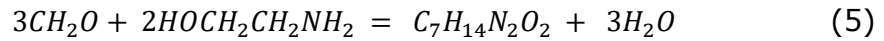
$$\Delta H_{R.Q.298K}^{\circ} = \sum \Delta H_{Productos}^{\circ F} - \sum \Delta H_{Reactivos}^{\circ F} \quad (1)$$

Cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura diferente a la de referencia (298 K) la entalpía se calcula mediante la siguiente ecuación. Si la diferencia entre la temperatura de referencia y la de la reacción es mayor a 100°C se utiliza una ecuación que tome en cuenta el cambio del C_p , no se utiliza aquí una ecuación más compleja puesto que las temperaturas utilizadas no distan mucho de la de referencia.

$$\Delta H_{R.Q.T_2}^{\circ} = \Delta H_{R.Q.298K}^{\circ} + \Delta C_p(T_2 - 298) \quad (2)$$

Las reacciones de aldehídos con aminas son generalmente exotérmicas, la cantidad de calor liberado puede ser calculado a partir de las ecuaciones antes mencionadas, para poder hacer el cálculo son necesarios los datos termodinámicos como las capacidades caloríficas de cada especie, así como las entalpías de formación de los mismos, además de la ecuación química balanceada. Para la reacción de MEA con formaldehído hay al menos 4 posibilidades, la formación de solamente oxazolidina, solo de triazina, de una imina o una mezcla de estas.





Se puede estimar el calor de reacción para cada ecuación termoquímica aquí mostrada, obteniendo cuatro valores todos ellos teóricamente ciertos pero que en la realidad solo uno de ellos será el que describa el comportamiento real, para determinar con mayor certeza cuál será el producto único o mayoritario se calcula la K_{eq} para cada ecuación, no es posible hacerlo para todos ellos debido a que no se dispone información termodinámica reportada.

1.4.2 K equilibrio

La constante de equilibrio es un indicador de la factibilidad de una reacción química, el valor de esta se obtiene cuando una reacción llega al equilibrio, se define como:



$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (8)$$

Puede ser calculada a partir de las entalpías de reacción, a condiciones estándar en reacciones en fase líquida solo depende de la entalpía de la reacción y temperatura, cuando una reacción se lleva a cabo a una temperatura diferente de la estándar la estimación de K_{eq} toma en cuenta el efecto de la temperatura en variables como el C_p , las entalpías de reacción y demás parámetros dependientes de esta, por lo que la ecuación necesaria para estimar el valor se vuelve más compleja.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H_0^\circ}{RT_0}\right) \quad (9)$$

$$K = K_0 K_1 K_2 \quad (10)$$

$$K_0 = \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) \quad (11)$$

$$K_1 = \exp\left[\frac{-\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (12)$$

$$K_2 = \exp \left\{ \Delta A \left[\ln \tau - \left(\frac{\tau-1}{\tau} \right) \right] + \frac{1}{2} \Delta B T_0 \frac{(\tau-1)^2}{\tau} + \frac{1}{6} \Delta C T_0^2 \frac{(\tau-1)^2(\tau+2)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta D}{T_0^2} \frac{(\tau-1)^2}{\tau^2} \right\} \quad (13)$$

La estimación de este valor es importante en el desarrollo de experimentos, permite estimar valores de conversión, cantidad de calor de reacción, a partir de estos los flujos para el enfriamiento.

1.5 Cinética de la reacción

Se encarga del estudio de la velocidad con que ocurren las reacciones y como esta es afectada por variables como temperatura, presión y concentración hasta llegar al equilibrio. En comparación con la termoquímica que solo toma en cuenta los estados inicial y final de las reacciones en donde se considera que la temperatura y presión se mantienen constantes todo el tiempo, la cinética química toma muy en cuenta que es lo que sucede entre el estado inicial y el estado final con respecto al tiempo.^{47,48}

1.5.1 Mecanismo de reacción

Una reacción química como se describió antes, es un proceso que incluye a una o más especies, pero este proceso no se lleva a cabo en una sola etapa si no que es el resultado de una serie de etapas o pasos que ocurren antes de llegar a los productos. A todas esas etapas se les llama reacciones elementales o semirreacciones y el conjunto de todas las reacciones elementales de una reacción química es lo que llamamos mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción es una descripción secuencial de las etapas por las que pasan las moléculas involucradas durante la reacción, se utiliza para dar explicación a las leyes de velocidad observadas. El mecanismo de reacción de formaldehído con aminas inicia con la formación de la carbinolamina, esta se encuentra en equilibrio con la imina correspondiente, ambos compuestos son muy inestables así que se consideran como reacciones elementales o semirreacciones en particular para el formaldehído.²

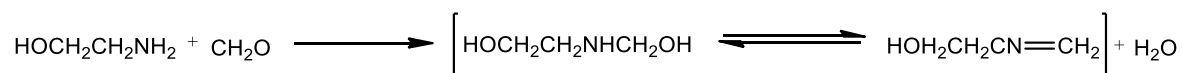


Fig. 36 Formación de la carbinolamina

Como esta reacción es capaz de generar más de un producto, el efecto de los disolventes, así como la catálisis implican que después del primer paso el mecanismo sigue diferentes rutas, el mecanismo propuesto para la 1,3,5 tri-etanol-s-triazina y para la bisoxazolidina en la literatura indican que las reacciones de adición se siguen produciendo hasta obtener una molécula precursora del ciclo, en este mecanismo no se considera la formación de la imina.³

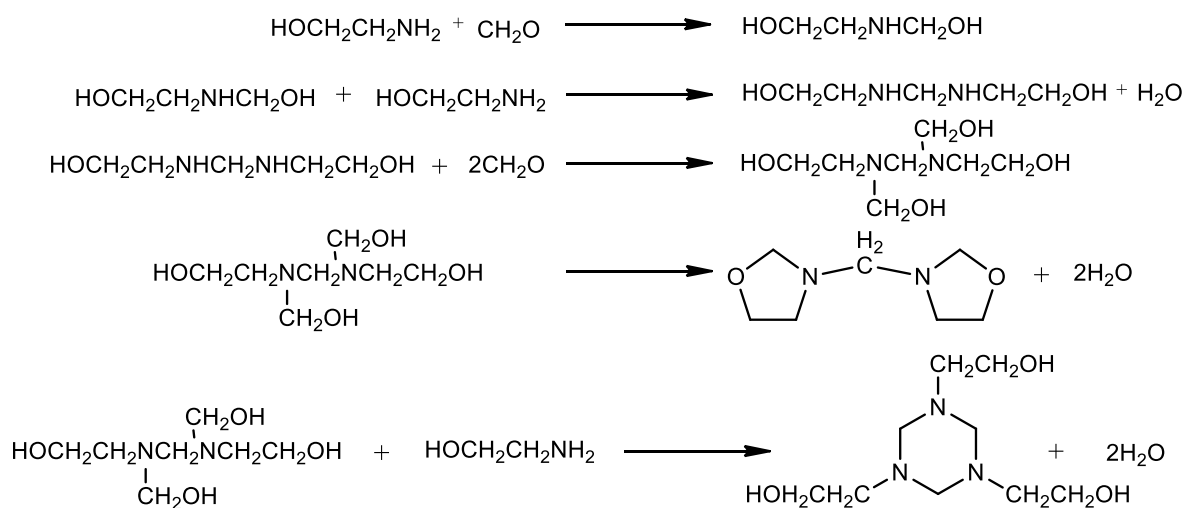


Fig. 37 Mecanismo de reacción por adición

Una segunda propuesta para el mecanismo surge si se considera la formación de la imina, Brown muestra el efecto que tiene la concentración en la reacción de anilina con formaldehído, en ella propone la formación de la imina y a partir de esta establece que cuando la reacción es equimolar se obtiene la hidroxis-triazina, no obstante, cuando esta misma reacción se realiza en proporciones 2 a 1 con exceso de anilina se obtienen diaminas. Si el medio de reacción está catalizado por un ácido se produce un polímero en condiciones equimolares.

Para el formaldehído y la MEA la formación de la imina puede ser el paso determinante en la formación de uno u otro producto, los factores como concentración o temperatura favorecerán un mecanismo u otro, en base a esta propuesta se explicaría la formación de todos los posibles productos de esta reacción, el primero de ellos la ciclo-trimerización de 3 moléculas de imina para obtener la 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina algo similar a lo que ocurre con los

nitrilos para obtener triazinas, la posibilidad de que dos moléculas de imina reaccionen con una de formaldehído cuando este se encuentra en exceso y genere la bisoxazolidina, o que una molécula de imina en condiciones adecuadas genere oxazolidinas. El desarrollo de estos mecanismos es importante para dar una explicación a las leyes de velocidad, puesto que al igual que la reacción de anilina con formaldehído la reacción de monoetanolamina con este se ve afectada por la estequiometría de la reacción, así como por la temperatura.⁴⁹

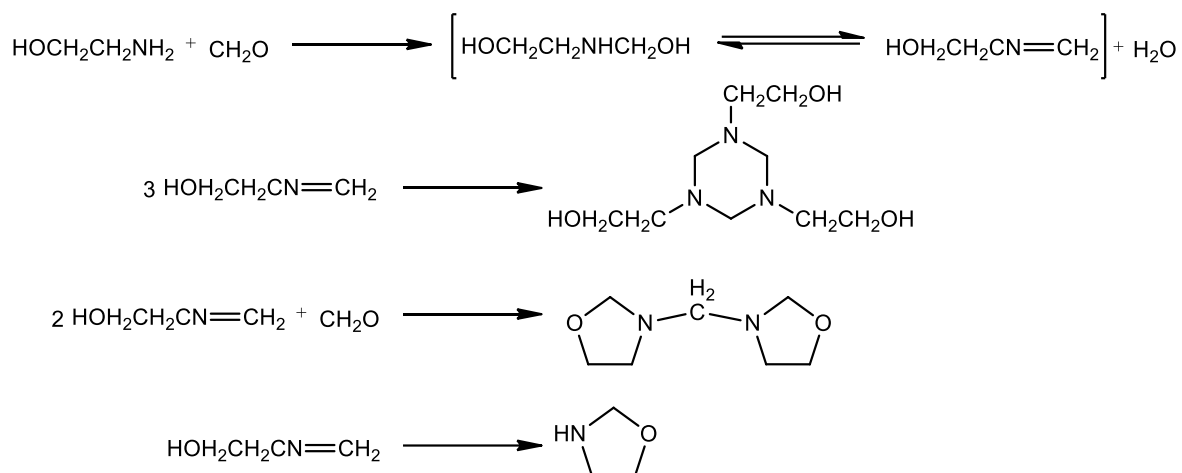


Fig. 38 Mecanismo de reacción por adición de una segunda amina a la imina

CÁPITULO II

MÉTODOS Y TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN

El estudio se llevó a cabo en el laboratorio de Investigación en Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UAEM, unidad el Cerrillo y la identificación de los productos en el CCIQS UAEM-UNAM. Con el propósito de elucidar los productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído se utilizaron dos tipos de técnicas, las primeras para medir las propiedades de calidad del producto según términos industriales, tales como la determinación de índice de refracción, número de amina, pH, densidad y viscosidad. Mientras que para determinar la estructura del producto resultante se hizo necesaria la utilización de técnicas como espectroscopía IR y RMN de hidrógeno y de carbono. Así mismo se describe el método empleado para llevar a cabo la reacción de MEA y formaldehído. La elección de las técnicas para identificación de la estructura del producto utilizadas se llevó a cabo mediante criterios basados en la búsqueda de grupos funcionales para IR, y la interacción C-C y C-H para resonancia.

2.1 Método para la obtención de productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído

Este método describe el procedimiento para llevar a cabo la reacción de MEA y formaldehído para la obtención de los productos de reacción a 20, 30 y 40 °C.

MEA y HCHO son adicionados a un reactor semi-batch lentamente cuidando que la temperatura no varíe en $\pm 1^\circ\text{C}$, la reacción se lleva a cabo por un periodo de una hora con agitación.

Precauciones

Utilizar equipo de seguridad (bata, lentes, cubrebocas) en el manejo de los reactivos, especialmente el formaldehído cuyos vapores son irritables a ojos y nariz.

Llevar la reacción a cabo en campana o en un lugar con suficiente ventilación cuando el equipo utilizado para llevar a cabo la reacción sea abierto.

Cuando se adicionan los reactivos se debe tener mucho cuidado, una brusca adición en un equipo cerrado generara un aumento en la presión del sistema esto por la volatilidad que presenta el formaldehído producto de cambios bruscos de temperatura debido a que la reacción es exotérmica. En un sistema abierto la adición brusca de los reactivos generara pérdida formaldehído emitido al ambiente como gas.

Reactivos:

- Formaldehído (Fermont, pureza 37.5 %, lote 122253)
- Monoetanolamina (J. T. Baker, pureza 99.9 %, lote M07C60)

Equipo:

- Reactor semibatch vidriado
- Bomba peristáltica (Watson Marlow 114DV, capacidad 190 mL)
- 2 parrillas de Calentamiento con agitación
- 4 mangueras de látex de 50 cm
- 2 pipetas graduadas de 5 mL
- 2 termómetros (preferentemente 1 digital)
- Tubos de ensayo (1)
- Agitador magnético
- Cronómetro
- 2 vasos de precipitado 50mL

Procedimiento

- Los productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído se obtuvieron mediante la utilización del equipo que se muestra en la figura 39, el cual se compone de un reactor semibatch vidriado equipado con una chaqueta de enfriamiento, una bomba peristáltica, un recipiente con agua montado sobre una parrilla de calentamiento, además de un sistema de mangueras que conectan al reactor con el agua de enfriamiento.

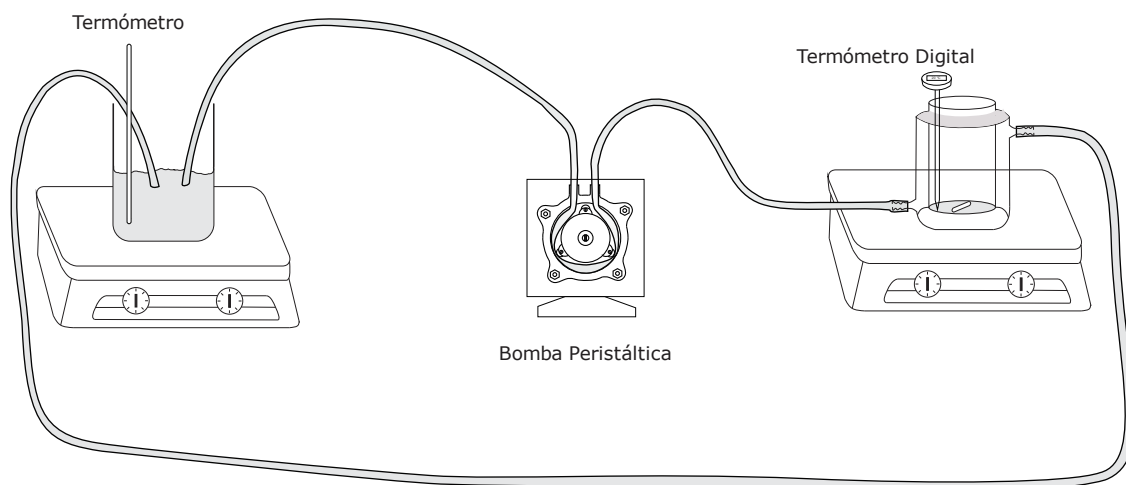


Fig. 39 Montaje del equipo para reacción de MEA y formaldehído.

- Para el montaje del equipo de la figura 39 inicialmente realizamos el armado de la bomba, para ello fueron ensamblados los rotores colocando tubo flexible (en este caso mangueras) dentro de los rodillos como se muestra en la figura 40, después estos fueron conectados con el cuerpo de la bomba utilizando espárragos y mariposas para asegurarlos, la bomba fue montada perfectamente como se observa en la figura 41.



Fig. 40 Bomba peristáltica

- Con la bomba lista el sistema de enfriamiento fue instalado, utilizando mangueras se realizaron las siguientes conexiones: la entrada de la bomba fue conectada con el tanque de agua de enfriamiento, la salida de la bomba con la entrada a la chaqueta del reactor, finalmente la salida de la chaqueta del reactor con el tanque de agua.
- Una vez que ensamblamos el equipo el siguiente paso consistió en el ajuste de la temperatura del reactor (20, 30 o 40 °C) para ello hicimos circular agua por la chaqueta, cuya temperatura fue 4°C más baja que la de la reacción (16, 26, 36°C).
- Después de ajustar las condiciones de reacción la adición de los reactivos se llevó a cabo, para lo cual fueron agregados entre 10 y 12 mL de MEA en un vaso de precipitado y de 10 a 12mL de formaldehído en otro.
- Para la obtención de productos con una proporción 1:1 en mol adicionamos 0.1 mol de formaldehído y 0.1 mol de MEA, mientras que para los experimentos con proporción 3:2 agregamos 0.075 mol de formaldehído y 0.05 mol de MEA.
- La adición de los reactivos se realizó de manera simultánea mediante el uso de pipetas, la velocidad de alimentación fue gota a gota, a partir del

primer mililitro de reacción obtuvimos el registro y control de la temperatura en el reactor.

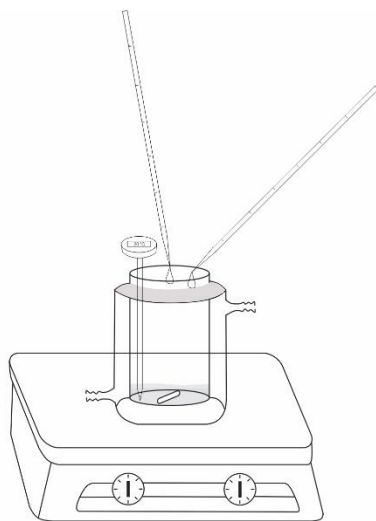


Fig.41 Adición de los reactivos

- Cuando la adición de los reactivos termino, el reactor se mantuvo a temperatura y agitación constante por un periodo de una hora.
- Después de haber concluido el tiempo de reacción se tomaron muestras de los productos en un tubo de ensayo, sustrajimos 10 mL de muestra para los experimentos con relación 1:1, mientras que para los experimentos de proporción 3:2 8 mL, para su posterior análisis.

2.2 Métodos para determinación de propiedades de calidad del producto

La determinación de las propiedades de calidad son parámetros que en la industria definen si un producto es apto o no para comercializarse, estas propiedades con cualidades fisicoquímicas tales como el número de amina, la densidad, el pH, índice de refracción, y viscosidad. Algunas de estas propiedades son indicadores claros de la formación de un producto u otro y en muchas reacciones son utilizados para medir el avance de reacción, los parámetros que se determinaron y las técnicas utilizadas se describen a continuación.

2.2.1 Método para la determinación de amina libre y número de amina en aminoalcoholes

Este método fue utilizado para determinar la amina sin reaccionar y el número de amina de alcanolaminas por medio de la titulación.

Una solución de surfactante fue titulada potencio-métricamente con HCl para determinar el porcentaje en peso de amina libre y número de amina. Determinamos el punto final visualmente mediante el vire del indicador.

Precauciones de Seguridad

1. Durante la transferencia de material fue utilizado equipo de seguridad para evitar lesiones debidas a derrames.
2. La MSDS se revisó para cada material antes de manipularlo.

Reactivos:

- Indicador azul de bromofenol
- Isopropanol (Fermont, pureza 99.9 %, lote 138331)
- Ácido clorhídrico

Equipo

- Bureta
- Soporte universal
- Matraz Erlenmeyer
- Parrilla de agitación
- Agitador magnético

Procedimiento para determinar el número total de amina

- Para la determinación del número de amina primero se prepararon soluciones 0.5 N de ácido clorhídrico y 80-20 % isopropanol-agua.

- Con las soluciones preparadas se colocaron 3.5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, en este caso con la densidad de la muestra determinamos el volumen equivalente.
- Posteriormente fueron agregados 110 mL de la solución isopropanol-agua 80/20 y de 4 a 6 gotas del indicador azul de bromo fenol.
- Utilizando la solución 0.5 N de HCl se tituló la muestra hasta que se observó el vire (de azul-violeta a amarillo).
- Al final de la titulación registramos el volumen consumido de HCl hasta el cambio de color.



Fig. 42 Equipo de titulación montado.

Cálculos:

$$\% \text{ Amina Libre (as DEA)} = \frac{N \times \text{mL} \times \text{MW}}{\text{Peso de muestra (g)} \times 10} \quad (14)$$

$$\text{Número de amina} = \frac{N \times \text{mL} \times 56.1}{\text{Peso de la muestra (g)}} \quad (15)$$

N=Normalidad de la solución titulante (0.5 N)

Dietanolamina MW = 105.1

Monoetanolamina MW = 61.08

2.2.2 Determinación del pH por potenciometría directa

El pH fue medido por medio de potenciometría como parte de la caracterización de las propiedades de calidad del producto.

El pH de una solución es determinado mediante el uso de un electrodo sensible a los protones de la solución con la que se encuentra en contacto mediante la comparación de un electrodo de referencia que es calibrado utilizando soluciones buffer patrón.

Reactivos:

10 mL de muestra

Soluciones buffer patrón

Equipo:

1 vaso de precipitado 50 mL

Potenciómetro (Conductronic, pH20)

Procedimiento:

- Para la determinación del pH primeramente se procedió a conectar el potenciómetro y el electrodo fue liberado.
- Enseguida calibramos el equipo mediante el uso de una solución buffer patrón.

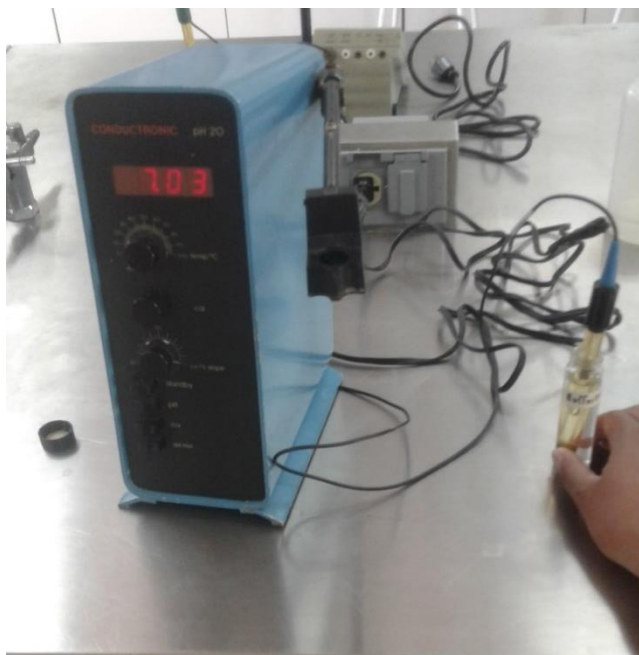


Fig. 43 Calibración del potenciómetro

- Una vez calibrado, se midió el pH de la solución problema.



Fig. 44 Determinación de pH por potenciometría.

- Cuando el equipo se estabilizo el valor obtenido fue registrado, se limpió el equipo y repetimos la medición dos veces más.

2.2.3 Determinación de la densidad: método del picnómetro

Determinar la densidad de la mezcla de productos de reacción de MEA y formaldehído haciendo uso del picnómetro.

La densidad de una muestra líquida es determinada utilizando un instrumento de volumen conocido y estandarizado en este caso el picnómetro.

Material

- Un frasco conteniendo 70 mL de producto de reacción.
- Pipeta graduada 5 mL
- Picnómetro pirex 50 mL
- Balanza analítica Velab modelo VE-204 capacidad máxima 220 g
- Un vaso de precipitados de 100 mL o mayor
- Termómetro 10-100 °C

Procedimiento

1. La determinación de la densidad del producto se realizó anotando el valor del volumen del picnómetro utilizado cuya capacidad se encuentra registrada en la pared del frasco, en este caso utilizamos uno de 50 mL.

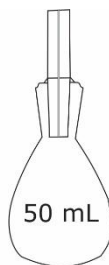


Fig. 45 Picnómetro

2. Después de registrar el valor del volumen realizamos la calibración de la balanza.
3. Con la balanza lista medimos la masa del picnómetro vacío, para ello se verifico que este se encontrara completamente limpio y seco (figura 44).

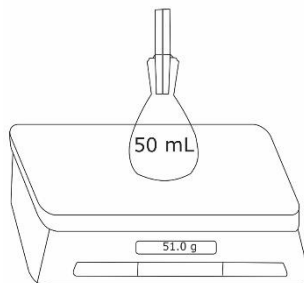


Fig. 46 Determinación de peso de picnómetro

4. El siguiente paso consistió en determinar la masa tanto de la muestra como del agua, inicialmente determinamos la masa del agua, para ello llenamos el picnómetro con agua y le colocamos el tapón. Al colocarlo, parte del líquido se derramo así que fue secado perfectamente tanto el cuerpo como el tapón del picnómetro, esto se realizó con el fin de evitar un error en la medición.
5. Después el picnómetro lleno de agua se colocó en la balanza analítica para determinar y registrar el peso.

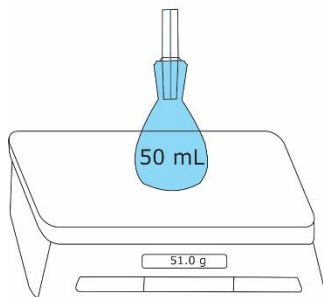


Fig. 47 Determinación de peso de agua

6. Al término de la primera determinación se retiró el tapón del picnómetro y sin vaciarlo fue llenado de nuevo. El tapón se volvió a colocar, al igual que antes hubo derrame de líquido y lo secamos, entonces medimos nuevamente la masa y registramos el nuevo valor obtenido, después el procedimiento se repitió una tercera vez para generar tres valores.
7. Una vez obtenidos los valores de la masa de agua procedimos a medir la masa de la muestra, por lo que repetimos el procedimiento realizado para la masa de agua hasta que se obtuvieron 3 valores.

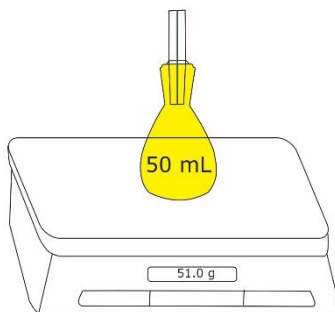


Fig. 48 Determinación de peso de muestra

8. Con las masas tanto de la muestra como del agua registradas medimos la temperatura de ambos líquidos.

$V_{pic} =$
Densidad

Medición	Masa de muestra (g)	Masa de Agua	ρ (g/mL)
1			
2			
3			

Cálculos:

$$\rho = \frac{m_{pic. muestra} - m_{pic. vacío}}{m_{pic. agua} - m_{pic. vacío}} \quad (16)$$

2.2.4 Método para la determinación del índice de refracción

Determinar el índice de refracción de los productos de reacción de MEA y formaldehído con el refractómetro de ABBE.

El índice de refracción es una importante constante óptica en las sustancias, esta puede ser utilizada para determinar el comportamiento óptico, pureza o concentración, el equipo utilizado es el refractómetro de ABBE utilizado para medir índices de refracción de líquidos que sean transparentes o translucidos y sólidos siendo el uso más frecuente con líquidos transparentes.

Equipo y reactivos

- Refractómetro de Abbe 5 (Bellingham & Stanley Ltd.)
- Agua destilada
- 1 mL de muestra de reacción de MEA y formaldehído

Procedimiento:

- Para la determinación del índice de refracción primero conectamos el equipo, antes de realizar cualquier medición se realizó una comprobación de la escala.

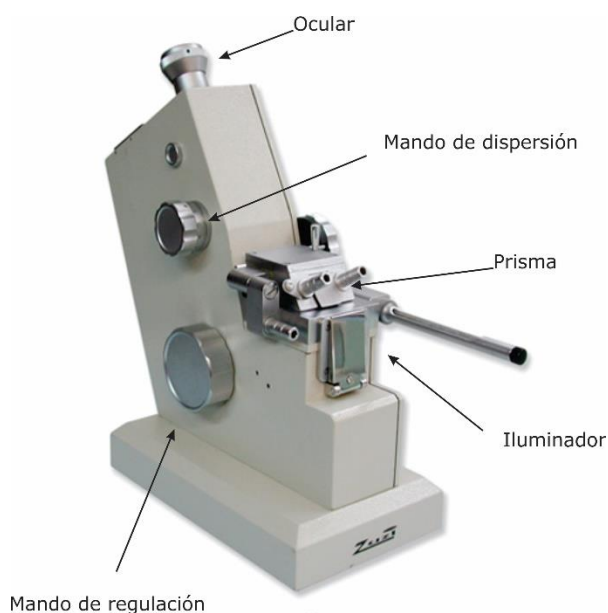


Fig. 49 Refractómetro de ABBE

- Para ello fue colocada una gota de agua destilada en la superficie del prisma principal.
- Giramos el mando de medición hasta localizar la línea de demarcación de brillo y oscuridad en el campo de visión.
- Con el mando de dispersión se definió perfectamente la línea de demarcación.
- Una vez conseguido esto actuar sobre el mando de medición la línea de demarcación fue llevada al centro del hilo en cruz en el campo de visión

como se muestra en la figura 46, una vez en el centro encendimos la lámpara del equipo y leímos el valor del índice de refracción.

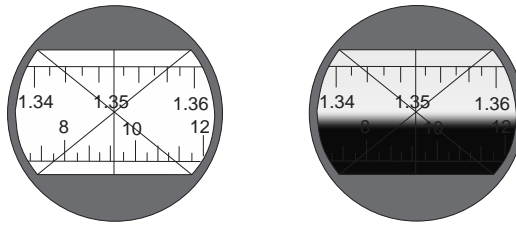


Fig. 50 Definición línea de demarcación del refractómetro

- A través del ocular de aumento realizamos la lectura del índice de refracción hasta la cuarta cifra. La comprobación realizada fue correcta puesto que los grados Brix estaban en cero y la lectura del índice de refracción era 1.3330.
- Limpiamos la gota de agua colocada en el refractómetro y se adiciono una gota del líquido al que se le medirá el índice de refracción, en este caso una gota de muestra de los productos de reacción.
- De nuevo observamos a través del ocular de aumento y con el mando de medición llevamos la línea de demarcación al centro del hilo en cruz en el campo de visión como en el paso anterior.
- Una vez colocada la línea en el centro se encendió la lámpara y el valor del índice de refracción fue registrado hasta los primeros 4 dígitos.

2.2.5 Método para la determinación de la viscosidad

Medir la viscosidad del producto resultante de la reacción de MEA y formaldehído utilizando un viscosímetro rotacional.

La viscosidad de un fluido puede ser determinada mediante el uso de un viscosímetro rotacional, el torque generado por el motor puede ser medido y en base a ello determinar la viscosidad del fluido.

Equipo y reactivos

- Viscosímetro de Brookfield (modelo RVDVI+)
- Vasos de precipitado de 500 mL, uno para cada muestra
- Muestras de fluidos

Procedimiento

- Realizamos el montaje del viscosímetro y verificamos que el equipo estuviera a nivel, para ello se observó una burbuja presente en este, si esta se encontraba del centro del círculo marcado, el equipo estaba nivelado de otra forma era necesario nivelarlo hasta que esta burbuja se encontrara en el centro.



Fig. 51 Viscosímetro de Brookfield

Fig. 52 Nivelación de viscosímetro

- El spindle y las rpm fueron elegidas según la tabla 2.1, cuando no se sabe cuál spindle es el adecuado se hace necesario hacer prueba y error.
- Con el spindle elegido lo colocamos en el viscosímetro, para ello fue retirada la protección y con una mano se sujetó y levanto la punta del motor del viscosímetro (se elevó aproximadamente 1 mm) y con la otra mano enroscamos el spindle.

- 400 mL del fluido problema se agregaron en un vaso de precipitado de 500 mL, después colocamos este debajo del spindle de forma tal que quedo en el centro del vaso.
- Se bajo el viscosímetro, durante este paso verificamos que el spindle bajara en el vaso hasta llegar a la marca y que a la entrada del spindle no quedara atrapada ninguna burbuja.

Fig. 53 Inmersión de spindle en la muestra

- El equipo se conectó a la corriente eléctrica y presionamos el botón ON/OFF para que el motor comenzara a funcionar.

Fig. 54 Interruptor on/off

- Con el interruptor ubicado en la parte superior del viscosímetro se regularon las revoluciones con las que rotaria el spindle.

Fig. 55 Mando de revoluciones

- Para el registro de las lecturas, observamos el desplazamiento de la aguja, cuando no hubo desplazamiento visible aumentamos el número de revoluciones hasta que fue posible tomar una lectura confiable

Fig. 56 Desplazamiento de aguja

- Cuando obtuvimos un valor confiable, se retiró el spindle del fluido y fue lavado.
- Al final el equipo fue desmontado y guardado.

Cálculos:

$$\text{viscosidad} = \text{lectura} * \text{factor}$$

(17)

2.3 Métodos de identificación

La elucidación de la estructura de una molécula es uno de los retos más importantes en la investigación, en el presente no hay aún una técnica que por sí misma sea capaz de definir la estructura de una molécula. Por ello es necesario la utilización de varias técnicas que nos den información puntual que nos permita ir generando la estructura de la molécula, para determinar la estructura de la molécula resultante de esta reacción se utilizó espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales que posee la molécula, resonancia magnética nuclear (RMN) tanto de protón como de carbono para determinar la conectividad de carbonos y posición de hidrógenos.

2.3.1 Método para la obtención de espectros IR

Este método describe la obtención de los espectros IR de los productos de reacción de MEA y formaldehído, para la identificación de grupos funcionales en las especies resultantes.

Reactivos

- 1 mL de muestra
- Alcohol isopropílico

Equipo:

- Espectrómetro de IR (IR-Tracer 100-SHIMADZU)
- Pipeta Pasteur
- Algodón

Procedimiento:

La obtención de los espectros de infrarrojo se realizó mediante la utilización de un espectrofotómetro de IR (figura 55), el equipo utilizado se encuentra siempre en funcionamiento por lo que para iniciar la lectura de las muestras se comenzó

por abrir el programa que controla el espectrofotómetro como se muestra en las figuras 60-61.



Fig. 57 Espectrofotómetro de IR

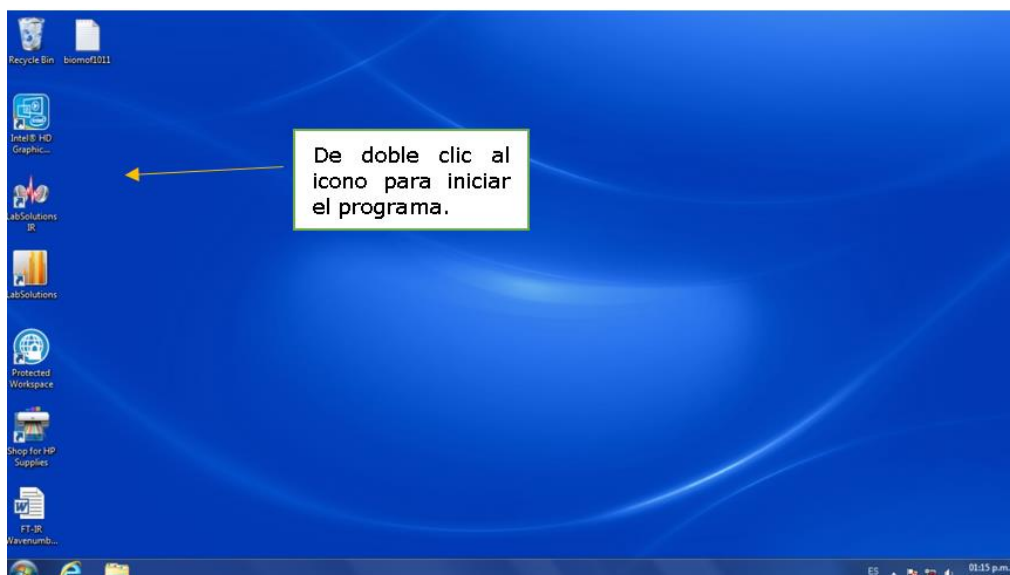


Fig. 58 Inicio del programa

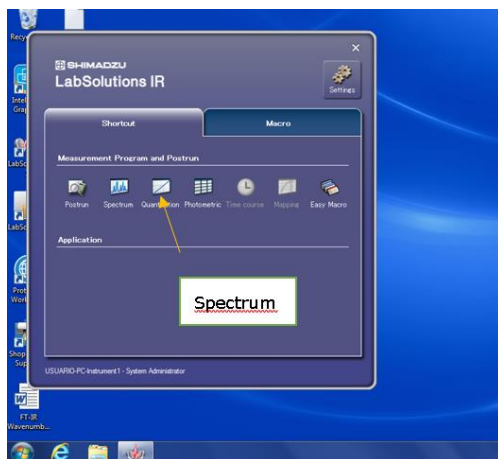


Fig. 59 Elección de modo spectrum

Una vez que abrimos el programa se configuraron los parámetros necesarios para generar el espectro de la muestra, las especificaciones configuradas para todas las muestras se detallan a continuación, en la figura 61 se muestran los sitios en donde se configuraron estos parámetros.

- Número de onda de 600-4000
- Resolución 2
- Número de escaneos 30
- Modo de Medición Transmitancia

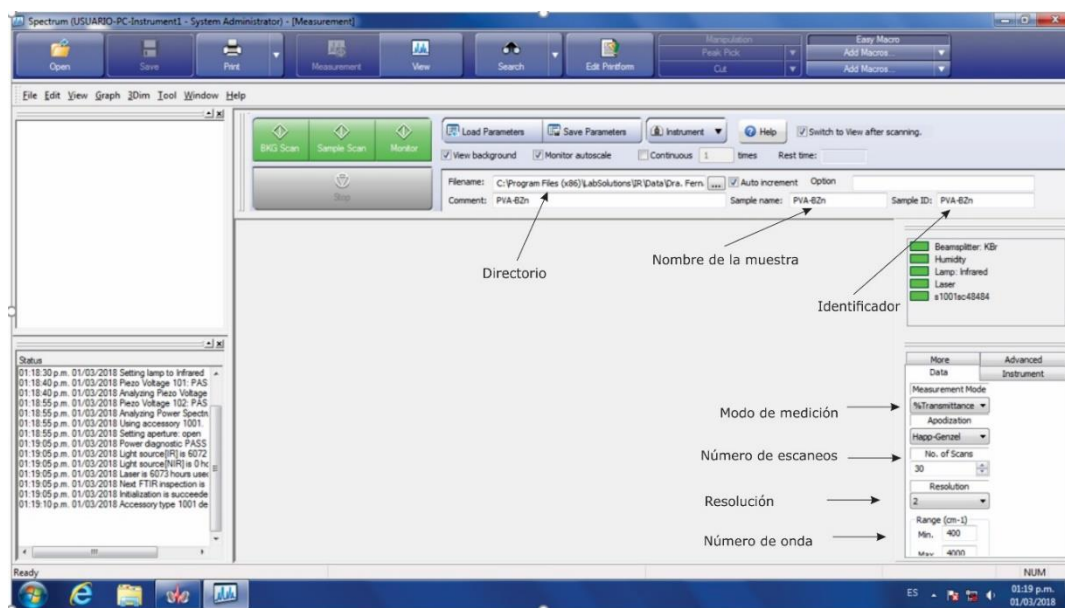


Fig. 60 Configuración de parámetros de espectro IR

Con los parámetros anteriores ya definidos en el programa, se corrió background para que el equipo tomara el espectro del medio sin la muestra, el resultado fue restado del espectro que se obtuvo con la muestra.

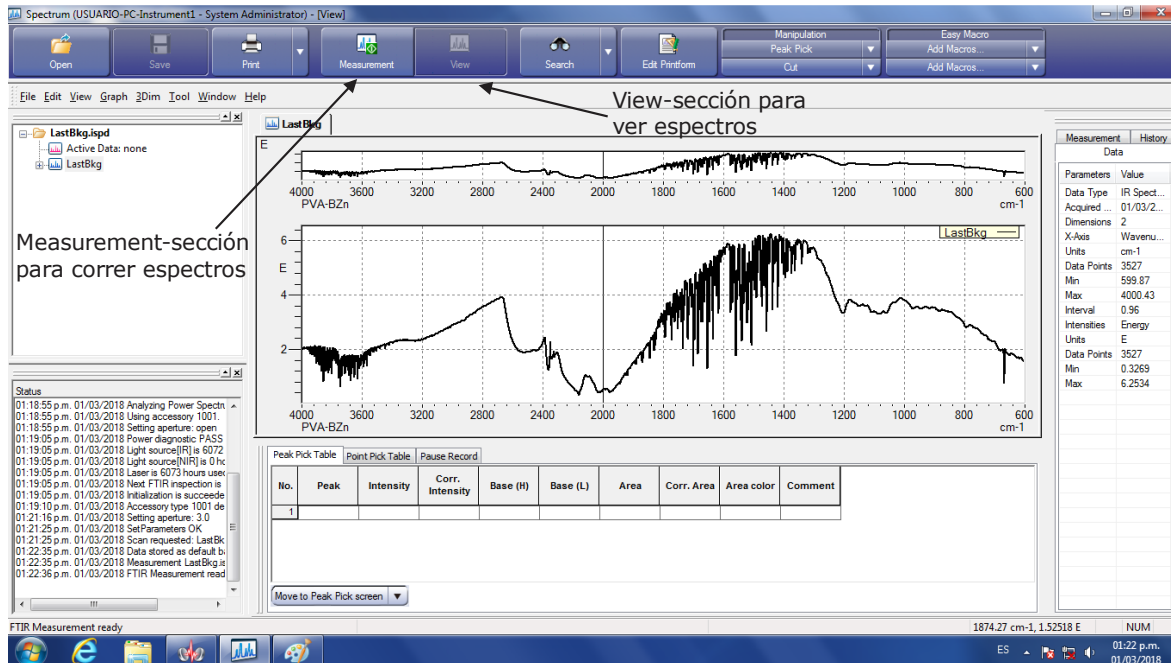


Fig. 61 Espectro del background

Después de que se obtuvo el background se modificaron los parámetros de nombre de la muestra e identificador utilizando la connotación de muestra A1 para los experimentos de relación 1:1 en tanto que para los experimentos 3:2 se utilizó la connotación B1, después de colocar A1 o B1 se agregó 20, 30 o 40 según la temperatura a la que fue obtenida la muestra.

Fig. 62 Configuración de nombre de muestra

Se agrego una gota de muestra en el espectrofotómetro utilizando una pipeta pasteur como se observa en la figura 48,49.

Fig. 63 Sensor equipo de IR

Fig. 64 Sitio en donde se coloca la muestra

Después de que colocamos la muestra regresamos al programa y dimos clic en sample scan, inmediatamente el equipo comenzó a correr el espectro de la muestra (figura 50).

Fig. 65 Espectro leído por el equipo.

El espectro resultante fue guardado en el equipo, se limpió la gota de muestra colocada en el espectrofotómetro utilizando un poco de algodón con alcohol isopropílico y se continuó corriendo los demás espectros para las muestras restantes.

CÁPITULO III

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Se llevó a cabo la reacción de MEA con formaldehído, el experimento se realizó por triplicado para cada temperatura (20°C, 30°C, 40°C), por lo que se obtuvieron 18 muestras de ellas nueve pertenecen a una relación molar 1:1 y nueve a la relación molar 3:2. Para determinar la estructura del producto principal se realizaron pruebas para determinar los espectros de absorción de la molécula, dado que los átomos y moléculas interaccionan con la radiación electromagnética en un amplio número de formas es posible determinar la estructura de una molécula mediante la interpretación de los espectros que generan estas interacciones.

3.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

Para el caso de la espectroscopia infrarroja la interacción de la radiación electromagnética con las moléculas ocurre en el rango de los 400-4000 cm^{-1} , esta interacción genera en la molécula movimientos vibracionales (tensión y flexión) producto de la absorción de una longitud de onda específica, la absorción de esta longitud genera un espectro especial para cada enlace ya sea C-C, C-O o C-N lo cual es especialmente útil para determinar los grupos funcionales que se encuentran en la molécula.

3.1.1 Espectros IR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C

A continuación, se muestran los espectros obtenidos para los productos de reacción con relación 1:1, para ello la reacción se llevó a cabo adicionando 0.1 mol de cada reactivo (6.6 mL de formaldehído al 37% y 6.1 mL de MEA al 99.9%) con agitación constante durante todo el proceso, el tiempo de reacción para todos los casos es de una hora a temperatura constante (20, 30, 40°C) en donde la temperatura no presentó una variación mayor a 1 °C.

Fig. 66 Espectro IR de productos de reacción con relación 1:1 a 3 temperaturas

Tabla 7 Bandas de absorción para productos de reacción con relación 1:1

3.1.2 Espectros IR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C

Se muestran los espectros obtenidos de la reacción con relación molar 3:2, para ello la reacción fue llevada a cabo adicionando 0.075 mol de Formaldehído y 0.05 mol de MEA, el periodo de reacción fue una hora con agitación durante todo el periodo de reacción, la variación de la temperatura no fue mayor a 1°C.

Fig. 67 Espectro IR de productos de reacción con relación 3:2 a 3 temperaturas

Tabla 8 Bandas de absorción para productos de reacción con relación 3:2

Con estos resultados es posible confirmar la presencia de algunos grupos

3.2 Espectroscopia de resonancia magnética (NMR)

La espectroscopia NMR es una técnica utilizada para la determinación de las estructuras de moléculas orgánicas, se basa en las propiedades magnéticas que presentan los núcleos de los átomos y el efecto que sufren cuando son sometidos a un campo magnético externo. Para explicar cómo funciona la espectroscopia NMR iniciemos por considerar a los protones del núcleo atómico como partículas con movimiento que se encuentran girando sobre si mismas, a este giro se le denomina spin, el protón se encuentra cargado eléctricamente y al girar genera un pequeño campo magnético con un polo norte y un polo sur por lo que son considerados pequeños imanes, cuando estos pequeños imanes son sometidos a un campo magnético externo se alinean unos a favor del campo mientras que otros se alinean en contra del campo magnético, de entre todos los pequeños imanes presentes una ligera mayoría se alinea con el spin a favor del campo magnético (α) y el resto en contra (β).

El spin α es considerado como un estado de menor energía puesto que está a favor del campo mientras que el spin β es un estado de mayor energía ya que se encuentra en contra del campo aplicado. Si se aplica la energía suficiente se puede hacer que un protón que se encuentra en un estado de spin α pase a un estado de spin β este cambio está asociado a la absorción de energía electromagnética. Esta absorción puede ser medida y obtener un espectro que nos brinda información de la molécula. No todos los núcleos atómicos se pueden identificar por medio de esta técnica, solo aquellos que poseen un spin impar, los dos núcleos más utilizados son el de H y C-13 en la identificación de moléculas orgánicas pues sus señales se ven afectadas por los grupos funcionales cercanos a ellos, por lo que la señal de un protón vecino a un aldehído es diferente a la que se obtiene de un protón vecino a un alcohol, estas diferencias han permitido clasificar zonas en donde se espera aparezcan las señales de los hidrógenos de acuerdo a los grupos que posea a su alrededor.

3.2.1 Espectros ^1H NMR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C

Para analizar las muestras utilizando la técnica de NMR fue necesaria la utilización de un disolvente muy especial durante la preparación de la muestra antes de colocarla en el equipo para correr el espectro, en la figura 57 y 58 se presentan dos espectros obtenidos mediante la utilización de dos disolventes para la misma muestra esto se realizó para verificar cuál de los dos disolventes generaba un mejor espectro, DMSO-d₆ y D₂O son los disolventes utilizados en donde se observan claramente las diferencias entre uno y otro, mientras que para el DMSO-d₆ se genera un espectro no tan definido con señales que se traslapan, el agua deuterada muestra mejor definidas las señales en el espectro las cuales se encuentran próximas pero no se traslapan además de las intensidades bien delimitadas, las diferencias entre ambos espectros para una misma muestra no es una casualidad, el hecho que el agua deuterada proporcione mejores resultados para estas muestras posee una explicación, la presencia de H ácidos genera la formación de enlaces de H los cuales producen un efecto de desplazamiento en las señales por lo que se obtienen valores más altos de los esperados, este efecto puede ser eliminado mediante la utilización de D₂O que produce el reemplazamiento del H ácido por deuterio además de la desaparición de la señal, los H ácidos que generan desplazamientos en moléculas orgánicas pertenecen a: ácidos carboxílicos, aminas, amidas y alcoholes.

Fig. 68 Espectro ¹H NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en DMSO-d₆

Fig. 69 Espectro ¹H NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en D₂O

Fig. 70 Espectro ¹H NMR de productos de reacción a 30°C relación 1:1 en D₂O

Fig. 71 Espectro ¹H NMR de productos de reacción a 40°C relación 1:1 en D₂O

Los resultados obtenidos de la ¹H NMR se muestran en la tabla 7, en ella se registran los valores correspondientes a las señales de los hidrógenos en los productos, en el espectro obtenido encontramos dos tipos de señales: singuletes y tripletes, la aparición de señales con múltiples picos es una consecuencia del ambiente en el que se encuentra el hidrógeno en resonancia, cuando hidrógenos se encuentran muy próximos al que se encuentra en resonancia generan un

desdoblamiento de la señal, para explicar este fenómeno nombraremos al hidrógeno que genera la señal como H^{α} , cuando este se encuentra en un ambiente en el cual el siguiente carbono posee un H al que denominaremos H^{β} y el H^{α} entra en resonancia, el H^{β} genera un pequeño campo magnético que afecta la señal de resonancia del H^{α} , este cambio se observa como un desdoblamiento de la señal o más concretamente en la aparición de una o múltiples señales para un mismo hidrógeno.

Este conjunto de señales se denominan como singulete para una sola señal, doblete para dos, triplete para tres y así sucesivamente, una generalización de este comportamiento deriva en el establecimiento de la Regla N+1 en la cual N es el número de hidrógenos próximos o vecinales, a este valor se le suma uno y el resultado es el número de señales consecutivas que aparecerán en el espectro para un mismo hidrógeno, es decir, para un hidrógeno con un vecino la señal será un doblete si tiene dos vecinos aparecerá un triplete o si no posee vecinos solo obtendremos un singulete.

Tabla 9 Resultados 1H NMR experimento 1 relación 1:1

Las señales que hemos obtenido nos han proporcionado información valiosa pues en ella encontramos dos tripletes que corresponden a hidrógenos con carbonos vecinales con dos hidrógenos (CH_2), también encontramos un singulete el cual pertenece a un H sin vecinos, con esta información y con los valores obtenidos teóricamente mediante la utilización de la regla de Shoolery es posible establecer con mayor certeza el producto obtenido.

Tabla 10 Predicción de señales 1H NMR productos de reacción

3.2.2 Espectros ^{13}C NMR de muestras con relación mol 1:1 a 20, 30 y 40°C

Fig. 72 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 20°C relación 1:1 en D_2O

Fig. 73 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 30°C relación 1:1 en D_2O

Fig. 74 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 40°C relación 1:1 en D_2O

Tabla 11 Resultados ^{13}C NMR experimento 1 relación 1:1

Los resultados de ^{13}C NMR se resumen en la tabla 9 en la cual se muestra que para cada experimento se encontraron 6 señales en donde para poder identificar a cuál estructura pertenece cada señal se hace necesaria la estimación teórica del espectro mediante la utilización de las ya mencionadas reglas de Shoolery para con ello poder determinar las interacciones carbono-carbono o carbono y algún sustituyente.

Tabla 12 Predicción de señales ^{13}C NMR productos de reacción

3.2.3 Espectros ^1H NMR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C

Los resultados obtenidos para muestras con relación molar 3:2 denotan en primera instancia la generación de más productos a partir formaldehído y monoetanolamina además de la producción de 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina, las señales identificadas se resumen en la tabla 13 para su posterior identificación.

De las señales obtenidas para los experimentos con relación molar 3:2 se descartan las de los productos ya identificados en los experimentos anteriores, estas corresponden a la de la 1,3,5-hexahidro-s-triazina con valores en 3.65 y 2.64 ppm para ^1H NMR además de 72.82, 58.63, 53.63 para ^{13}C NMR en tanto que los tripletes obtenidos a 3.72, 2.73 ppm pertenecen a la monoetanolamina al igual que los valores de ^{13}C NMR 65.70, 43.60, el metanol aparece en todos los espectros con su característica señal en ^1H NMR un singulete ubicado en 3.31 y 48.8 en ^{13}C NMR.

Fig. 75 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 20°C relación 3:2 en D_2O

Fig. 76 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 30°C relación 3:2 en D_2O

Fig. 77 Espectro ^1H NMR de productos de reacción a 40°C relación 3:2 en D_2O

Tabla 13 Resultados ^1H NMR experimento 2 relación 3:2

Para las reacciones de formaldehído y monoetanolamina en proporción 3:2 la temperatura juega un papel muy importante, mientras que en las reacciones con proporción 1:1 la conversión alcanzada es la única variable afectada por la temperatura, cuando se utiliza una proporción 3:2 el incremento de la temperatura promueve la generación de nuevos productos, a 20°C el espectro ^1H NMR obtenido tanto para las relaciones molares 1:1 como 3:2 es prácticamente el mismo la única diferencia entre ambos es la aparición de un singulete en 2.41 ppm.

A 30 y 40°C se obtienen nuevas señales tanto singuletes como tripletes, los dos más significativos son los ubicados entre 4.4 y 4.7 ppm ambos singuletes de los que se puede obtener algo de información cuando se comparan con las señales calculadas teóricamente para los posibles productos de reacción reportados en la tabla 6, de la comparación de ambos se establece que estas señales ubicadas en 4.67, 4.43 están relacionadas con la oxazolidina como con la bisoxazolidina, ambas especies deben presentar absorciones por encima de 4.2 ppm. Un estudio acerca de la caracterización de oxazolidinas ha demostrado que los hidrógenos del C-2 no son equivalentes por lo cual generan dos señales diferentes: 4.24 (1H, d, $J= 1.7$ Hz, H-2), 4.69 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2).⁵³ Con esta información se confirma la presencia del anillo de la oxazolidina los valores encontrados (4.67, 4.43) son congruentes con los reportados cuyos valores difieren en parte por el disolvente utilizado (CDCl_3) para el reportado en la bibliografía (D_2O) para el presente trabajo.

La tabla 14 muestra la información de resonancia tanto de ^1H como de ^{13}C de una oxazolidina sustituida, los valores reportados para los hidrógenos de los carbonos 4 y 5 son despreciables dado que nuestras estructuras propuestas muestran oxazolidinas no sustituidas en estos hidrógenos, el valor que nos importa es el anteriormente mencionado perteneciente al par de hidrógenos del C-2, este posee total similitud con el C-2 tanto de la oxazolidina como con la bisoxazolidina, el hecho de que el par de hidrógenos del C-2 de la 3,4-dimetil-5-feniloxazolidina no sean equivalentes y presentes dos absorciones distintas sugiere que nuestra muestra presenta el mismo comportamiento por lo cual presentara dos señales. Este par de señales son las encontradas a 4.67 y 4.43 ppm, estas confirman la presencia de la oxazolidina mas no aclaran cuál de las dos propuestas es la generada, es decir ambas presentaran el mismo comportamiento en estos hidrógenos en tanto que los tripletes generados por

los metilenos 4 y 5 (2.80, 3.98 ppm) no poseen referencia alguna por lo que pueden pertenecer a cualquiera de las dos especies.

Tabla 14 Información NMR de 3,4-dimetil-5-feniloxazolidina

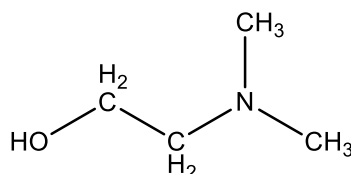


Fig. 78 N, di-metil-etanolamina

La N, di-metil-etanolamina es el producto que puede generar la señal a 2.48 ppm, esta corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno. Con el análisis de los respectivos espectros se han confirmado la presencia de algunos compuestos como el anillo de la oxazolidina además de la presencia de N, di-metil-etanolamina, para confirmar estructuras es necesario analizar el espectro de carbono el cual diferenciara entre especies como la oxazolidina que poseerá una sola señal entre 85-90 ppm y la bisoxazolidina la cual mostrara dos señales características entre 75-80, 85-90.

3.2.4 Espectros ^{13}C NMR de muestras con relación mol 3:2 a 20, 30 y 40°C

Los espectros de carbono revelan nueva y valiosa información que no pudo ser observada con los espectros de protón, lo más sorprendente de todo es encontrar señales con valores tan altos como los encontrados en 165 y 170, estos indican la presencia de dobles ligaduras algo que no había sido considerado anteriormente al no encontrar indicios que sugirieran la presencia de estos, desde la espectroscopia IR hasta la ^1H NMR no se encontró señal alguna relacionada con algún compuesto insaturado.

Fig. 79 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 20°C relación 3:2 en D_2O

Fig. 80 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 30°C relación 3:2 en D_2O

Fig. 81 Espectro ^{13}C NMR de productos de reacción a 40°C relación 3:2 en D_2O

Tabla 15 Resultados ^{13}C NMR experimento 2 relación 3:2

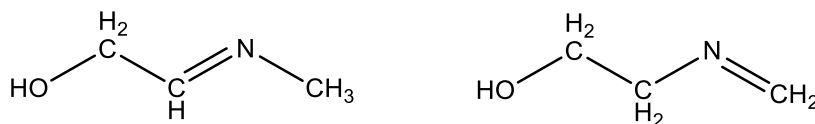


Fig. 82 Estructura de iminas

3.2.5 Espectros ^1H NMR de muestras de referencia

Los espectros ^1H NMR de las muestras de referencia de las que se disponía son prácticamente iguales a los encontrados en los experimentos que se realizaron, una de estas se nombra como muestra diluida esto porque el proveedor de las mismas nos informó que una de ellas se encontraba con un exceso de agua. Con ello no se observa un cambio en la estructura del producto que sea promovido por presencia del agua, como si se observa en aspectos como densidad, viscosidad o índice de refracción.

3.2.6 Espectros ^{13}C NMR de muestras de referencia

3.3 Propiedades de calidad del producto

Tabla 16 Determinación de densidad de muestra de referencia

Medición	Masa de muestra (g)	Masa de agua	$\rho(\text{g/mL})$
1	54.553	50.071	1.089
2	54.501		1.088
3	54.47		1.087

Tabla 17 Determinación de densidad del producto de reacción con relación molar 1:1 a 20°C

Medición	Masa de muestra (g)	Masa de agua	P(g/mL)
1	54.566	50.070	1.089
2	54.542		1.089
3	54.563		1.088

Tabla 18 Propiedades de calidad del producto

Las propiedades de calidad de producto se determinaron para el producto de reacción mayoritario a 20°C, el motivo por el cual solo se determinaron para este es que se sabe que es un buen extractor de azufre del crudo, como se mencionó anteriormente el producto principal de esta reacción es la 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina la cual cuenta con información que demuestra su capacidad para remover azufre de corrientes gaseosas, también se encontró que era utilizada en la hidrodesulfuración del crudo para separar H₂S en la última etapa del proceso en donde el gas es absorbido por la 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina y reacciona con él para producir ditiagina.⁴

Con los estudios espectroscópicos se confirmó que el producto principal a 20°C es la triazina y los parámetros determinados y resumidos en la tabla 12 corresponden a esta además de que estructuralmente es congruente con estos, las hexahidro-s-triazinas son de carácter básico, la presencia de los grupos amino y alcohol la hacen una especie muy polar que en la mezcla generada a 20 °C posee una densidad cercana a la del agua (1.08 g/cm³), un aspecto más que caracteriza a la mezcla dentro de las propiedades de calidad es la viscosidad, en tanto la 1,3,5 trietanol-s-triazina como producto puro es complementemente viscoso con una consistencia similar a la de los aceites, las mezcla generada a 20°C es poco viscosa algo más parecida a los alcoholes de bajo peso molecular o al agua.

Las propiedades de calidad son parámetros definidos por la industria que han sido determinados en base a la aplicación para la cual se asigna un producto, en

este caso las propiedades de calidad establecidas en este trabajo corresponden a las definidas por la industria petrolera la cual establece que un producto que cumple con estos parámetros es un buen extractor de azufre, mientras que aquel que no los cumple no sirve para la aplicación para la que está destinado, esa es la importancia de la determinación de las propiedades de calidad, ser un indicador confiable que nos permita vender un producto que cumple con las especificaciones requeridos por un cliente.

CONCLUSIONES

Las reacciones de aldehídos con aminas son procesos complejos que generan una variedad importante de productos, estos se ven afectados por múltiples factores como el disolvente, la condiciones acidas o alcalinas, la relación molar o la temperatura.

El formaldehído es una especie cuyos productos de reacción son difíciles de predecir y sus estructuras son complicadas de comprobar, es capaz de generar carbinolaminas, polímeros, resinas, iminas, triazinas, metilen-aminas, enaminas, imidazoles, oxazolidinas o mezclas como en este caso.

Los cambios asociados a la reacción de MEA y formaldehído solo son visibles en la primera etapa de la reacción en la que se adiciona el formaldehído a la amina el cual se puede observar por un fuerte cambio en la temperatura del reactor, después de este la temperatura disminuye y el seguimiento en el avance de la reacción ya no es observable físicamente, por lo que se hace necesario otros métodos para determinar la conversión alcanzada en el reactor.

Uno de los retos más importantes para esta reacción es la determinación de la cinética de la misma en donde el primer gran obstáculo es encontrar la forma

de medir la conversión con respecto al tiempo, sobre todo si se considera que el primer paso es rápido para generar la amina secundaria, mientras que para llegar a la triazina el proceso es más lento.

La reacción de MEA con formaldehído aún posee muchas posibilidades, es necesario comprobar si este proceso puede ser catalizado por ácidos o bases e identificar a que compuestos favorecen estas condiciones ya que es muy probable que bajo condiciones básicas se favorezca la formación de la oxazolidina, así como de la 1,3,5-trietanol-1,3,5-triazina mientras que en medios ácidos es posible generar un polímero.

REFERENCIAS

1. Formaldehyde; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]; Wiley & Sons; Posted 2005 (acceso 15/12/2017) https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a11_619.pub2
2. Murray M. Sprung, A summary of the reactions of aldehydes with amines, ACS Publications, **1940**, 26, 297-338.
3. Alkanolamines From Olefin Oxides and Ammonia; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[online]; Wiley & Sons; Posted 2005 (acceso 18/12/2017) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/0471238961.0112110105040514.a01>
4. Owens T. R.; Clark P. D.; Triazine Chemistry: Removing H₂S and Mercaptans; ASRL Quarterly Bulletin; **2010**; XLVII; 1-21.
5. Smolin; Rapoport; Chemistry of Heterocyclic Compounds s-Triazines and Derivatives; Wiley & Sons; **1959**; 13; 473-544.
6. Bergmann E. D.; The Oxazolidines, ACS Publications; **1958**; 53; 309-352.
7. Wade L. G. Jr.; Química Orgánica Vol. 2; Pearson; Mexico; 2011.

8. Kallen R. G.; Jencks W. P.; Equilibria for the Reaction of Amines with Formaldehyde and Protons in Aqueous Solution: A Re-Examination of The Formol Titration; *J. Biol. Chem.*; **1966**; 241;5864-5878.
9. Clarke H. T.; Gillespie H. B.; Weisshaus S. Z.; The Action Of Formaldehyde on Amines and Amino Acids; **1933**; 55; 4571-4587.
10. Carey F. A.; *Química Orgánica*; sexta edición; Mc Graw Hill; México; 2006; pp 735-741.
11. Petrov K. D. and G. I.; Synthesis and some reactions of oxazolidines containing functional groups; *Ostroumova Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii*; **1967**; Vol. 3, No. 2; pp. 204-208.
12. Zimkin E.; Bergmann E. D.; Reaction Products of Primary Hydroxy-Amines with Carbonyl Compounds: VI. Oxazolidines derived from N-phenylethanolamine; *RECUEIL*; **1952**; 71; 229-236.
13. Bergmann E. D.; Zimkin E.; Pinchas S.; Reaction Products Of Primary P-Hydroxy-Amines With Carbonyl Compounds: Vii Oxazolidines Derived From N-Methylethanolamine; *RECUEIL*; **1952**; 71; 237-242.
14. Shanmugakala R.; Tharmaraj P.; Sheela C. D.; Anitha C.; Synthesis and Studies on s-Triazine-Based Ligand and its Metal Complexes; *Int. J. Inorg. Chem.*; **2012**; 1-7.
15. Donati L.; Funari E.; Review of leaching characteristics of triazines and their degradation products, *Ann. 1st. Super. Sanità*, **1993**, 29, 225-241.
16. Moloney G. P.; Iskander M. N.; Craik D. J.; Stability Studies of Oxazolidine-Based Compounds Using ¹H NMR Spectroscopy; *J. Pharm. Sci.*; **2010**; 99; 3362-3371.
17. Layer R. W.; *The Chemistry of Imines*; ACS Publications; 1962; 489-510.
18. Phucho T.; Nongpiur A.; Tumtin S.; Nongrum R.; Myrboh B.; Nongkhaw R. L.; Novel one pot synthesis of substituted 1,2,4-triazines; *ARKIVOC*; **2008**; xv; 79-87.
19. Arshad M.; Ahmed Khan T.; Alam Khan M.; 1,2,4-triazine derivatives: Synthesis and biological applications, *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*, **2014**, 5, 149-162.

20. Gribble, G.; Joule J.; Progress in Heterocyclic Chemistry (online); 1st Edicion; El Sevier; **2013**; 25; pp. 483-518.
21. N. Muhammad.; Bibi A.; Mahmood T.; Asiri A. M.; Ayub K.; Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Properties of Triazine-Based Hydrazone Derivatives; A Comparative Experimental-Theoretical Study; *Molecules*; **2015**; 20; 5851-5874.
22. Yulan W.; Gengcai L.; Synthesis and Properties of Poly-1, 3, 5,-Triazines; *Polymer Communications*; **1984**; 2; 117-123.
23. Shah J, B; Patel P. M.; Patel S. K.; Patel K.C.; Syntesis and physico chemical properties of aromatic polyesters containing s-triazine rings in the main chain; *Indian Journal of Chemistry*; **2001**; 40B; 729-734.
24. De La Hoz A.; Sánchez A. M.; Green Synthesis Of 1,3,5-Triazines With Applications In Supramolecular And Materials Chemistry (online), Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences and Chemical Technologies, University of Castilla La Mancha. (acceso 10/12/2017) https://www.soc.chim.it/sites/default/files/thh/20/chapter_6.pdf
25. Shchegol'kov E. V.; Khudina O. G.; Ivanova A. E.; Burgart Ya. V.; Sadchikova E. V.; Kravchenko M. A.; Saloutin V. I.; Synthesis And Tuberculostatic Activity Of Some 1,2,4-Triazines; *Pharm. Chem. J.*; **2014**; 48; 383-386.
26. Naik C. K.; Desai V. A.; Synthesis Of Some New S-Triazine Derivatives And Evaluated For Their Antibacterial Activity; *Rasayan J. Chem.*; **2014**; 7; 133 -139.
27. Baldaniya B.B.; Patel P. K.; Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activities of s-Triazine Derivatives; *E-Journal of Chemistry*; **2009**; 6(3); 673-680.
28. Afonso C. A. M.; Lourenço N. M. T.; Rosatella A. de A.; Synthesis of 2,4,6-Tri-substituted-1,3,5-Triazines; *Molecules*; **2006**; 11; 81-102.
29. Rundmanand C.; Reutzberger A.; Triazines. Xi. Some Reactions Of 1,3,5-Triazine; **1955**; 77; 44-48.

30. Al-Masum M.; Lott B. W.; Ghazialsharif N.; An Efficient Reaction Process for the Synthesis of Oxazinanes, and Oxazolidines in the Presence of Air; *International Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 2, 362-365
31. Neelakantan L.; Asymmetric Synthesis. 11. Synthesis And Absolute Configuration Of Oxazolidines Derived From (-)-Ephedrine And Aromatic Aldehydes; *J. Org. Chem.*; **1971**; 36; 2256-2260.
32. Shaghafi M. B.; Grote R. E.; Jarvo E. R.; Oxazolidine Synthesis By Complementary Stereospecific And Stereoconvergent Methods; *Organic Letters*; **2011**; 13; 5188-5191.
33. Fülöp F.; Pihlaja K.; Neuvonen K.; Bernáth G.; Argay G.; Kalman A.; Ring-Chain Tautomerism in Oxazolidines; *J. Org. Chem.*; **1993**; 58; 1967-1969.
34. Atsushi N.; Toyoharu M.; Hiroto K.; Takeshi E.; Controlled Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Oxazolidine-2-thione Derived from L-Serine; *Macromolecules*; **2003**; 36; 9335-9339.