

DETERMINACION AMPEROMETRICA DE 3-METIL-2-FENIL-
MORFOLINO CON TETRAFENILBORATO SODICO

Crovetto, G.; Medina, G.; Gómez, M.I. y Thomas J.

RESUMEN

Se ha obtenido el tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino, estudiando el espectro UV de dicha sal en disolución metanólica. Asimismo se establece la metodología para el estudio amperométrico indirecto de la amina, haciendo uso de un electrodo estacionario de grafito.

SUMMARY

The preparation of tetraphenylborate of 3-metyl-2-phenyl-morfoline is described and the spectrophotometric characterization and solubility in aqueous medium is made. Efficiency of tetraphenylborate amperometric titrations is reported.

INTRODUCCION.-

En los trabajos de Flaschka (1) y Bonnard (2) puede encontrarse una amplia revisión bibliográfica sobre las aplicaciones del tetrafenilborato de sodio. El ión tetrafenilborato presenta dos ondas de oxidación en ánodo de grafito a +0,3V y +0,9V frente al E.C.S.; este hecho permite que sea utilizado como reactivo de valoración amperométrica de aminas, compuestos con nitrógeno cuaternario y sales potásicas, tal como ha sido demostrado por Sinsheimer (3) y otros (4) (5). En la presente comunicación se aborda el estudio amperométrico de la valoración de un derivado del morfolino con tetrafenilborato sódico.

PARTE EXPERIMENTAL.-

Reactivos.- Clorhidrato de 3-metil-2-fenil-morfolino; tetrafenilborato sódico; metanol; ácido acético y acetato sódico.

Material.- Polarógrafo Radiometer PO4; medidor de punto de fusión Electrothermal, Mark I; espectrofotómetros Beckman, DBGT y DU G2400; potenciómetro Radiometer pHM-24.

Metodología.- El tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino se ha obtenido por tratamiento del clorhidrato de la base con tetrafenilborato de sodio en medio ácido acético-acetato sódico 0,8M. El precipitado fue desecado hasta peso constante, determinándose su punto de fusión.

Se registró el espectro UV de una disolución acuosa de clorhidrato de 3-metil-2-fenil-morfolino en concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M, fig. 1a, así como el correspondiente a una disolución metanólica del tetrafenilborato de la base en concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M, fig. 1b. A partir de medidas de absorbancia de disoluciones de diferentes concentraciones se calculó el coeficiente de extinción molar a las longitudes de onda correspondientes a los máximos.

Para la determinación de la solubilidad en medio acuoso del tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino se ha seguido el método espectrofotométrico. Para ello se prepararon disoluciones de la sustancia en mezclas metanol-agua

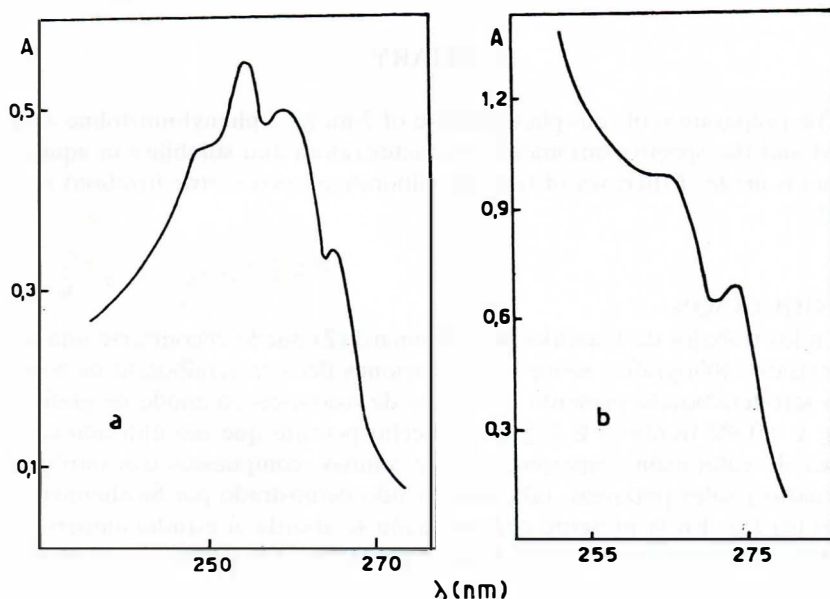


Fig. 1.- Espectro UV de: a) disolución acuosa de clorhidrato de 2-metil-2-fenil-morfolino en concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M; b) disolución metanólica de tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino en concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M.

al 50% de concentraciones comprendidas entre $0,25$ y $3,5 \cdot 10^{-4}M$, registrando los espectros UV, determinando las absorbancias a 272 y 264 nm (punto medio de la meseta que se presenta en medio acuoso) y calculando los coeficientes de extinción molar a estas longitudes de onda. Se agregó 1 g del tetrafenilborato de la base sobre 50 ml de agua destilada. La muestra se sometió a agitación constante durante ocho horas, manteniendo la temperatura a $25^{\circ}C$; 5 ml de la disolución filtrada se mezclaron con 5 ml de etanol, midiendo la absorbancia a las longitudes de onda anteriormente citadas.

El electrodo de grafito, utilizado en las valoraciones amperométricas como electrodo indicador, fue tratado previamente con "ceresina" para eliminar las altas corrientes residuales. La impregnación se realizó sumergiendo el electrodo en cera fundida a $125^{\circ}C$ durante un periodo de tiempo aproximado a los 15 minutos, haciendo el vacío simultáneamente. La superficie se recubrió con una resina epoxídica de modo que sólo el extremo del electrodo pueda estar en contacto con la disolución. Como electrodo de referencia se utilizó uno de calomelanos saturado en cloruro sódico. El potencial fijado durante la valoración fue $+0,55V$. El reactivo de valoración consistió en una disolución acuosa de tetrafenilborato de sodio $10^{-2}M$. En todos los casos se partió de un volumen de 100 ml de disolución a valorar, formada por clorhidrato de 3-metil-2-fenil-morfolino de concentración $10^{-3}M$ en medio acuoso conteniendo ácido-acetato sódico $0,8M$. Las adiciones del reactivo de valoración se realizaron en fracciones de 1 ml cada una, siguiéndose de agitación durante un minuto y posterior lectura de la intensidad de corriente después de lograr la estabilización. Los datos obtenidos en una de las amperometrías realizadas se encuentran representados en la fig. 2. La intensidad de corriente observada se ha corregido mediante el factor de dilución.

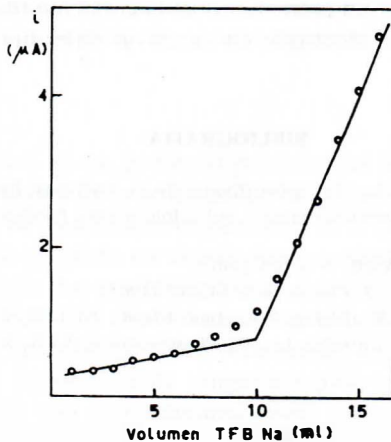


Fig. 2.- Amperograma resultante de la valoración de clorhidrato de 3-metil-2-fenil-morfolino con tetrafenilborato de sodio.

RESULTADOS Y DISCUSION.-

El tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino presenta un punto de fusión constante e igual a 156°C. Se observa su inmediata descomposición tras la fusión del producto, hecho que resulta coincidente con los observados con otros tetrafenilboratos (1).

De la observación de los espectros UV correspondientes al clorhidrato y tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino, se comprueba que los máximos de absorción característicos a las longitudes de onda 274 y 266 nm, propios del tetrafenilborato de sodio, resultan incrementados para el caso de la sal tetrafenilborato-amina. Los valores del coeficiente de extinción molar del tetrafenilborato de 3-metil-2-fenil-morfolino en metanol son: $\epsilon_{266}=3096$; $\epsilon_{274}=1901$. En metanol-agua 50%: $\epsilon_{264}=3425$ y $\epsilon_{272}=2163$ l.mol⁻¹cm⁻¹.

El espectro UV de las disoluciones en metanol-agua 50% del tetrafenilborato de la misma no presenta un máximo definido a longitudes de onda de 266 y 274 nm, tal como ocurre cuando el disolvente es exclusivamente metanol, sino que estos máximos desaparecen produciéndose mesetas cuyo punto medio podemos situar a 264 y 272 nm. La solubilidad determinada por método espectrofotométrico fue 1,0.10⁻⁴ moles/litro en agua a 25°C. Este hecho permite emplear el método de valoración amperométrica con ánodo de grafito, utilizando como valorante una disolución de tetrafenilborato de sodio. Sinsheimer y Hong (3) recomiendan como límite en titulaciones directas, un orden de solubilidad de 6.10⁻⁴ moles/litro. Las disoluciones valoradas contienen en todos los casos 21,4 mg de clorhidrato de 3-metil-2-fenil-morfolino, obteniéndose por método amperométrico los siguientes resultados: 20,9; 19,5 y 22,2 mg. Hemos de hacer constar que la prolongada inmersión del electrodo en la disolución provoca un deterioro de la resina epoxídica protectora con la siguiente modificación del área activa del electrodo y un incremento de la corriente residual, precisándose por ello la renovación del electrodo en sucesivas determinaciones.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Flaschka, H., Barnard, A.J., "Tetraphenylboron as an Analytical Reagent" en "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", vol I, Interscience Publishers, New York, 1960. pp. 1-117.
- (2) Bonnard, J., *Il Farmaco*, XXII, N 6, 305 (1967).
- (3) Sinsheimer, J.E. Hong, D., *J. Pharm. Sci.*, 54, 805 (1965).
- (4) Smith, D.L., Jamieson, D.R., Elving, P.J., *Anal. Chem.*, 32, 1253 (1960).
- (5) Crovetto, G., Thomas, J., Crovetto, L., *Ars Pharmaceutica*, XVII, 307 (1976).