



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

COMPENDIO DE EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ORGÁNICA IV (1606)

SEMESTRE 2024-2

Laboratorio de Química Orgánica IV (1606)

Semestre 2024-2

Dr. J. Oscar Humberto Pérez Díaz

Coordinador del Laboratorio de Química Orgánica IV

1606 – Química

Con la colaboración en el diseño y montaje de los experimentos:

Norma Castillo Rangel

Adrián Vázquez Sánchez

J. Oscar Humberto Pérez Díaz

El experimento de Síntesis de Butirato de Etilo se desarrolló con fondos
del **PAPIME No. PE204623**

Agradecimiento a la Dra. Irma Gavilán Cruz por su valiosa aportación
de los diagramas ecológicos incluidos en el presente manual.

El presente manual es una actualización y modificación del previo elaborado por:

QFB. Consuelo García Manrique (2014) **ISBN:** 978-607-02-5346-1



QUIMICA ORGÁNICA IV (1606)

PROGRAMA DE PRÁCTICAS

Semestre 2024-II

15 Enero 2024

Semana	No	No. Práctica	Días Feriados
29 Ene – 2 Feb	1	Bienvenida, reglamento, forma de evaluación	
5 – 9 Feb	2	Taller presencial de Espectrometría de masas	Lun 5 Feb
12 – 16 Feb	3	Ácidos carboxílicos I: Hidrólisis alcalina de benzonitrilo	
19 – 23 Feb	4	Ácidos carboxílicos II: Reacción de Haloformo	
26 Feb – 1 Mzo	5	Ácidos carboxílicos III: Reacción de Kolbe-Schmidt	
4 – 8 Mzo	6	Derivados de Ácidos Carboxílicos I: a) Benzocaína / Butirato de etilo b) Anhídrido Ftálico	Vier 8 Mzo (Admvo)
11 – 15 Mzo	7	Derivados de Ácidos Carboxílicos II: a) Paracetamol b) Fluoresceína	
18 – 22 Mzo	8	Lípidos : Saponificación de la Trimiristina	Lun 18 Mzo
25 – 29 Mzo	--	Semana Santa	Vacaciones
1 – 5 Abr	9	Seminario I	
8 – 12 Abr	10	Aminoácidos I: Síntesis del Ácido Hipúrico	
15 – 19 Abr	11	Aminoácidos II: Reacción Pseudo Sanger y detección de huellas dactilares	
22 – 26 Abr	12	Carbohidratos I: Análisis e identificación de carbohidratos	
29 Abr – 3 Myo	13	Seminario II	Mier 1 Myo
6 – 10 Myo	14	Carbohidratos II: Hidrólisis ácida del almidón	Vier 10 Myo
13 – 17 Myo	15	Entrega de calificaciones	Mier 15 Myo

Dr. Oscar Humberto Pérez Díaz
Coordinador de Laboratorio de Química Orgánica IV (1606)

PRÁCTICA 1



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

HIDRÓLISIS ALCALINA DE BENZONITRILO

I. Objetivos.

- Sintetizar Ácido Benzoico mediante hidrólisis básica de benzonitrilo.
- Comprender el mecanismo y condiciones de reacción necesarias para llevar a cabo la hidrólisis alcalina del benzonitrilo.
- Identificar un ácido carboxílico mediante pruebas químicas sencillas.

II. Introducción.

Los ácidos carboxílicos son las moléculas orgánicas con el mayor grado de oxidación en la química orgánica, el grupo funcional ácido carboxílico está formado por un carbonilo y un hidroxilo sobre el mismo carbono, sin embargo, la reactividad de este grupo funcional es particular. Su fórmula condensada es $\text{-CO}_2\text{H}$.

Son moléculas polares y por ende su solubilidad se ve favorecida en disolventes polares. Las sales metálicas de éstos son conocidos como: *carboxilatos* y son generalmente solubles en agua (depende de la longitud de la cadena), los carboxilatos son estabilizados por resonancia, haciendo de éstos una entidad de gran estabilidad. Otra propiedad primordial y tal como su nombre lo dicta son moléculas ácidas, consideradas como ácidos débiles frente a ácidos minerales inorgánicos.

Los ácidos carboxílicos están ampliamente diseminados en la naturaleza, frecuentemente combinados con otros grupos funcionales. Fungen importantes actividades biológicas, así como también son muy empleados en las industrias: alimenticia, perfumería, farmacéutica, de polímeros, colorantes, etc.

III. Conocimientos previos.

- Características de los ácidos carboxílicos.
- Valores de pK_a de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.
- Diferentes métodos de síntesis de ácidos carboxílicos.
- Mecanismo de reacción de hidrólisis ácida y básica de nitrilos.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

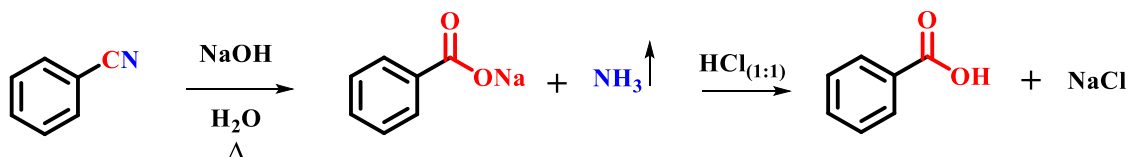
IV. Reactivos.

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Benzonitrilo	0.5 mL	Ácido clorhídrico 1:1	5 mL
Disolución de NaOH 10%	6.5 mL	Disolución de NaHCO ₃ 10%	0.25 mL

V. Material.

Agitador de vidrio	1	Pinzas de tres dedos para microescala	1
Barra para agitación magnética	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Bomba de agua sumergible con mangueras	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Espátula cromo-niquel	1	Recipiente de peltre para baño de hielo	1
Matraz bola de fondo plano de 25 mL	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Refrigerante de agua con mangueras	1
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vaso precipitados de 50 mL	2
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	1
Parrilla de agitación magnética con	1		

VI. Reacción y Relación Estequiométrica



	Benzonitrilo	NaOH	Ácido Benzoico
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			

VII. Procedimiento experimental.

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL provisto de agitador magnético, adiciona 0.5 mL de benzonitrilo y 6.5 mL de disolución de NaOH al 10% m/v, adapta un refrigerante de agua en posición de reflujo (**Figura 1**) y coloca la mezcla bajo agitación magnética y reflujo por un lapso de 40 minutos, observa que durante este tiempo la mezcla de reacción se tornará homogénea, desaparecerán las gotas oleosas del benzonitrilo, al mismo tiempo es posible que perciba un olor característico debido a la liberación de amoníaco, subproducto de la reacción.

Una vez finalizado el tiempo, vierte la mezcla de reacción dentro de un vaso de precipitado, coloca éste dentro de un baño de hielo y agrega disolución de ácido clorhídrico 1:1, hasta *pH* 2-3, casi inmediatamente se formarán cristales, filtra al vacío y guarda una minúscula muestra para verificar punto de fusión sin recrystalizar.

Recrystaliza el producto con agua como disolvente ideal, emplea agua helada para ayudarse a bajar y lavar los cristales, filtrar al vacío, seca y pesa la masa obtenida de ácido benzoico. Calcula el rendimiento experimental y determina el punto de fusión del producto sin recrystalizar vs. recrystalizado.

Por último, toma un poco del sólido recrystalizado y colócalo encima del vidrio de reloj, posteriormente añade un poco de disolución de NaHCO_3 al 10%, observa y discute.

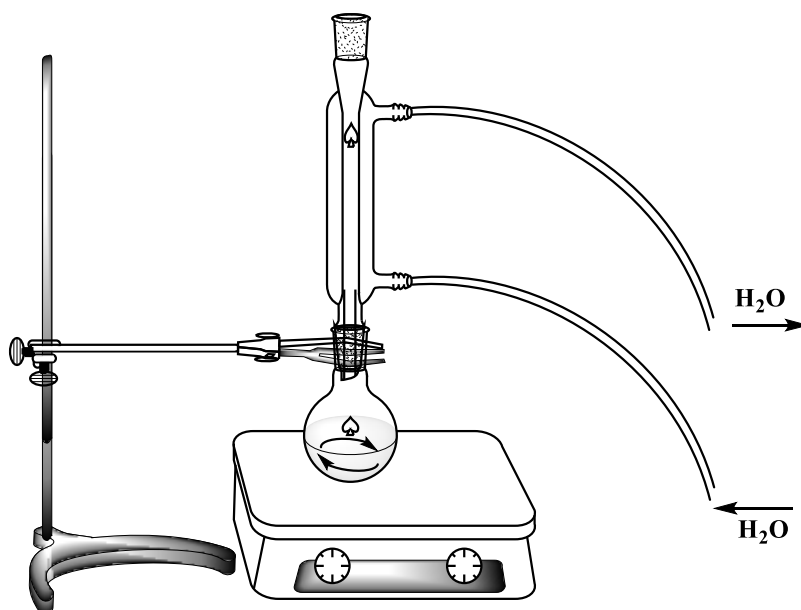


Figura 1. Sistema de reflujo para la hidrólisis alcalina de benzonitrilo.

Nota: recuerde emplear el mínimo volumen de agua caliente para recrystalizar, si considera necesario emplear carbón activado.

VIII. Cuestionario.

1. Explique qué reacción se lleva a cabo.
2. Menciona cuál es la función del hidróxido de sodio.
3. ¿Durante la hidrólisis de los nitrilos qué gas se desprende?

IX. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
2. Brewster, R. Q.; Vanderwerf, C. A.; McEwen, W. E. Curso Práctico de Química Orgánica **1977**, Editorial Alhambra, 2da Edición, España.
3. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9da Edición, México.
4. McMurry, J. Química Orgánica **2008**, Thomson Editores, 7a Edición, Mexico.
5. Williamson Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Cengage Learning Brooks/Cole, 6ta Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

Solución HCl al 50% (1 L)

Medir con una probeta graduada 500 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL y aforar agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

Disolución de NaOH al 10% (1 L)

Pesar 100 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

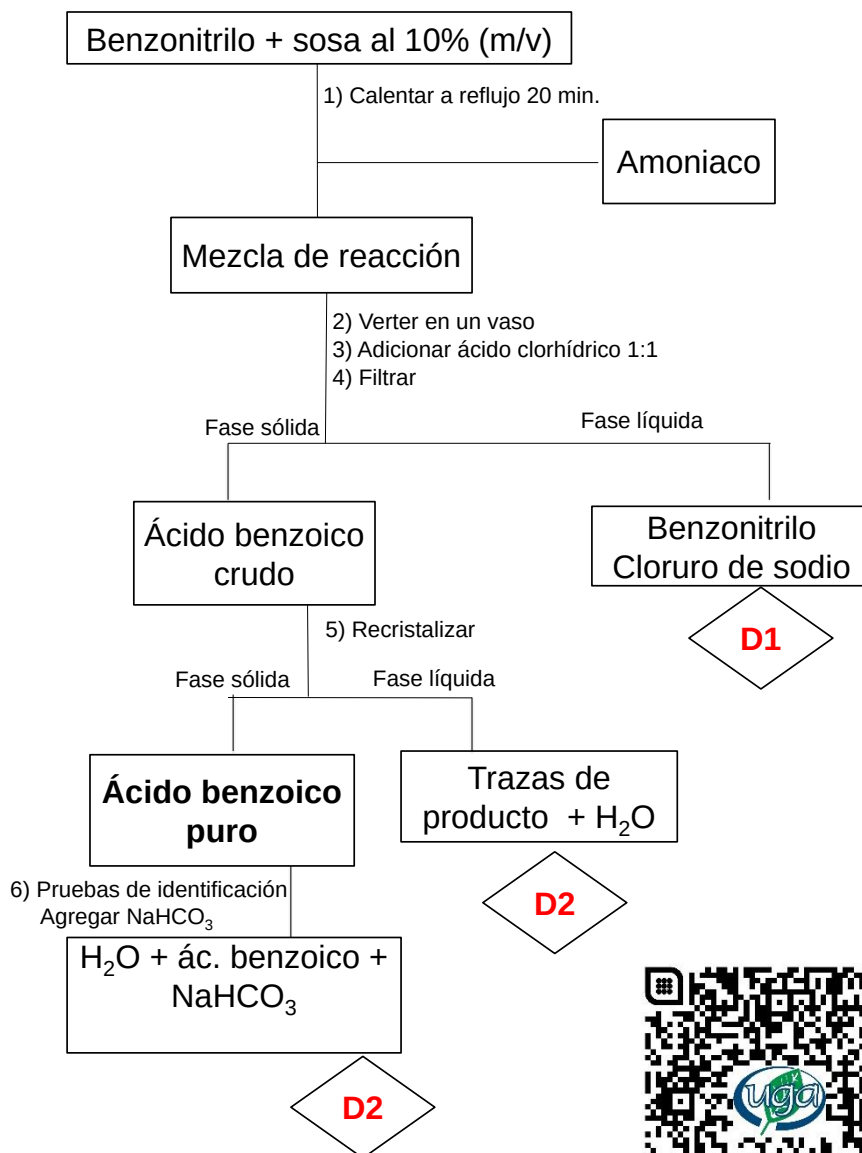
Disolución de Bicarbonato de sodio al 10% (1 L)

Pesar 100 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y verter dentro de matraz aforado de 1000 mL que contenga agua destilada, homogenizar lentamente la sal, posteriormente aforar hasta a 1000 mL (1 L) de volumen final.

XI. Manejo de Residuos.



ÁCIDO BENZOICO



D1: Adsorber en carbón activado y desechar neutro..

D2: : Neutralizar la disolución y desechar en el drenaje.



Esquema 1. Diagrama de flujo de la hidrólisis alcalina de benzonitrilo y manejo de residuos.

PRÁCTICA 2



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS II

REACCIÓN DEL HALOFORMO

I. Objetivos.

- Sintetizar Ácido Benzoico a partir de acetofenona, por medio de una reacción de desmetilación oxidativa ó Haloformo.
- Comprobar la presencia de un grupo ácido carboxílico por medio de pruebas características.

II. Introducción.

La reacción de haloformo es una reacción característica que sufren las metil-cetonas en presencia de cloro, bromo o yodo en medio fuertemente alcalino (OH^-), para dar un carboxilato metálico (RCO_2Na ó K) y trihalometano, comúnmente conocido como: *haloformo* (CHX_3), con la particularidad de que dicho carboxilato muestra un carbono menos que la cadena original. Los aldehídos no llevan a cabo dicha reacción salvo por el acetaldehído. La utilidad sintética de dicha reacción es la desmetilación oxidativa de metil-cetonas, para la obtención de ácidos carboxílicos o amidas como lo reporta Cao L.¹

La reacción procede mediante 3 halogenaciones sucesivas sobre los 3 hidrógenos *alfa* del metilo adyacente al carbonilo, una vez realizadas las tres halogenaciones, procede un ataque nucleofílico por parte de un hidróxido al carbonilo desplazando al trihalometano como grupo saliente.

III. Conocimientos previos.

- Formación de carbaniones y mecanismo de estabilidad de los mismos.
- Reacciones de sustitución electrofílica sobre el carbono alfa a grupo carbonilo.
- Valores de pK_a de protones alfa de metil-cetonas.
- Solubilidad de ácidos carboxílicos y sus sales.
- Mecanismo de la reacción de haloformo para metil-cetonas.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

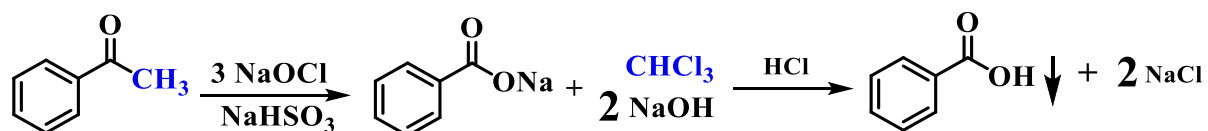
IV. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
Acetofenona	0.5 mL
Solución de NaOCl al 13% v/v	18 mL
Bisulfito de sodio	100 mg
Diclorometano	4.5 mL
Ácido Clorhídrico 50% v/v	5 mL
Disolución de NaHCO ₃ al 10%	0.25 mL
Na ₂ SO ₄	El necesario
Disolución de KI al 2%	0.25 mL
Papel pH	El necesario

V. Material.

Agitador de vidrio	1	Nave de pesado	1
Barra de agitación magnética ¼"	1	Parrilla calentamiento con agitación	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinza de tres dedos con nuez	2
Embudo separación 50 mL c/ tapón	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Tubo de ensaye	2
Espátula cromo-níquel	1	Vaso de precipitados de 30 mL	2
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Vidrio de reloj	1
Matraz Kitasato 50 mL c/ manguera	1	Vial de vidrio	1

VI. Reacción y Relación Estequiométrica



	Acetofenona	NaClO	Ácido Benzoico
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

VII. Procedimiento experimental.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL provisto de agitador magnético adicione 0.5 mL de acetofenona y 18 mL de solución de NaClO al 13% v/v. Agite vigorosa y magnéticamente la mezcla de reacción a temperatura ambiente por un lapso de 40 minutos; una vez finalizado el tiempo de reacción y bajo agitación magnética adicione 100 mg de NaHSO₃ para destruir el exceso de hipoclorito de sodio, de ser necesario añada más bisulfito de sodio (**Nota:** tome un tubo de ensaye y agréguele 1 mL de disolución de KI al 2%, enseguida añada 1 gota de NaClO, la disolución cambiará de coloración a café por la formación *in situ* de I₂ (control positivo), a otro tubo de ensaye añada 1 mL de disolución al 2% de KI y agregue una gota de la mezcla de reacción, si aún hay presencia de NaClO, la disolución tornará al café, de lo contrario permanecerá transparente ó ligeramente amarilla).

Una vez destruido el exceso de NaClO, retire la barra magnética del matraz y vierta la mezcla de reacción dentro de un embudo de separación de 50 mL, realice una extracción con CH₂Cl₂ (3 x 2 mL), mezcle las fases orgánicas y no las deseche aún.

Coloque la fase acuosa dentro de un matraz Erlenmeyer de 50 mL y colóquelo dentro de un baño de hielo, enseguida acidifique la fase acuosa con solución de HCl 50% v/v hasta pH 2-3, comenzará a precipitar un sólido blanquecino. Filtre al vacío y lave los cristales con agua helada, guarde un poco del sólido crudo para su posterior determinación de punto de fusión.

Purifique el ácido benzoico por recrystalización empleando agua, emplee agua helada para ayudarse a bajar y lavar los cristales, fíltrelos al vacío, seque y pese la masa obtenida de ácido benzoico. Calcule el rendimiento experimental y determine el punto de fusión del producto *crudo* vs. *recrystalizado*.

Tome un poco del ácido benzoico *recrystalizado* y colóquelo encima del vidrio de reloj, enseguida añada unas gotas de solución de NaHCO₃ al 10% observe y discuta.

A la fase orgánica agregue Na₂SO₄ (2 espátulas) para atrapar el exceso de agua que pueda contener y no modifique la polaridad de la misma.

Realice una placa de CCF comparando la acetofenona (materia prima: diluya una gota en 2 mL de CH₂Cl₂ o AcOEt) contra la fase orgánica, con el objetivo de visualizar si la reacción se completó o quedó acetofenona sin reaccionar en la fase orgánica (eluyente Hexano:AcOEt 9:1).

VIII. Cuestionario.

1. Explique las reacciones se llevan a cabo entre el bisulfito y el hipoclorito y entre el hipoclorito y el KI.
2. Diga cuál es la función del bisulfito de sodio, indícalo con una ecuación química.
3. ¿Cómo se obtiene el ácido benzoico a nivel industrial?

IX. Bibliografía.

1. Cao, L.; Ding, J.; Gao, M.; Wang, Z.; Li, J.; Wu. *L Org Lett.* **2009**, 11, 3810.
2. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Butcher, S. S; Trumper, P. K. *Microscale Organic Laboratory* 1994, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
3. Carey F. A.; Giuliano R. M. *Química Orgánica* **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
4. Ávila, G.; García, C. *et al* *Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico* **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
5. Kenneth, W. *Macro and Microscale Organic Experiments* **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
6. Pavia, D. L. *Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Microscale Approach* **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
7. Cao, L.; Ding, J.; Gao, M.; Wang, Z.; Li, J.; Wu. *L Org Lett.* **2009**, 11, 3810.
8. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Butcher, S. S; Trumper, P. K. *Microscale Organic Laboratory* 1994, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
9. Carey F. A.; Giuliano R. M. *Química Orgánica* **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
10. Ávila, G.; García, C. *et al* *Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico* **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
11. Kenneth, W. *Macro and Microscale Organic Experiments* **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
12. Pavia, D. L. *Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Microscale Approach* **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

Solución HCl (50%) (1 L)

Medir con una probeta graduada 500 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL y aforar agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

Disolución de Bicarbonato de sodio al 10% (1 L)

Pesar 100 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y verter dentro de matraz aforado de 1000 mL que contenga agua destilada, homogenizar lentamente la sal, posteriormente aforar hasta a 1000 mL (1 L) de volumen final.

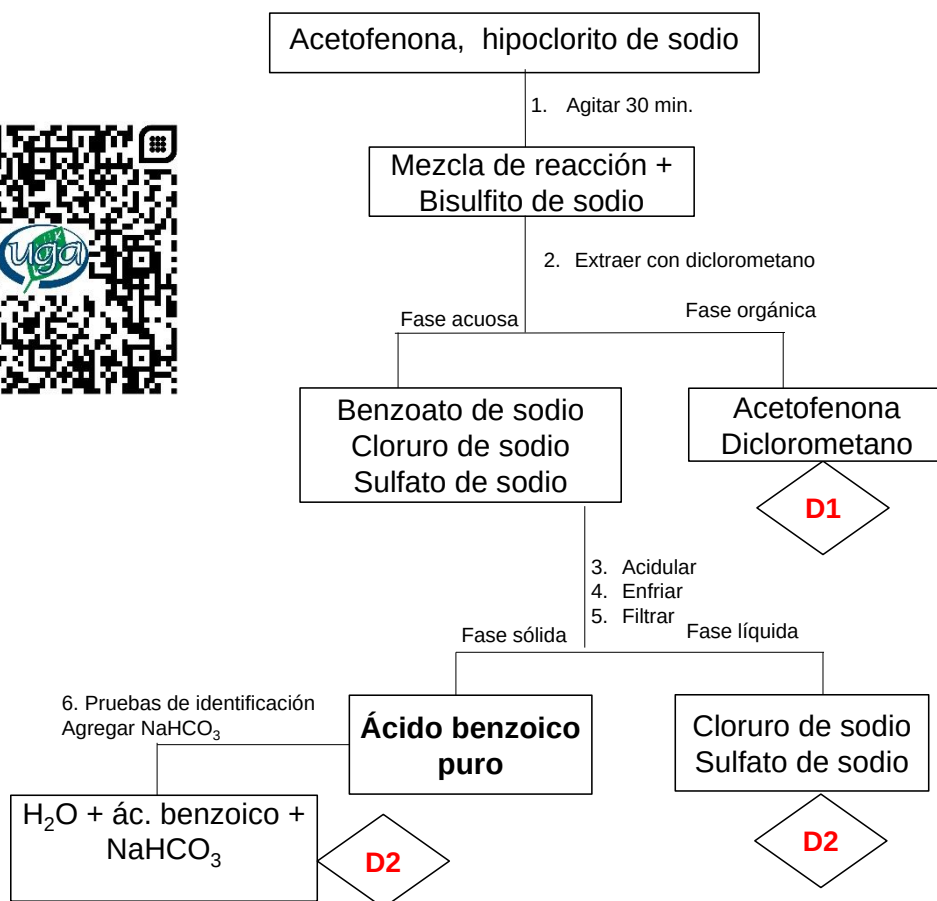
Disolución ácida de KI al 2% (100 mL)

Pesar 2 g de KI y adiciónalos al interior de un matraz aforado añadir 80 mL de agua destilada, agitar suavemente, enseguida agregar 5 mL de Ácido Clorhídrico concentrado lentamente, agitar suavemente, por ultimo aforar a 1 L con agua destilada. Almacenar en un frasco ámbar. Tiempo de vida de almacenamiento 1 semana.

XII. Manejo de Residuos.



ÁCIDO BENZOICO REACCIÓN DE HALOFORMO



D1: Separar fases, la fase con acetofenona se adsorbe con carbón activado y se desecha neutra. Reservar el diclorometano.

Precauciones:

Acetofenona LD50= 810mg/kg, tóxico e irritante por inhalación, ingestión o adsorción por la piel.

Ácido benzoico LD50= 2538mg/kg, produce problemas gastrointestinales y alergias por ingestión.

Productos de descomposición: monóxido y dióxido de carbono.

D2: Filtrar, verificar el pH, neutralizar si es necesario y eliminar por el drenaje.

Esquema 2. Diagrama de flujo de la reacción de haloformo y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 3



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS III

REACCIÓN DE KOLBE-SCHMITT

I. Objetivos.

- Realizar una reacción de carboxilación de fenoles.
- Aplicar la metodología descrita por Kolbe-Schmitt para la obtención de un ácido hidroxi-carboxílico aromático.

II. Información.

Los ácidos carboxílicos hidroxi-aromáticos son intermediarios sintéticos muy importantes para la obtención de diversos productos de valor agregado, tales como: fármacos, cosméticos, conservadores de alimentos, agentes antisépticos, fungicidas, colorantes, políesteres, coadyuvantes textiles y muy empleados actualmente polímeros de cristal líquido. El método más convencional para la preparación de estos ácidos es la reacción de Kolbe-Schmitt.

La reacción de Kolbe-Schmitt ha sido el procedimiento estándar para la preparación de ácidos hidroxi-aromáticos por más de 150 años. En 1860 Hermann Kolbe en la universidad de Marburg logró obtener ácido salicílico a partir de fenol, sodio y dióxido de carbono a presión atmosférica. Dicho hallazgo fue un parteaguas en la química sintética, pero a pesar de varias modificaciones que propuso Kolbe el rendimiento del ácido salicílico nunca superó el 50%. Tiempo después la modificación que realizó Rudolf Schmitt en 1884 al procedimiento de Kolbe, fue llevar a cabo la reacción aplicando presión, lo cual dio excelentes resultados sintéticos.

En general, la carboxilación ocurre en posición *orto* al grupo hidroxi fenólico, pero también se ha observado sustitución en posición *para*. Es sabido que el agua inhibe la carboxilación de fenoles monohidroxilicos, sin embargo, para fenoles más reactivos: *di* y *tri* hidroxilicos pueden ser carboxilados en solución alcalina. Con fenoles tales como el resorcinol, pirogalol y fluroglucinol la monocarboxilación es llevada a cabo en excelentes rendimientos mediante calentamiento moderado de estos fenoles en presencia de soluciones acuosas ligeramente concentradas de bicarbonatos alcalinos en sistemas abiertos que permiten el acceso de dióxido de carbono atmosférico.

III. Conocimientos previos.

1. Reacción de Kolbe-Schmitt.
2. Mecanismo de reacción de la reacción Kolbe-Schmitt
3. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

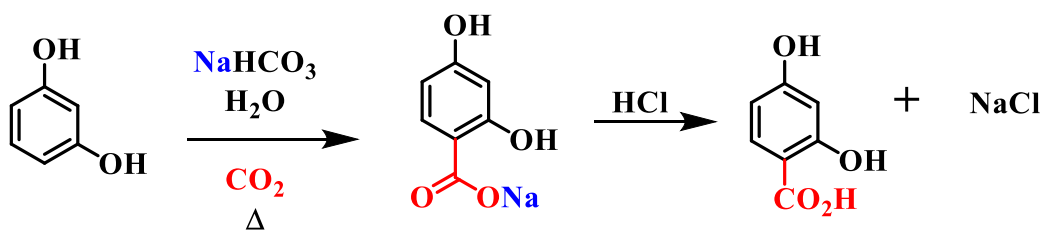
IV. Reactivos.

Resorcinol	0.5 g	Bicarbonato de sodio	2.5 g
Ácido clorhídrico conc	5 mL	Disolución NaHCO ₃ 10%	0.5 mL

V. Material.

Agitador de vidrio	1	Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1
Bomba de agua sumergible	1	Parrilla agitación magnética calentamiento	1
Barra para agitación magnética	1	Pinzas de 3 dedos con nuez para microescala	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	2
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Espátula	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de filtración rápida	1	Refrigerante para agua con mangueras	1
Frasco vial	2	Vaso de precipitado de 50 mL	2
Matraz bola de fondo plano de 25 mL	1	Vidrio de reloj	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	1		

VI. Reacción y Relación Estequiométrica



Kolbe-Schmitt	Resorcinol	NaHCO ₃	Ácido 2,4-dihidroxi-benzoico
Masa molar (g/mol)	110.11	84	154.12
Masa (g)	0.5	2.5	0.7
Densidad (g/mL)	4.54	29.76	4.54
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

VII. Procedimiento.

Dentro de un matraz bola de fondo plano de 25 mL provisto de barra magnética, agregar 0.5 g de resorcinol, 4 mL de agua y 2.5 g de bicarbonato de sodio. Adaptar un refrigerante de agua en posición de reflujo y calienta la mezcla de reacción lentamente y conforme pase el tiempo llévala a reflujo por lapso de 1 hora. Finalizado el tiempo de reacción, enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y viértela en un vaso de precipitados de 50 mL que contenga 7.5 mL de agua helada, introduce el vaso de precipitados dentro de un baño de hielo y enseguida adiciona gota a gota y con agitación continua ácido clorhídrico concentrado hasta $\text{pH} = 1.0$.

Enfría la disolución dentro del baño de hielo hasta que cristalice el ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, filtrar al vacío y lavar con agua helada, guarde una mínima cantidad de material sin recrystalizar para verificar su punto de fusión del producto crudo.

Purifica el ácido 2,4-dihidroxi-benzoico obtenido por recrystalización simple, empleando agua como disolvente ideal. Filtre, seca el producto y determina el punto de fusión experimental del producto recrystalizado vs producto crudo. Una vez pesado el ácido 2,4-dihidroxi-benzoico calcula el rendimiento de la reacción.

Toma un poco del sólido obtenido y disuélvalo en un volumen mínimo de agua, posteriormente verifica el pH de la disolución con ayuda de un papel indicador de pH . Una vez verificado el pH , añade unas gotas de disolución de NaHCO_3 observa y discute.

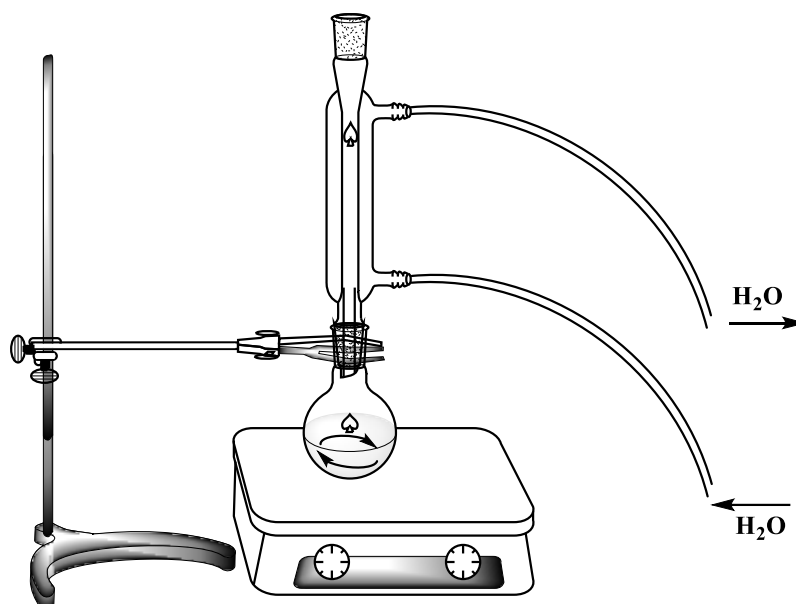


Figura 2. Sistema para la reacción de Kolbe-Schmitt.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Qué otros compuestos pueden emplearse en lugar de bicarbonato sódico?
2. Describa dos formas diferentes a las propuestas en la práctica de identificación del producto obtenido.
3. ¿Se podrían utilizar las mismas condiciones para carboxilar el fenóxido de sodio?

IX. Bibliografía.

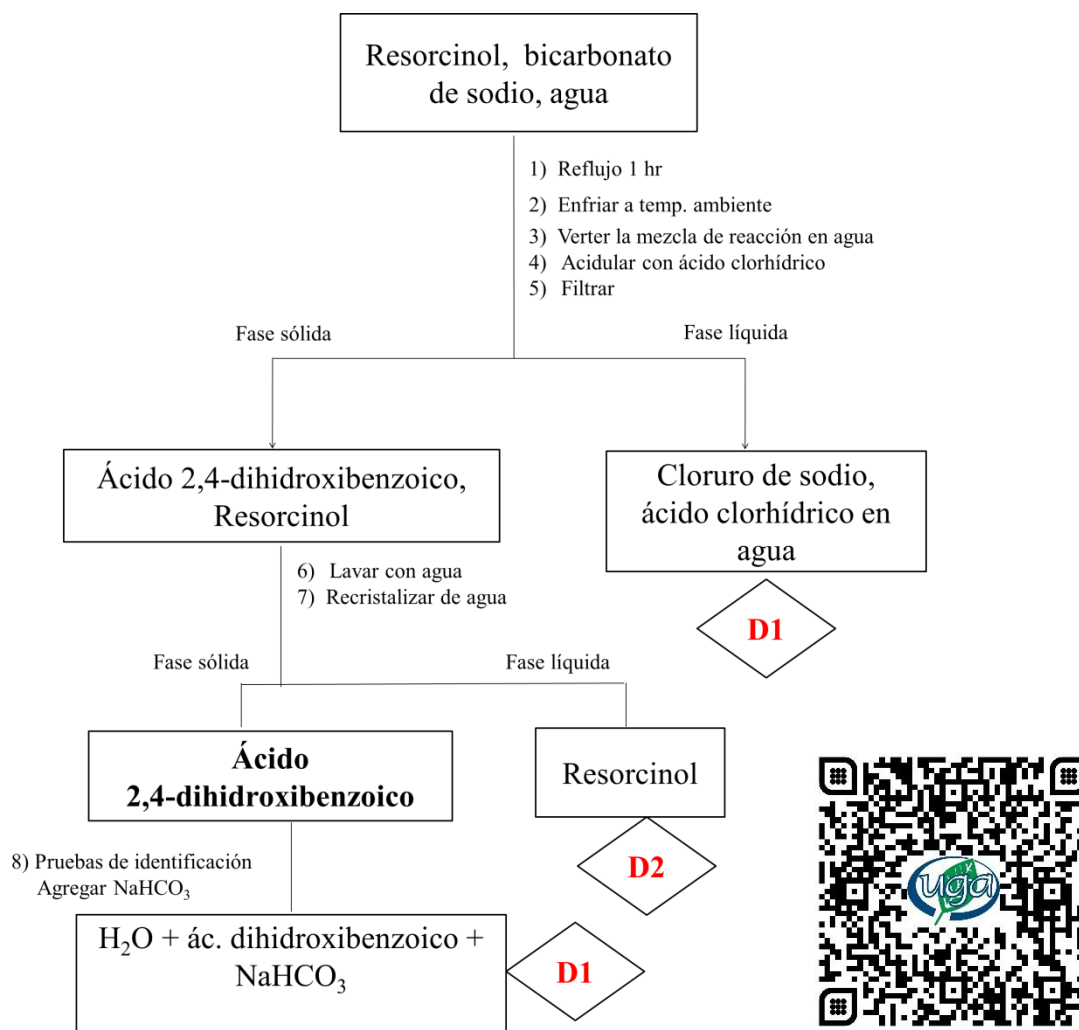
1. Lindsey, A. S; Jeskey, H. *Chem. Rev.* **1957**, 57(4), 583-620.
2. Rahim, M. A.; Matsui, Y.; Kosugi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 619-622.
3. Li, J. J. *Name Reactions* **2008**, 3rd Edition, Springer Ed. 339-341, New York.
4. Fieser, L. F.; Williamson, K. *Organic Experiments* **1992**, Editorial D.C. Heath & Company, Estados Unidos de Norteamérica.
5. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

Disolución de Bicarbonato de sodio al 10% (1 L)

Pesar 100 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y verter dentro de matraz aforado de 1000 mL que contenga agua destilada, homogenizar lentamente la sal, posteriormente aforar hasta a 1000 mL (1 L) de volumen final.

XI. Manejo de Residuos.



D1 y D2: Medir el pH de la disolución, neutralizar, adsorber con carbón activado; el carbón se envía a incinerar, la solución se desecha por el drenaje.

Esquema 3. Diagrama de flujo de la reacción Kolbe-Schmitt y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 4



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS IV

SÍNTESIS DEL ÁCIDO ADÍPICO

I. Objetivos.

- Obtener ácido adípico mediante la oxidación de un alcohol cíclico secundario.
- Comprobar la presencia de un grupo ácido carboxílico por medio de pruebas características.

II. Información.

Los ácidos dicarboxílicos son compuestos orgánicos que presentan dos grupos ácido carboxílico dentro de la misma molécula, su fórmula general es: $\text{HO}_2\text{C}-R_n-\text{CO}_2\text{H}$, donde la R puede ser un grupo alquilo, alquenoilo o arilo. Como es de esperarse estos compuestos presentan dos valores de pK_a , la ionización del segundo ácido carboxílico requiere una mayor energía.

Aunque los ácidos dicarboxílicos están presentes en cantidades apreciables en la naturaleza formando parte fundamental de animales o vegetales, éstos son importantes debido a que son producto de oxidación metabólica de lípidos superiores. Los ácidos dicarboxílicos de cadena corta ($n = 0-3$) son de gran importancia biológica y son altamente solubles en agua.

Además, son muy útiles en la síntesis de fragancias, adhesivos, lubricantes, políesteres, poliamidas (Nylon 6,6), como agentes quelantes, etc.

III. Conocimientos previos.

- Métodos de síntesis de ácidos dicarboxílicos.
- Valores de pK_a de ácidos dicarboxílicos.
- Mecanismo de reacción para la síntesis de ácido adípico a partir de ciclohexanol en presencia de HNO_3 .
- Diferentes síntesis de ácido adípico.
- Usos y aplicaciones del ácido adípico.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reactivos.

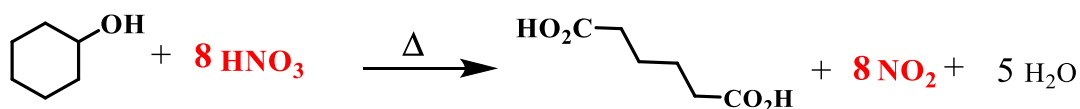
Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Ciclohexanol	0.5 mL	Solución de Br ₂ en CH ₂ Cl ₂	0.5 mL
Ácido Nítrico 70%	2.3 mL	Na ₂ SO ₄	El necesario
NaOH en lentejas	1.5 g	Disolución NaHCO ₃ 10%	0.25 mL
Diclorometano	3 mL		

V. Material.

** El alumno deberá llevar consigo al experimento una jeringa de 3 mL.*

Agitador de vidrio	1	Pipeta graduada de 2 mL	1
Barra para agitación magnética	1	Probeta de 10 mL	1
Bomba de agua sumergible con mangueras	1	Recipiente de peltre p/ baño de hielo	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Recipiente de plástico	1
Embudo de filtración rápida	1	Refrigerante de agua con mangueras	1
Embudo de separación de 50 mL con tapón	1	Termómetro de -10° a 350° C	1
Espátula cromo níquel	1	Trampa de Claisen con tapón de hule	1
Matraz bola de 10 mL	1	Trampa de humedad	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Tubo de ensayo	2
Matraz Kitasato de 50 mL con alargadera	1	Vaso de precipitado de 50 mL	2
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vaso de precipitado de 100 mL	1
Pinza de tres dedos con nuez	1	Vidrio de reloj	1
Pinza de tres dedos con nuez para	1		

VI. Reacción y Relación Estequiométrica



	Ciclohexanol	HNO ₃	Ácido Adípico
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

VII. Procedimiento experimental.

En un matraz bola de 10 mL provisto de agitador magnético adicione 2.3 mL de ácido nítrico al 70%, adapte una trampa de Claisen (ver **Figura 3**) y conecte en la salida lateral un refrigerante de agua, seguido de una trampa de humedad que en su interior contenga 4-5 lentejas de NaOH, en la otra salida de la trampa de Claisen adapte un tapón de hule y encima de éste una jeringa con 0.5 mL de ciclohexanol.

Caliente el ácido nítrico a 55-60° C mediante un baño de agua y agitación magnética (**Importante:** mantener el baño de agua a esa temperatura, la reacción es sumamente exotérmica y violenta), adicione gota a gota el ciclohexanol con una velocidad de adición de una gota cada 15 segundos aproximadamente, la velocidad de adición es fundamental para controlar la temperatura de la reacción y del éxito de la síntesis.

Adicione lentamente el ciclohexanol durante un lapso aproximado de 15-20 minutos, durante el cual la temperatura del baño de agua se debe mantener a 55-60° C, una vez completado la adición del ciclohexanol, eleve la temperatura gradualmente hasta cerca de 92° C en un periodo aproximado de 10 minutos y cuando el baño de agua alcance los 92°C mantenga el baño y la mezcla de reacción a esta temperatura durante un lapso final de 5 minutos más.

Finalizado el tiempo de calentamiento, permita que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente, posteriormente introduzca el matraz dentro de un baño de hielo hasta que se favorezca la cristalización. Los cristales obtenidos son de color amarillo. Filtre al vacío y lave los cristales con agua helada hasta que los cristales luzcan de color blanco. Guarde un poco de producto *crudo* para verificar su punto de fusión.

Purifique el resto de sólido formado por recrystalización simple empleando agua como disolvente ideal. Filtre y seque el producto. Determine el punto de fusión comparando producto *crudo* vs. producto recrystalizado. Pese el ácido adípico obtenido y calcule el rendimiento experimental.

A las aguas madre de la 1^{er} filtración haga una extracción múltiple con CH₂Cl₂ (2x2 mL), junte las fases orgánicas y adicione Na₂SO₄ para atrapar el excedente de agua y coloque 1 mL de esta fase orgánica dentro de un tubo de ensaye y posteriormente añada dos gotas de solución: Br₂/CH₂Cl₂, observe si el diclorometano proveniente de las aguas madre decolora el “agua de bromo”. De igual manera tome el segundo tubo de ensaye y añada 1 mL de CH₂Cl₂ y agregue 2 gotas de solución: Br₂/CH₂Cl₂ (muestra blanco). Discuta si en su reacción hubo formación de producto de eliminación.

Por último, para confirmar la presencia del grupo funcional ácido carboxílico, tome un poco del ácido adípico recristalizado y colóquelo encima del vidrio de reloj, enseguida adiciónale unas gotas de solución de NaHCO_3 al 10%, observe y discuta.

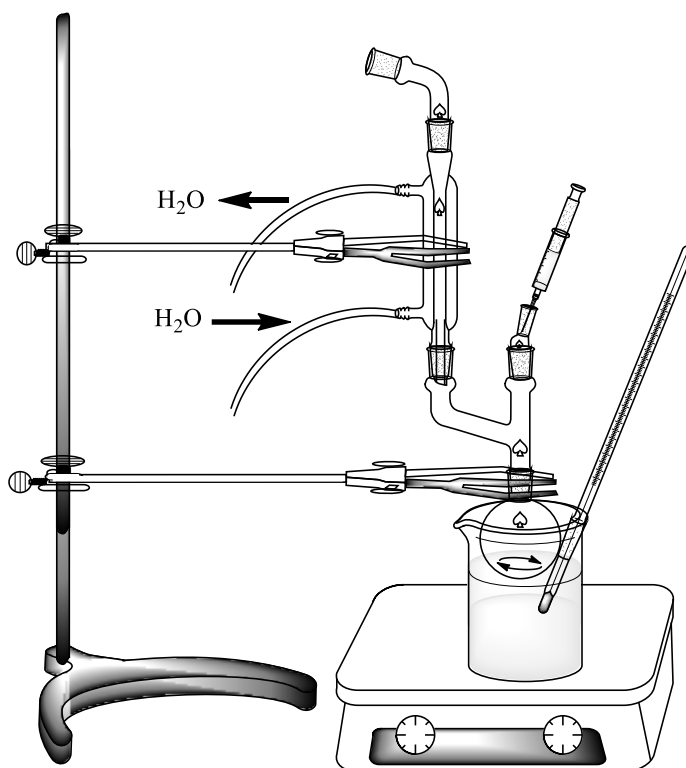


Figura 3. Sistema para la síntesis de ácido adípico.

VIII. Cuestionario.

1. Explique por qué es de suma importancia que la adición del ciclohexanol se realice lentamente.
2. ¿Diga cuál es la función del ácido nítrico concentrado y explique si se podría emplear ácido clorhídrico para llevar a cabo la reacción?
3. ¿Cuál sería una forma alternativa para sintetizar ácido adípico?

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. et al Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición.

4. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Trumper, P. K. Microscale Organic Laboratory **1994**, 3^{era} Edición, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

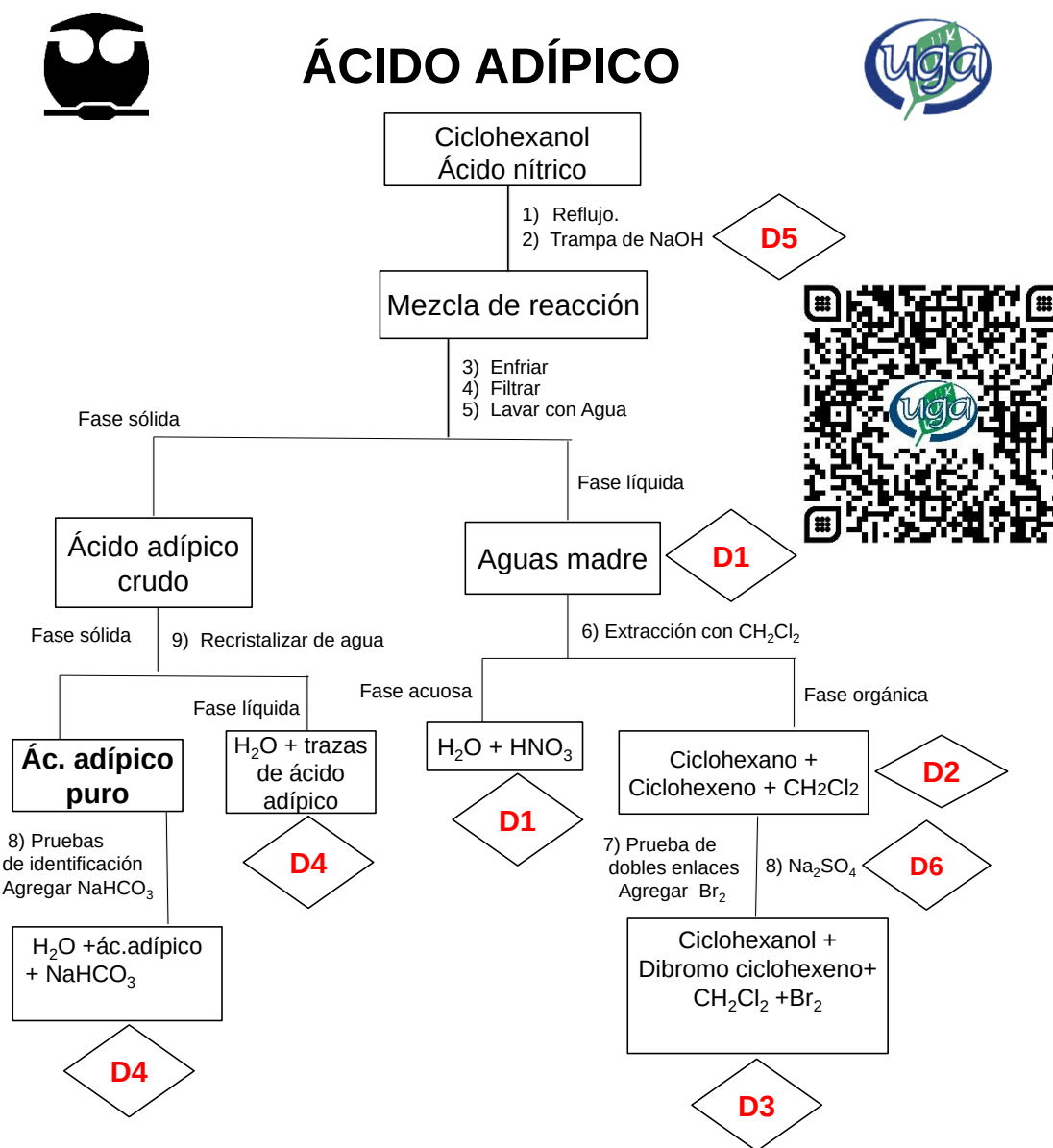
Solución de Br₂ en CH₂Cl₂ (30 mL)

Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 5 minutos para que adquiera la temperatura. Destape cuidadosamente el frasco de bromo dentro de la campana de extracción y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido a 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono (¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).

Disolución de Bicarbonato de sodio al 10% (1 L)

Pesar 100 g de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y verter dentro de matraz aforado de 1000 mL que contenga agua destilada, homogenizar lentamente la sal, posteriormente aforar hasta a 1000 mL (1 L) de volumen final.

XI. Manejo de Residuos.



Esquema 4. Diagrama de flujo de la síntesis de ácido adípico y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 5



DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS I

SÍNTESIS DE BENZOCAÍNA/ BUTIRATO DE ETILO / ANHÍDRIDO FTÁLICO

I. Objetivos.

- Obtener un éster mediante una esterificación de Fischer-Speier.
- Sintetizar un éster empleando catálisis ácida: a) benzocaína a partir del ácido 4-aminobenzoico y etanol o b) butirato de etilo a partir de ácido butírico y etanol.
- Obtener un anhídrido simétrico sólido, mediante la acción deshidratante de un anhídrido líquido en exceso, sobre un ácido dicarboxílico aromático.
- Sintetizar anhídrido ftálico a partir de ácido *o*-ftálico y anhídrido acético.

II. Introducción.

Los ácidos carboxílicos son compuestos orgánicos que presentan sobre el mismo átomo de carbono un carbonilo y un hidroxilo, dando una reactividad muy particular a este tipo de compuestos. Sin embargo, existen compuestos que son derivados de éstos, los cuales se denominan derivados de ácidos carboxílicos, donde se ha sustituido el hidroxilo por otro nucleófilo tal como: halógeno, alcoxi, tioalcoxi, aciloxi o amino. Este cambio de grupo funcional modifica sustancialmente las propiedades y la reactividad de los mismos.

La reacción principal de sustitución nucleofílica que llevan los ácidos carboxílicos así como sus derivados se denomina *Adición: Eliminación*, en la cual parte de un compuesto trigonal plano con hibridación sp^2 , pasando por un intermediario tetraédrico (sp^3) finalizando y regenerando la hibridación y geometría de la materia prima.

III. Conocimientos previos.

- Reacciones de adición nucleofílica sobre el grupo carboxilo.
- Derivados de ácidos carboxílicos y su reactividad relativa.
- Mecanismos de reacción de la esterificación de Fischer-Speier.
- Métodos sintéticos para obtención de benzocaína y sus usos.
- Usos del benzoato de etilo.
- Mecanismo de reacción para la síntesis de anhídrido acético.
- Usos del anhídrido ftálico.

8. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

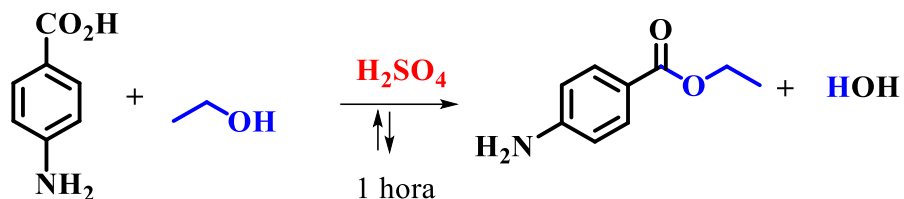
IV. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
Ácido 4-amino benzoico	0.5
Etanol absoluto	5 mL
Ácido Sulfúrico concentrado	0.8 mL
Disolución NaOH 10% m/v	9 mL
Ácido butírico	5.3 mL
Etanol absoluto	10 mL
H ₂ SO ₄ concentrado	1.5 mL
CaCl ₂	0.5 g
Disolución NaHCO ₃ 15%	20 mL
Disolución saturada de NaCl (Salmuera)	10 mL
Ácido o-ftálico	0.5 g
Anhídrido acético	0.83 mL
Cloruro de Calcio anhidro	1 g
Hexano	5 mL

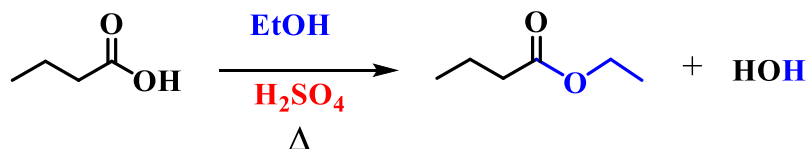
V. Material.

Agitador de vidrio	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Barra para agitación magnética ½ y ¼	2	Pinzas de 3 dedos con nuez	2
Bomba agua recirculadora c/ mangueras	1	Pinzas de 3 dedos c/ nuez para microescala	2
Cámara de elución con tapa	1	Portatermómetro	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre para baño de hielo	1
Embudo de separación 50 mL con tapón	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Espátula cromo-níquel	1	Refrigerante de agua con 3 mangueras	2
Frasco vial	2	T de destilación	1
Matraz bola de fondo plano de 10 mL	1	Termómetro	1
Matraz bola de fondo plano de 25 mL	1	Trampa de humedad para microescala	2
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Trampa Dean-Stark con llave de teflón	1
Matraz Kitasato 50 mL c/ manguera	1	Vaso de precipitados de 30 mL	2
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	2

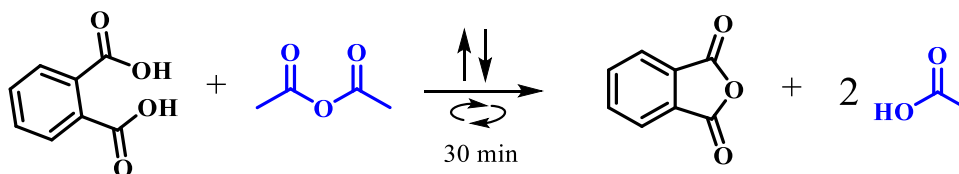
VI. Reacción y Relación Estequiométrica



Reacción 1: Benzocaina	Ácido 4-aminobenzoico	EtOH	H ₂ SO ₄	Benzocaína
Masa molar (g/mol)				
Masa (g)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia (mmol)				
Equivalentes químicos				
Propiedades físicas				



Reacción 2: Butirato de etilo	Ácido butírico	EtOH	H ₂ SO ₄	Butirato de etilo
Masa molar (g/mol)				
Masa (g)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia (mmol)				
Equivalentes químicos				
Propiedades físicas				



Reacción 3: Anhídrido Ftálico	Ácido o-ftálico	Ac ₂ O	Anhídrido Ftálico
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

VII. Procedimiento experimental Benzocaína.

En un matraz redondo de fondo plano de 25 mL provisto de una barra para agitación magnética, pesa y adiciona 0.5 g de ácido *p*-amino benzoico y 5 mL de etanol, enseguida añade lentamente 0.8 mL de ácido sulfúrico concentrado, adapta un refrigerante en posición de reflujo. Lleva la mezcla de reacción a calentamiento bajo reflujo y agitación magnética por un lapso de 1 hora para favorecer que toda la materia prima complete la reacción.

Permite que la mezcla de reacción llegue a temperatura ambiente y vierte ésta dentro de un vaso de precipitado que contenga 9 mL de disolución de NaOH 10% y aproximadamente 10 g de hielo, agita hasta que precipite el *p*-amino benzoato de etilo (benzocaína), verifica el *pH* de la mezcla, si es necesario agrega más disolución de NaOH hasta lograr *pH* = 9-10 y filtra al vacío. Guarda un poco de producto crudo para verificar su punto de fusión del crudo de reacción.

Purifica la benzocaína obtenida por recrystalización de etanol/agua (par de disolventes), filtra al vacío los cristales obtenidos, seca el producto y determina su punto de fusión del producto *crudo* vs. *recrystalizado*.

Nota: para recrystalizar la benzocaína emplea el **menor** volumen de EtOH posible (aprox 5 mL) y mantén este volumen constante durante el proceso de recrystalización, al momento de añadir el disolvente No.2 (agua) puedes añadir pedazos de hielo en lugar de agua helada.

Realiza una placa de CCF comparando el ácido *p*-amino benzoico vs. Benzocaína, empleando mezcla de eluyentes Hex:AcOEt 1:1.

Procedimiento experimental Butirato de etilo.

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL provisto de agitador magnético se agrega Ácido butírico (5.3 mL), etanol absoluto (10.0 mL) y H₂SO₄ concentrado (1.5 mL), se conecta un refrigerante de agua en posición de reflujo, se adapta una trampa de humedad con CaCl₂ y se calienta a reflujo la mezcla de reacción por lapso de 1.0 hora.

Finalizado el tiempo de reacción se levanta el refrigerante de agua y se le conecta al matraz la trampa de Dean-Stark con la llave lateral cerrada (ver **Figura 4**), se continua el calentamiento hasta que se halla destilado un volumen aproximado de 10 mL. Una vez concluido de destilar los 10 mL se apaga el calentamiento y se eleva el sistema para que se enfríe a temperatura ambiente, enseguida verter la mezcla de reacción dentro de un embudo de separación y agrega 15 mL de H₂O helada, desecha la fase acuosa, el éster se encuentra en la fase orgánica, la fase orgánica (superior), se lava con 10 mL de salmuera (disolución saturada de NaCl), nuevamente desechan la fase acuosa.

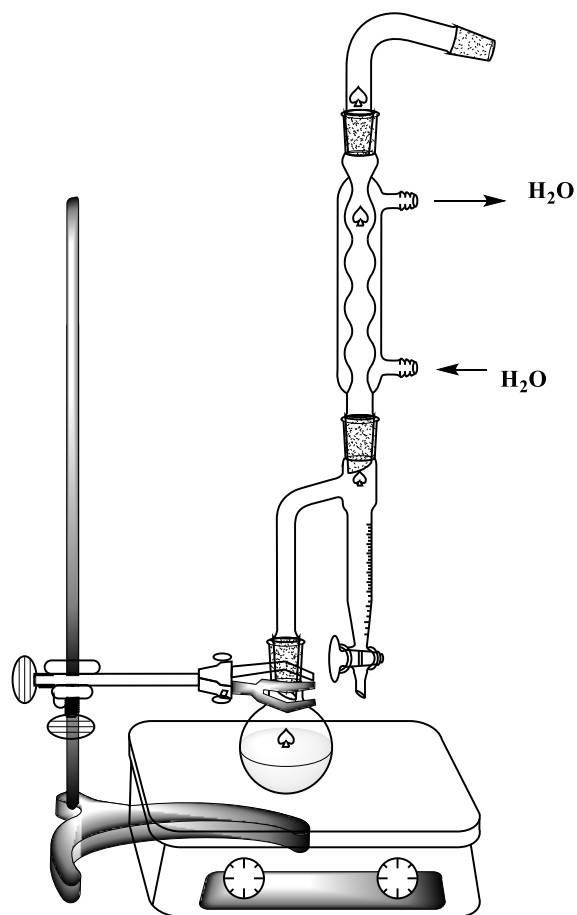


Figura 4. Sistema empleando trampa Dean-Stark para la síntesis de butirato de etilo.

Posteriormente se neutraliza la fase orgánica con disolución de NaHCO_3 15% (2 x 10 mL) **cuidado** se desprenderá CO_2 (estará presurizado) verificar el pH de las fases acuosas (pH = 7), finalmente realiza lavados con agua (2x10 mL) y recupera la fase orgánica, la cual se seca empleando Na_2SO_4 anhidro.

Por último, monta un sistema de destilación simple y decanta cuidadosamente la fase orgánica dentro de un matraz de 10 mL de fondo plano provisto de agitador magnético y se destila, coleccionar la fracción que destila cerca de $65\text{--}75^\circ\text{C}$, el matraz Erlenmeyer donde se colecta debe estar inmerso de un baño de hielo. Pesar y medir el volumen coleccionado del butirato de etilo destilado para calcular el % de rendimiento.

Procedimiento experimental Anhídrido ftálico.

En un matraz redondo de fondo plano de 10 mL provisto de barra para agitación magnética coloque 0.5 g de ácido *o*-ftálico y 0.83 mL de anhídrido acético, efectúe la adición en la campana evitando cualquier tipo de derramamiento. Adapte el refrigerante en posición de reflujo, en la parte superior del refrigerante coloque una trampa en cuyo interior tenga

cloruro de calcio, ponga la mezcla de reacción bajo agitación magnética y reflujo por lapso de 30 minutos.

Finalizado el tiempo de reacción se deja enfriar un poco y coloque el matraz dentro de un baño de hielo hasta observar que solidifique el producto, enseguida filtre al vacío los cristales formados, de ser necesario emplee un poco de hexano muy frío (5 mL aprox) para ayudarse a filtrar los cristales. Determine el punto de fusión y calcule el rendimiento experimental.

El producto final etiquételo y guárdelo para la siguiente sesión experimental, será una de sus materias primas.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Podría utilizarse H_2SO_4 diluido para la Esterificación de Fischer-Speier?
2. Si se desea eliminar el agua del seno de la reacción para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster ¿cómo modificaría la técnica empleada?
3. ¿Daría buenos resultados usar ácido 4-aminobenzoico en exceso, en lugar de etanol?
4. ¿Qué función tiene el CaCl_2 en las reacciones?
5. ¿En el experimento del anhídrido ftálico para qué se usa el hexano? ¿se podría emplear otro disolvente en su lugar? ¿por qué?
6. ¿Qué función tiene el anhídrido acético en la síntesis de anhídrido ftálico?

IX. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
2. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
3. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
4. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Trumper, P. K. Microscale Organic Laboratory **1994**, 3^{era} Edición, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
5. Pavia, D.L Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Microscale Approach **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
6. Vogel, A. I. Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Editorial Prentice-Hall, 5^{ta} Edición, Londres, Inglaterra.
7. Williamson Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Cengage Learning Brooks/Cole, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

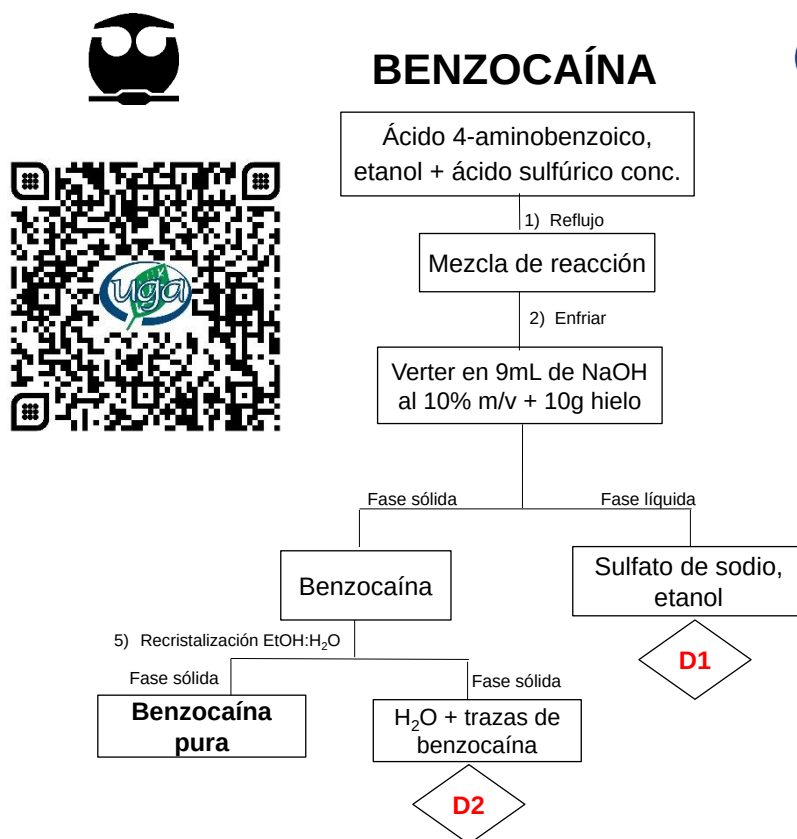
Disolución de NaOH al 10%

Pesar 100 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

Disolución de Bicarbonato de sodio al 15% (1 L)

Pesar 150 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y verter dentro de matraz aforado de 1000 mL que contenga agua destilada, homogenizar lentamente la sal, posteriormente aforar hasta a 1000 mL (1 L) de volumen final.

XI. Manejo de Residuos.



D1: Desechar la disolución por el drenaje si presenta un pH neutro. En caso contrario, neutralizar primero y luego desechar.

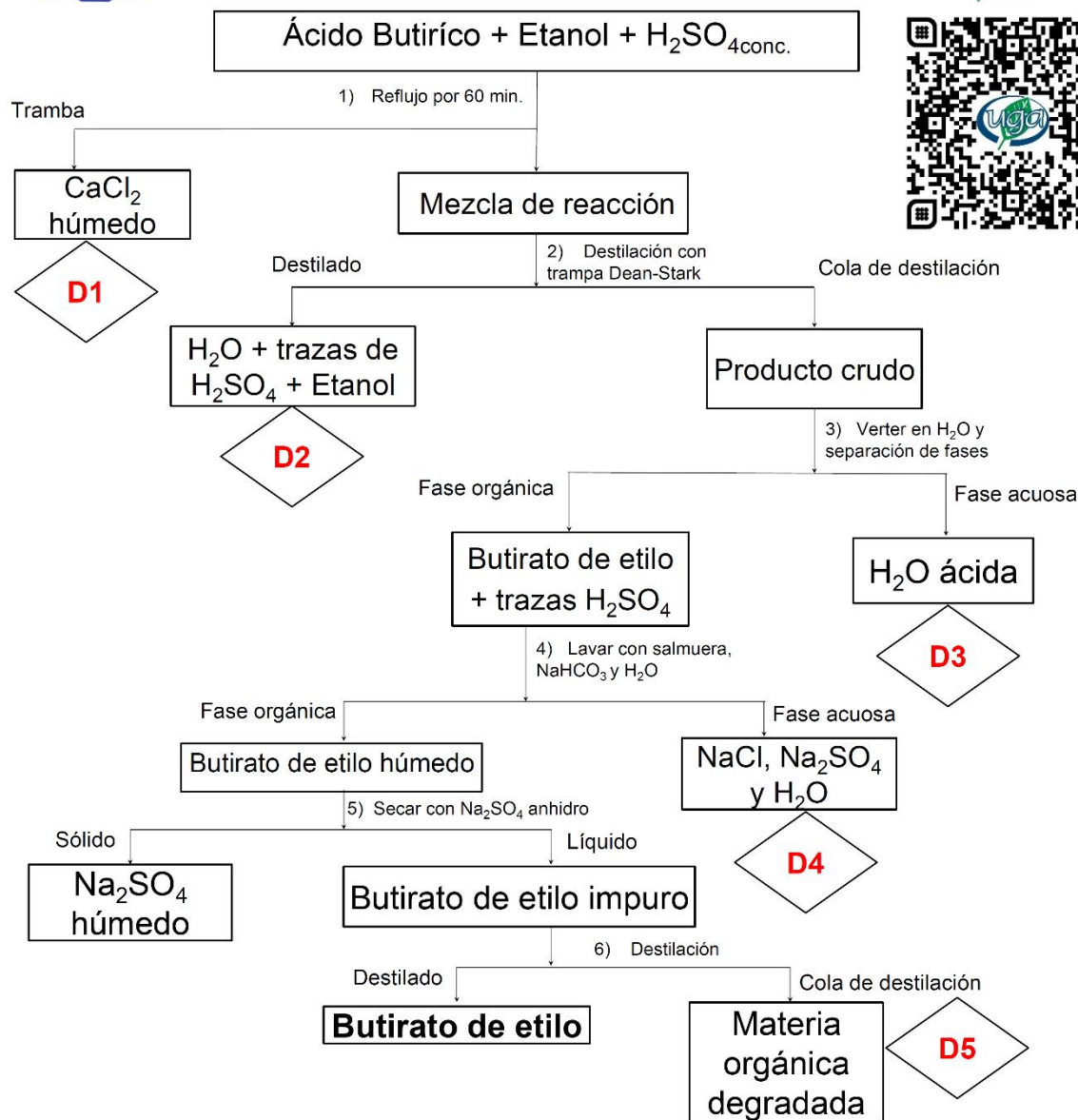
D2: Adsorber sobre carbón activado e incinerar. La fase sólida se neutraliza y desecha.

Esquema 5. Diagrama de flujo de la síntesis de benzocaína y su manejo de residuos.



Síntesis de Ésteres

Obtención de Butirato de Etilo

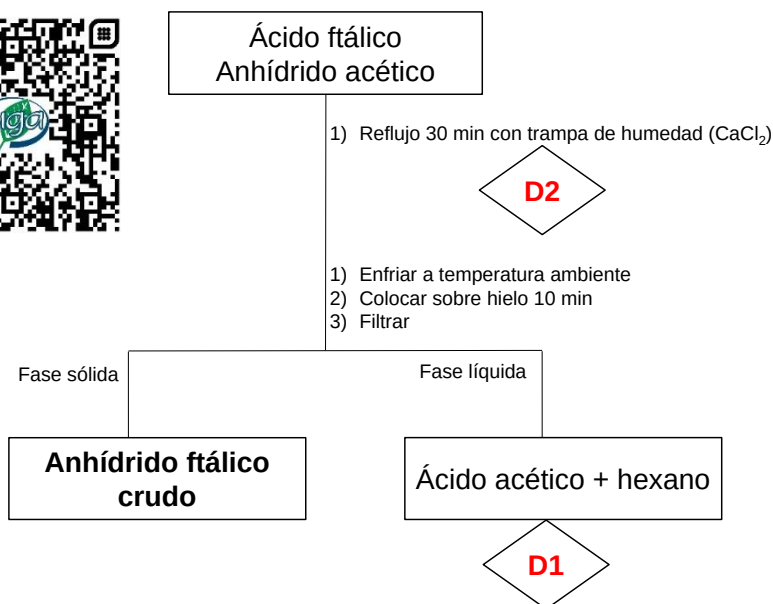


- D1:** Secar en mufla para su re-uso
D2: Recuperar el etanol por destilación, si el volumen es considerable.
D3 Y D4: Verificar pH y desechar neutro
D5: Mandar a incineración.

Esquema 6. Diagrama de flujo de la síntesis de butirato de etilo y su manejo de residuos.



ANHÍDRIDO FTÁLICO



D1: Recuperar el hexano por densidad y verificar el pH al residuo. Neutralizar y desechar por el drenaje.

D2: Se reserva para su reutilización o se envía a incineración.

Esquema 7. Diagrama de flujo de la síntesis de anhídrido ftálico y su manejo de residuos

PRÁCTICA 6



DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS II

SÍNTESIS DE PARACETAMOL / FLUORESCEÍNA

I. Objetivos.

- Obtener amidas mediante una acetilación de una amina aromática primaria, de manera sencilla y regioselectiva.
- Sintetizar paracetamol a partir del 4-aminofenol y anhídrido acético.
- Emplear un derivado de ácido carboxílico (anhídrido de ácido) para realizar una reacción típica de acilación de Friedel & Crafts.
- Ejemplificar una doble acilación de Friedel & Crafts.
- Sintetizar fluoresceína sódica a partir de anhídrido ftálico y resorcinol.
- Analizar la estructura π deslocalizada de la fluoresceína, así como sus propiedades fluorescentes.

II. Introducción.

La reacción de acetilación es una reacción de sustitución donde se introduce un grupo acetilo (CH_3CO) y se desplaza un hidrógeno activo de un grupo hidroxilo (OH) o un grupo amino (NH_2). Cuando se desplaza el átomo de hidrógeno de un hidroxilo se obtiene un éster (acetato en específico), mientras que cuando se desplaza el átomo de hidrógeno de una amina se obtienen amidas.

El grupo acetilo funge perfectamente como un grupo protector de hidroxilos, es muy empleado en la síntesis de productos farmacéuticos inhibidores no selectivos de la COX-1 , de alta demanda tales como: aspirina y paracetamol, donde la función del grupo acetilo permite el acceso de forma más eficiente del fármaco a la membrana celular, la presencia del grupo acetilo en este tipo de compuestos permite un acceso más rápido al interior de las células y de esta manera tener un efecto farmacológico más rápido y sostenido. También se ha utilizado recientemente para alargar la vida útil de la madera al acetilar los hidroxilos libres presentes en la celulosa y lignina que forman parte de su estructura.

Una de las reacciones más importantes en la síntesis orgánica es sin duda la acilación de Friedel & Crafts, en la cual se obtienen cetonas aromáticas a partir de anillos aromáticos y haluros de ácido y/o anhídridos de ácido, dicha reacción generalmente es

catalizada por algún ácido de Lewis, sin embargo, como veremos a continuación en ocasiones procede perfectamente en presencia de ácidos de Brönsted.

El producto químico que se sintetizará en este experimento es un compuesto de alto valor agregado y de múltiples aplicaciones, el cual se obtiene a partir de reactivos sencillos mediante el empleo de una doble acilación de Friedel & Crafts: *fluoreseceína*.

Los anhídridos de ácido son el segundo derivado de ácidos carboxílicos con una mayor reactividad, únicamente precedidos por los haluros de ácido; ambos reactivos son empleado como materias primas para llevar a cabo la reacción de acilación de Friedel & Crafts.

La palabra luminiscencia proviene del latín (*lumen* = luz) y fue introducida por primera vez por el físico Wiedemann en 1888 para describir a: “aquellos fenómenos de luz los cuales no están condicionados a un incremento de la temperatura”.

La luminiscencia es más precisamente definida como la emisión espontánea de radiación desde una especie electrónicamente excitada o una especie vibracionalmente excitada hacia el ambiente.

En el fenómeno de fluorescencia, los *fluoróforos* juegan el rol central, ya que éstos son una parte del compuesto que causa que la molécula absorba energía de una longitud de onda específica y emita radiación de mayor longitud de onda.

La absorción de energía (fotones) favorece la promoción de los electrones a niveles excitados de muy alta energía, posteriormente los electrones comenzaran su proceso de relajación hasta llegar al orbital LUMO, desde el cual la energía previamente absorbida por la molécula será liberada en forma de luz.

La fluoreseceína es uno de los pigmentos fluorescentes mejor conocidos, fue sintetizada por primera vez por Adolf von Baeyer en 1871, este compuesto muestra una fuerte dependencia del pH, absorbe ($\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$) y emite ($\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$). Tiene muchísimas aplicaciones las cuales van desde el ámbito médico hasta trazadores de contaminantes en ríos.

III. Conocimientos previos.

1. La acetilación como grupo protector de alcoholes y aminas.
2. Nomenclatura, síntesis y propiedades fisicoquímicas de amidas.
3. Métodos sintéticos para obtención de paracetamol y sus usos.
4. Acilación de Friedel & Crafts.
5. Empleo de anhídridos de ácido en la reacción de acilación de Friedel & Crafts.
6. Mecanismo básico de una acilación de Friedel & Crafts.
7. Fenómeno de fluorescencia.
8. Diferencia entre fluorescencia y fosforescencia.

9. Requisitos estructurales para la fluorescencia.
10. Fenómeno de extinción de emisión por agregación.
11. Mecanismo de reacción de la síntesis de fluoresceína.
12. Usos y aplicaciones de la fluoresceína
13. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reactivos. Paracetamol

Reactivos	Cantidad
4-amino fenol	0.4 g
Anhídrido acético	0.35 mL

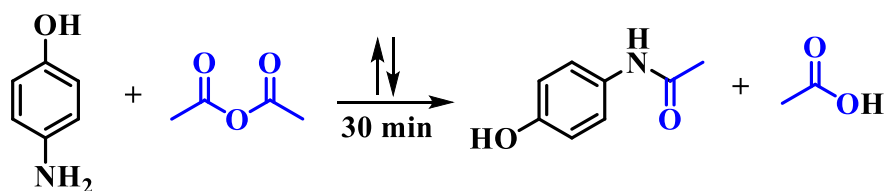
Reactivos. Fluoresceína

Reactivos	Cantidad
Anhídrido Ftálico	0.05 g
Resorcinol	0.07 g
Disolución NaOH 1M	5.0 mL
H ₂ SO ₄	0.1 mL

V. Material.

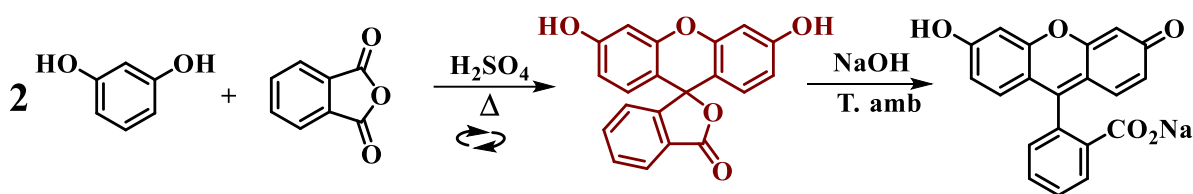
Agitador de vidrio	1	Parrilla de calentamiento agitación magnética	1
Barra para agitación magnética / arroz	2	Pinzas de tres dedos con nuez	2
Bomba de agua sumergible	1	Pinzas de 3 dedos para microescala	1
Cámara de elución con tapa	1	Pipeta graduada de 1 mL	4
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Tapón de plástico medida 14/23	1
Espátula de acero inoxidable	1	Tubo de ensaye	2
Frasco vial	2	Recipiente peltre	1
Matraz bola de fondo plano de 10 mL	2	Recipiente plástico para hielo	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Refrigerante de agua con mangueras	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Vaso de precipitados de 50 mL	2
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vaso de precipitados de 30 mL	2
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	2

VI. Reacción y Relación Estequiométrica



Reacción Paracetamol	4-amino fenol	Ac ₂ O	Paracetamol
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

Fluoresceína



VII. Procedimiento experimental.

1) Paracetamol.

En un matraz redondo de fondo plano de 10 mL provisto de una barra de agitación magnética, adicione 0.35 mL de anhídrido acético, 0.4 g de 4-amino fenol y 0.5 mL de agua. Adapte un refrigerante en posición de reflujo y lleve la mezcla de reacción a reflujo de agua con agitación magnética por lapso de 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción, permita que la mezcla de reacción se enfríe ligeramente y proceda a introducir el matraz dentro de un baño de hielo por unos 10 minutos hasta que precipite el producto. Filtre el sólido al vacío y lave con agua fría, guarde un poco de paracetamol sin recrystallizar.

Purifique el paracetamol obtenido mediante recrystallización de agua, el paracetamol tiene un ligero color violeta, si así lo considera necesario emplee carbón activado. Filtre los cristales obtenidos al vacío, pese el sólido obtenido y calcule el rendimiento experimental de la reacción por último determine y compare el punto de fusión del paracetamol crudo vs. recrystallizado.

Realice una cromatografía en capa fina para comprobar la pureza tanto del reactivo (4-amino fenol) y del producto obtenido empleando una mezcla de eluyentes 9:1 (AcOEt:Hexano).

2) Fluoresceína.

En un matraz bola de fondo plano provisto de agitador magnético (arroz) agregue 0.05 g de anhídrido ftálico y 0.07 g de resorcinol. Colocar dicho matraz en un baño de

hielo, llevarlo a la campana y agregar con una pipeta Beral limpia 3 gotas de H_2SO_4 concentrado, dejar un par de minutos enfriándose. Introduzca con cuidado la mezcla de reactivos dentro de la cámara de luz UV y observe si emiten fluorescencia los reactivos por sí mismos.

Posteriormente calentar sobre la parrilla de calentamiento con agitación magnética hasta que fundan los sólidos y reaccionen entre sí para obtener fluoresceína, un sólido de color rojizo. Deje enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y con cuidado introduzca ésta a la cámara de luz UV y observe si la mezcla de reacción emite fluorescencia al contacto con la luz ultravioleta.

Una vez fundidos los reactivos y enfriada a temperatura ambiente la mezcla de reacción y se diluyen con 3 mL de agua y 5 mL de disolución de NaOH 1M (pH=8), agite en la parrilla hasta su total homogenización, con cuidado introduzca la disolución de fluoresceína sódica a la cámara de luz UV y observe si emite fluorescencia al contacto con la luz UV.

Por otra parte, en un vaso de precipitado de 30 mL prepare 10 mL una disolución **1:10** de fluoresceína sódica: H_2O . Transfiera unos 3 mL a un tubo de ensaye y observe el tubo de ensaye dentro de una cámara de luz UV. Anote todas sus observaciones y discuta.

Nota: Enjuague todo el material con un poco de disolución de NaOH 1M antes de lavar, colocar la disolución de enjuague en el contenedor de residuos respectivo.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Podría utilizarse ácido acético en lugar del anhídrido acético para preparar el paracetamol?
2. ¿Por qué en la síntesis de paracetamol no empleamos cloruro de acetilo en lugar de anhídrido acético?
3. ¿Por qué la fluoresceína es un compuesto pH dependiente?
4. De acuerdo con la velocidad de reacción en la síntesis de fluoresceína, ¿cómo consideras la reactividad de los anhídridos de ácido?
5. ¿Qué fenómeno se presenta al realizar disoluciones de fluoresceína?
6. ¿Estructuralmente y ópticamente señala las diferencias entre la fluoresceína y la rodamina?

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
4. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Trumper, P. K. Microscale Organic Laboratory **1994**, 3^{era} Edición, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
5. Vogel, A. I. Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Editorial Prentice-Hall, 5^{ta} Edición, Londres, Inglaterra.
6. Pavia, D.L Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Microscale Approach **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
7. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: principles and applications* **2012**, Wiley-VCH, 2^{da} Edición, Weinheim Alemania.
8. Sauer, M.; Hopkens, J.; Enderlein, J. Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging **2011**, Wiley-VCH, 1^{era}, Weinheim, Alemania.
9. Pay, A. L.; Kovash, C.; Loge, B. A. *J. Chem. Educ.* **2017**, 94(10), 1580-1583.
10. Burgess, K.; Ueno, Y.; Jiao, G.S. *Synthesis* **2004**, (15), 2591-2593.

X. Apéndice: Preparación de reactivos

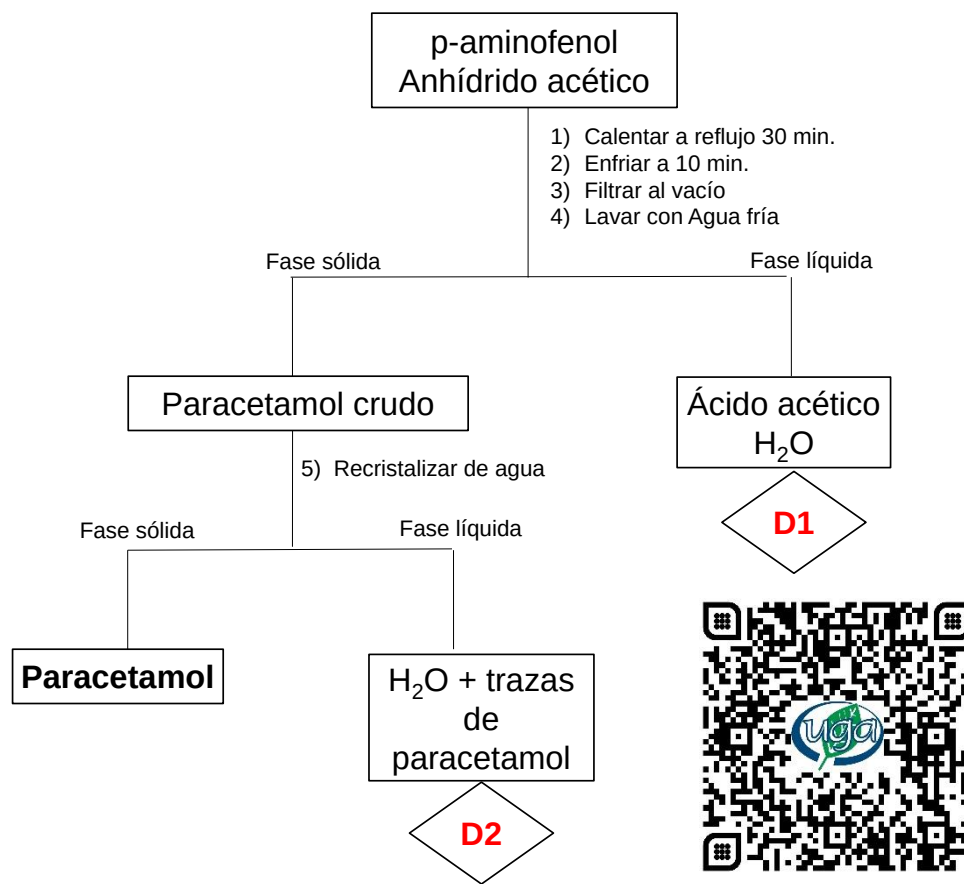
Disolución de NaOH 1M (1 L)

Pesar 40 gramos de NaOH y colocarlos al interior de un matraz aforado de 1000 mL, colocar éste dentro de un baño de hielo y aforar a 1L con Agua destilada. Agitar suavemente cuando la disolución esté a temperatura ambiente y almacenar.

XI. Manejo de Residuos.



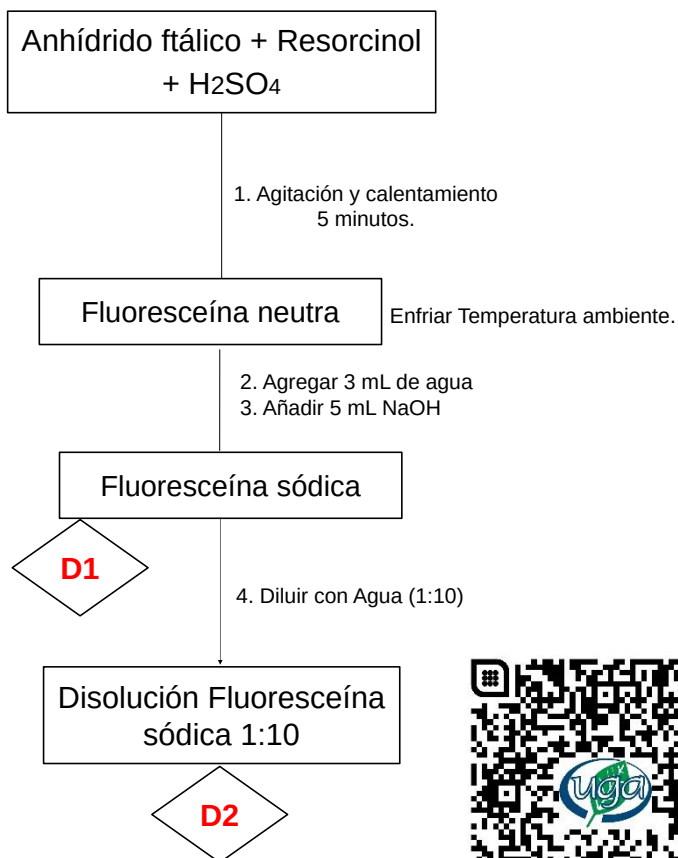
PARACETAMOL



Esquema 8. Diagrama de flujo de la síntesis de paracetamol y su manejo de residuos.



FLUORESCEÍNA



D1 y D2: Medir pH, neutralizar y desechar.



Esquema 9. Diagrama de flujo de la síntesis de fluoresceína sódica y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 7



LIPIDOS I

AISLAMIENTO DE TRIMIRISTINA

I. Objetivo.

Aislar un triglicérido mediante una extracción sólido-líquido de nuez moscada.

II. Información.

Los lípidos son un grupo de compuestos químicos muy diversos cuya único común denominador es la solubilidad en disolventes apolares debida a la presencia de gran cantidad de regiones hidrocarbonadas y de ausencia o poca presencia de grupos funcionales polares.

La gran mayoría de los organismos, utilizan los lípidos como reservorios de energía al ser fácilmente metabolizados y generar gran cantidad de energía por mol. Los mamíferos los acumulamos en forma de grasas, peces y algunos insectos en forma de ceras, los vegetales en forma de aceites, incluso de aroma y sabores muy agradables.

Los fosfolípidos y esteroides constituyen alrededor de la mitad de las membranas biológicas. También los hay que cumplen funciones biológicas como cofactores de enzimas, acarreadores de electrones, pigmentos fotoabsorbentes, agentes emulsificantes, vitaminas u hormonas.

Los lípidos, pueden ser separados fácilmente de otras biomoléculas por procesos de extracción, empleando su alta solubilidad en disolventes orgánicos apolares y su casi nula solubilidad en agua.

III. Conocimientos previos.

1. Métodos de extracción sólido-líquido.
2. Disolventes empleados en extracción sólido-líquido
3. ¿Qué son los triglicéridos, estructura química y sus propiedades físicas y químicas?
4. ¿Qué es la Trimiristina, estructura química, propiedades químicas y empleo industrial?

IV. Reactivos.

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Nuez moscada en polvo*	7-8 gramos	Diclorometano	70 mL
Metanol	80 mL		

*Deberá ser proporcionada por el estudiante.

V. Material.

Barra de agitación magnética	1	Parrilla calentamiento agitación magnética	1
Bomba de agua sumergible	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	3
Cámara de elución con tapa	1	Portatermómetro	1
Colector u ojiva de destilación	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Espátula de acero inoxidable	1	Refrigerante de agua con mangueras	1
Matraz bola de 100 mL	1	T destilación 14/23	1
Matraz Erlenmeyer de 100 mL	1	Termómetro de -10° a 300° C	1
Matraz Erlenmeyer de 250 mL	1	Vidrio de reloj	1
Matraz Kitasato de 125 mL con manguera	1		

VI. Procedimiento experimental Soxhlet.

Engrase bien todas las juntas del sistema de destilación Soxhlet y adicione 50 mL de CH_2Cl_2 en el matraz de fondo plano de 100 mL al igual que una barra de agitación magnética, monte el sistema de extracción Soxhlet, elabore un cartucho de papel filtro y llénelo con nuez moscada, coloque el cartucho lleno de nuez moscada (aproximadamente 7 g.) dentro de la cámara del sistema Soxhlet, enseguida comience con la agitación magnética y lleve el sistema a reflujo de diclorometano. Permita que se completen al menos 6 ciclos de reflujo del sistema.

Retire con cuidado el cartucho de la cámara, con el volumen colectado de diclorometano, si dentro del matraz bola de fondo plano existen trazas de sólidos, antes de proceder a la destilación realice una filtración por gravedad para retirar los sólidos presentes en ella, posteriormente monte un sistema de destilación simple y destile diclorometano hasta que el matraz con la disolución de trimiristina contenga aproximadamente 25 mL de diclorometano, colecte el diclorometano destilado en un matraz Erlenmeyer de 100 mL sumergido en un baño de hielo.

Transfiera la disolución concentrada de trimiristina a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, enjuague el matraz de la destilación con 5 mL de diclorometano y reúnalos con el anterior.

Mida 70 mL de metanol frío en una probeta graduada y adiciónelo lentamente y con agitación suave al concentrado de diclorometano. Deje reposar el matraz dentro de un recipiente con hielo por unos minutos el sólido formado. Filtre al vacío y lave el filtrado con 2 porciones de 10 mL de diclorometano/metanol 1:1.

Seque el sólido obtenido y calcule el rendimiento de la extracción con base en la masa de nuez moscada inicial empleada. Determine punto de fusión experimental y realice una cromatopla en capa fina para verificar su pureza.

Etiquete el producto final y almacénelo para la siguiente sesión experimental, será su materia prima.

VII. Cuestionario.

1. ¿Cómo sugieres se podría mejorar el % de extracción de trimiristina?
2. ¿Qué otros disolventes pueden ser empleados para la extracción de la trimiristina y por qué?
3. ¿Por qué el etanol es comúnmente empleado para extraer agentes saborizantes, se podría usar éter etílico o cloroformo para dicho uso?
4. ¿Explicar cómo el diclorometano y el metanol utilizados en esta práctica (D₃) pueden ser separados y recuperados para usarse nuevamente?

VIII. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Doyle, P.M.; Mungall, W. Experimental Organic Chemistry **1980**, John Willey & Sons, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.

IX. Manejo de Residuos.

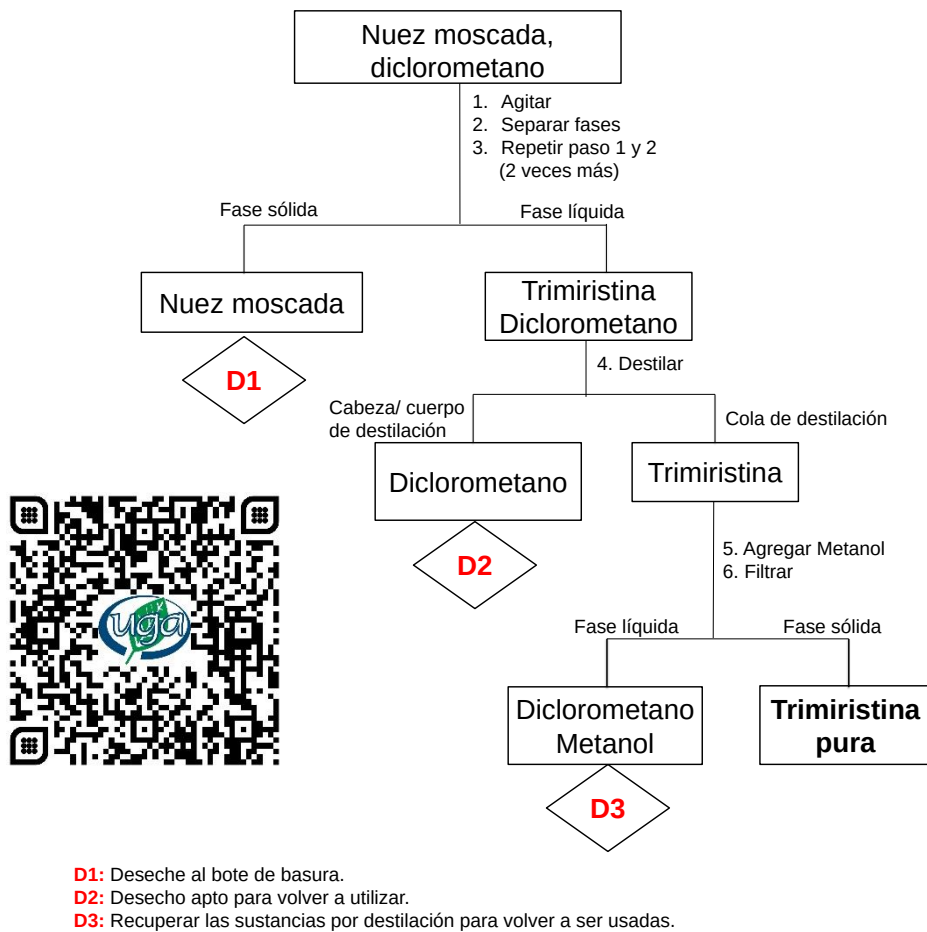


Figura 10. QR /Diagrama de flujo de la extracción de Trimiristina y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 8



LIPIDOS II

SAPONIFICACIÓN DE TRIMIRISTINA

I. Objetivos.

- Realizar una reacción de hidrólisis alcalina (saponificación) de un triglicérido.
- Obtener ácido mirístico a partir de trimiristina.

II. Introducción.

La hidrólisis alcalina de triglicéridos o algunos aceites vegetales se conoce comúnmente como saponificación de grasas, ya que se forma una sal sódica o potásica del ácido graso correspondiente mejor conocido como jabón, de ahí el nombre de la reacción *sapon* = jabón (latín).

La disociación de las grasas mediante un medio básico es un proceso exotérmico, sin embargo, se requiere adicionarle calor al sistema para que se complete la reacción.

III. Conocimientos previos.

- Ácidos grasos superiores: nomenclatura, estructura, número de carbonos, saturados/insaturados.
- Reacción de hidrólisis de ésteres: hidrólisis ácida vs hidrólisis alcalina.
- Reacción de saponificación y su mecanismo de reacción.
- Jabones: definición, obtención, composición.
- Índice de saponificación.
- Usos del ácido mirístico.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reactivos.

Trimiristina	0.5 g	Hexano	5 mL
Etanol	10 mL	Metanol	10 mL
Éter etílico	5 mL	Disolución HCl 20% v/v	10 mL
Disolución de NaOH al 20%	2.5 mL	Agua destilada	10 mL

Purifica el ácido mirístico obtenido por recristalización por par de disolventes de metanol-agua, seca y pesa el producto obtenido, con base a la masa recuperada calcula el rendimiento de la reacción y determina el punto de fusión experimental y compáralo con el punto de fusión de la trimiristina.

Nota: No observable en el video (Realiza una cromatoplaqueta de CCF para comprobar la pureza del producto, comparándola con la materia prima: trimiristina, empleando como eluyente: Hex:Et₂O 1:1, también pueden realizar la CCF empleando Hex:AcOEt 9:1, de ser necesario revele la cromatoplaqueta con vapores de I₂).

VIII. Cuestionario.

1. ¿Qué evidencia del procedimiento experimental sugiere que el producto aislado es el ácido Mirístico y no la trimiristina o un producto de competencia de reacción?
2. ¿Qué efecto puede tener en el procedimiento de aislamiento si la disolución acuosa de ácido clorhídrico al 20% v/v sólo contiene el 1% de ácido clorhídrico?
3. Describa las ventajas de las reacciones de saponificación sobre la catálisis ácida para la hidrólisis de la trimiristina
4. ¿Con base a tus conocimientos de cristalización sugiere porque el metanol es el disolvente ideal y no el etanol para la recristalización del ácido Mirístico?

IX. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
2. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
3. Doyle, P.M.; Mungall, W. Experimental Organic Chemistry **1980**, John Willey & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos.

Solución de HCl al 20% (1 L)

Medir con una probeta graduada 200 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL y aforar agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

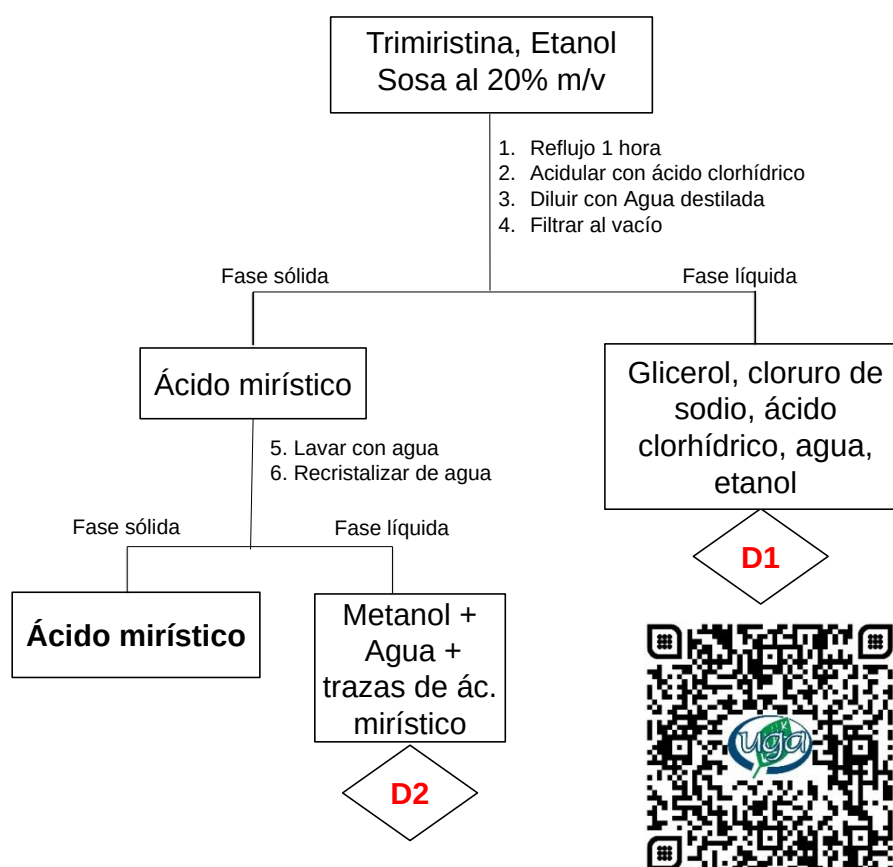
Disolución de NaOH al 20% (1 L)

Pesar 200 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

XI. Manejo de Residuos.



ÁCIDO MIRÍSTICO



Esquema 11. QR/Diagrama de flujo de la obtención de ácido mirístico y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 9



AMINOÁCIDOS & PÉPTIDOS I

SÍNTESIS DEL ÁCIDO HIPÚRICO

I. Objetivos.

- a) Ejemplificar la preparación de un enlace peptídico.
- b) Sintetizar ácido hipúrico a partir de glicina y cloruro de benzoilo.

II. Introducción.

Los aminoácidos son compuestos químicos que tienen la particularidad de mostrar un grupo ácido carboxílico y un grupo amino dentro de la misma molécula, y específicamente el grupo amino se ubica en el $C\alpha$, por lo cual se denominan α -aminoácidos.

Cada α -aminoácido presenta en el átomo de carbono adyacente al grupo carboxilo además del grupo amino una cadena R , la cual es única para cada aminoácido, al presentar 4 sustituyentes diferentes sobre el $C\alpha$, hace que los aminoácidos sean moléculas quirales y presenten actividad óptica, la única excepción es el aminoácido Glicina (Gly), donde su R es un segundo átomo de hidrógeno. Según las proyecciones de Fischer, todos los aminoácidos proteinogénicos son L -aminoácidos.

Así pues, los aminoácidos juegan un rol vital en la formación de bloques de proteínas, así como intermediarios en el metabolismo de los seres vivos. Las proteínas catalizan la mayoría de las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo en nuestro organismo. Para la existencia de la especie humana existen 21 aminoácidos, de los cuales el organismo puede sintetizar únicamente 11 (aminoácidos no esenciales), el resto deben ser ingeridos en la dieta diaria, de hacer falta al menos uno de esos aminoácidos el organismo procede a degradar proteínas musculares con el objetivo de obtener el o los aminoácidos requeridos. El cuerpo humano no almacena aminoácidos para un uso posterior, deben ser ingeridos diariamente en la dieta.

III. Conocimientos previos.

1. Características de los aminoácidos.
2. Propiedades físicas y químicas de los aminoácidos.
3. Enlace peptídico.
4. Métodos sintéticos para obtención de aminoácidos.
5. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reactivos.

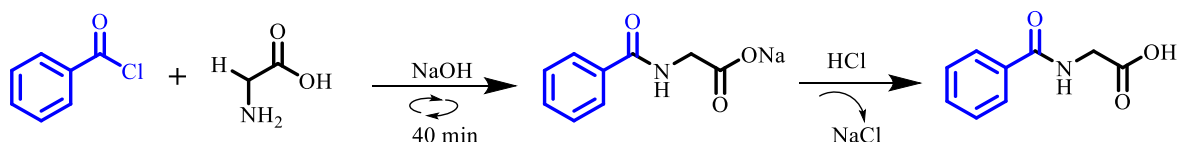
- El estudiante deberá llevar el día del experimento una jeringa de 3 mL.

Reactivos	Cantidad
Glicina	0.3 g
Cloruro de benzoilo	0.5 mL
Disolución NaOH 40 % m/v	0.8 mL
NaOH lentejas	1.5 g
Disolución de HCl 50% v/v	2.0 mL
Diclorometano	5 mL

V. Material.

Agitador de vidrio	1	Parrilla con agitación magnética	1
Barra para agitación magnética	1	Pinzas de tres dedos con nuez	2
Embudo Büchner con alargadera	1	Pinzas de 3 dedos con nuez para microescala	1
Embudo de filtración rápida	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Espátula de acero inoxidable	1	Trampa de Claisen con tapón de hule	1
Matraz bola de fondo plano de 10 mL	1	Trampa de humedad entrada 14/23	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitados de 30 mL	1
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vidrio de reloj	1

VI. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Cloruro de Benzoilo	Glicina	NaOH	Ácido Hipúrico
Masa molar (g/mol)				
Masa (g)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia (mmol)				
Equivalentes químicos				
Propiedades físicas				

VII. Procedimiento experimental.

Construye el sistema descrito en la **Figura 5**, dentro del matraz de fondo plano de 10 mL provisto con una barra para agitación magnética añade 0.3 g de glicina y 2 mL de agua, agita magnéticamente hasta que la glicina se solubilice por completo, enseguida adiciona 0.5 mL de cloruro de benzoilo. Adapta una trampa de Claisen y en la entrada lateral coloca una trampa de humedad que contenga en su interior 4 lentejas de NaOH y en la otra un tapón de hule y una jeringa que contenga 1 mL de disolución de NaOH al 40%.

Adiciona gota a gota y con agitación magnética a temperatura ambiente la disolución de NaOH al 40%, una vez finalizada la adición se observan dos fases, continúa con la agitación por 40 minutos más a temperatura ambiente, conforme pase el tiempo desaparecerán las dos fases para aparecer una única fase.

Finalizado el tiempo, vierte el contenido del matraz en un vaso de precipitados de 30 mL y colócalo dentro de un baño de hielo y adicione al vaso de precipitados gota a gota 2 mL de una disolución de HCl al 50% hasta *pH* 2. Filtra al vacío el sólido formado, lava con 10 mL de agua destilada helada para eliminar los rastros de HCl, posteriormente lava el sólido con 5 mL de diclorometano, reserve un poco de producto crudo para verificar su punto de fusión.

Purifica el producto obtenido por recrystalización simple de agua, filtra al vacío los cristales formados, seca y pesa el producto. Determina el punto de fusión de producto crudo vs. recrystalizado. Con base a la masa obtenida de ácido hipúrico calcule el rendimiento experimental.

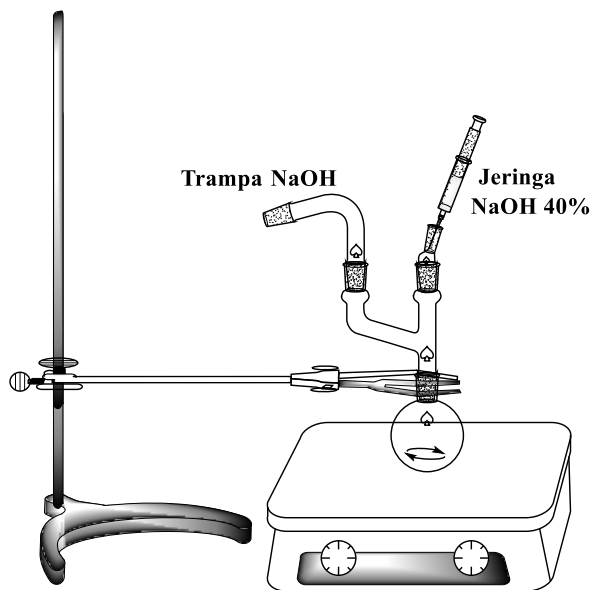


Figura 5. Sistema para la síntesis de ácido hipúrico.

VIII. Cuestionario.

1. ¿De qué fuente natural se obtiene el ácido hipúrico?
2. ¿Por qué se adiciona lentamente el cloruro de benzoilo?
3. ¿Por qué se requiere que la mezcla de reacción de cloruro de benzoilo y glicina sea alcalina?
4. ¿Por qué hay dos fases al inicio de la reacción, y por qué desaparecen al final de la misma?

IX. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
2. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
3. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice: Preparación de reactivos.

Solución de HCl al 50% (1 L)

Medir con una probeta graduada 500 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL y aforar agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. **Importante: NO** invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

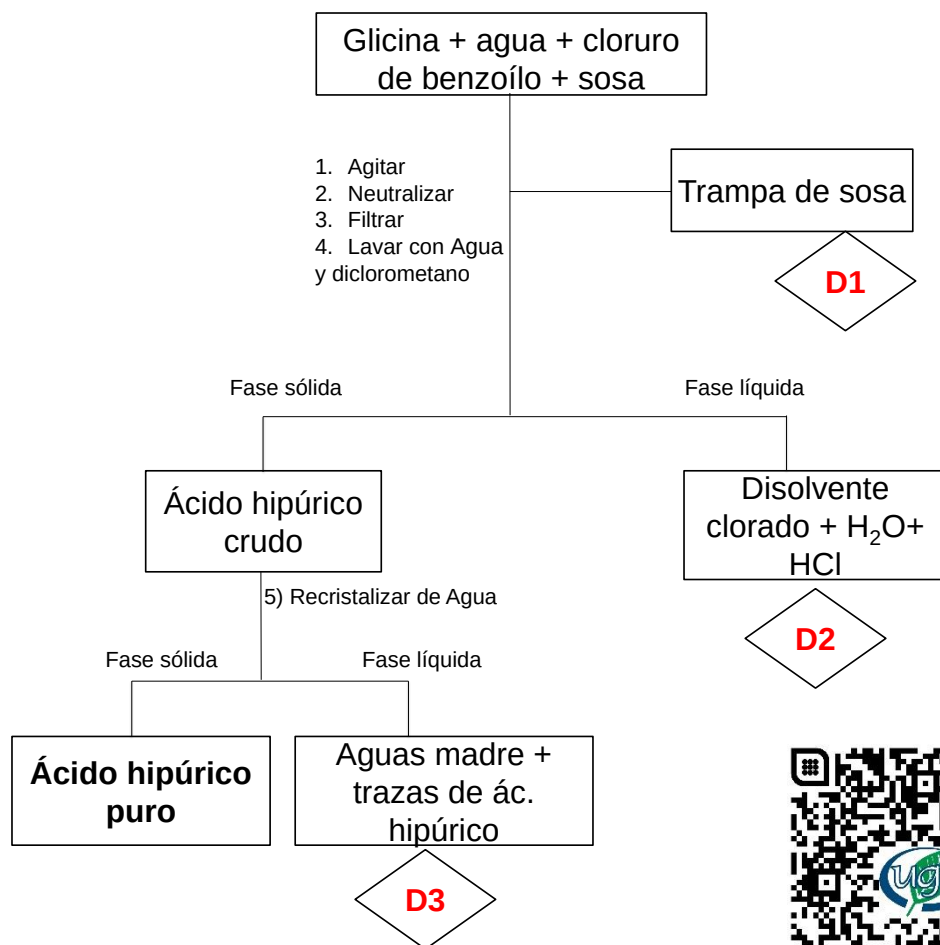
Disolución de NaOH al 40% (1 L)

Pesar 400 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). **Importante:** La disolución desprende calor. Use bata, guantes y lentes de seguridad.

XI. Manejo de Residuos.



ÁCIDO HIPÚRICO



D1: Las hojuelas de sosa se disuelven en agua y se neutralizan.

D2: Destilar para recuperar el disolvente clorado. Neutralizar la cola del destilado.

D3: Neutralizar y eliminar por el drenaje.

Esquema 12. Diagrama de flujo de la síntesis de ácido hipúrico y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 8



AMINOÁCIDOS & PÉPTIDOS II

REACCIÓN *PSEUDO* SANGER / IDENTIFICACION DE AMINOÁCIDOS

I. Objetivos.

- Ejemplificar la reacción tipo Sanger para identificación del amino terminal de una cadena peptídica.
- Sintetizar derivados 2,4-dinitrofenil-AA por medio de una reacción S_NAr .
- Identificar cualitativamente diversos aminoácidos.
- Identificar y observar la presencia de aminoácidos en rastros de huellas dactilares.

II. Introducción.

La secuencia de aminoácidos constituye la estructura primaria de las proteínas, y es de gran importancia conocerla, actualmente se cuentan con métodos automatizados y muy eficientes para determinarla. Sin embargo, no siempre fue así, en 1945 Frederick Sanger un bioquímico inglés propuso una reacción de gran sencillez y de una relevancia incalculable para la época, una sobria reacción de S_NAr : empleando 2,4-dinitrofluorobenceno y haciéndolo reaccionar con algún péptido (nucleófilo) en cuestión, seguido de una hidrólisis ácida suave; de esta manera tan simple pero contrastante con lo laborioso que resultó: en 1953 pudo determinar la secuencia de los 51 AA que constituyen la insulina por lo cual fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1958.³⁻⁴

Por otra parte, la identificación de aminoácidos de esta práctica se fundamenta en la formación de un complejo altamente colorido llamado Púrpura de Ruhemann que absorbe a 570 nm, es una sencilla reacción de formación de iminas entre una tricetona aromática (ninhidrina) que funciona perfectamente como grupo cromóforo y el grupo amino libre de los AA. En el campo de la criminalística se emplea esta reacción para la búsqueda y detección de huellas dactilares al presentarse en el sudor de las palmas y dedos cantidades moderadas de ciertos aminoácidos.⁵⁻⁸

III. Conocimientos previos.

- Mecanismo de Reacción de Sanger.
- Importancia y aplicación de la reacción de Sanger.
- Mecanismo detallado de reacción de AA con reactivo de Ninhidrina.

- Métodos de revelado de huellas dactilares.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

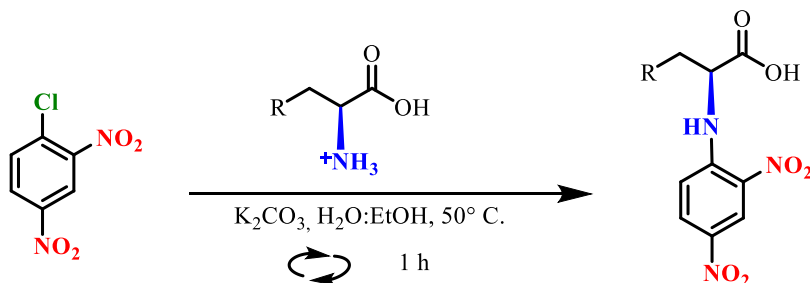
IV. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
2,4-Dinitro clorobenceno	0.4 g
Glicina / Disolución al 0.5 % de Glicina	0.15 g / 1 mL
<i>L</i> -Fenilalanina / Disolución 0.5 % de <i>L</i> -Fenilalanina	0.33 g / 1 mL
Disolución al 0.5 % de <i>L</i> -Leucina	1 mL
Disolución al 0.5 % de <i>L</i> -Prolina	1 mL
Disolución al 0.5 % de <i>L</i> -Ácido glutámico	1 mL
Disolución al 0.5 % de <i>L</i> -Arginina	1 mL
Disolución al 0.5% de Metionina	1 mL
K ₂ CO ₃	0.6 g
Disolución de Ninhidrina al 0.2 %	8 mL
Diclorometano	30 mL
HCl concentrado	1.5 mL
Etanol	10 mL

V. Material.

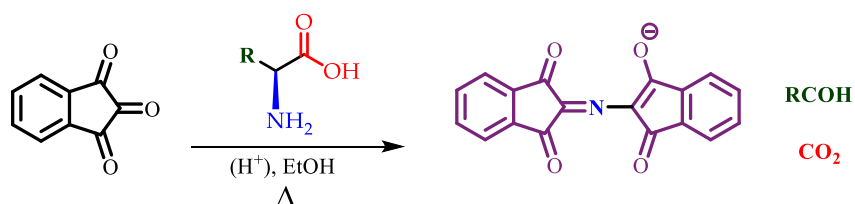
Agitador de vidrio	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	2
Baño María eléctrico	1	Pinzas de 3 dedos con nuez microescala	1
Barra para agitación magnética	1	Pinzas para tubo de ensaye	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de separación 50 mL c/ tapón	1	Recipiente de peltre	1
Espátula de acero inoxidable	1	Refrigerante de aire entrada 14/23	1
Gradilla	1	Tapón de plástico 14/23	1
Matraz bola de 25 mL	1	Termómetro de 0° a 350° C	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Tubos de ensaye de 16 x 150 mm	8
Matraz Kitasato de 125 mL c/ manguera	1	Vasos de precipitado de 150 mL	1
Parrilla con agitación magnética	1	Vidrio de reloj	1

VI. Reacción y Relación Estequiométrica.



	2,4-dinitrocloro benceno	Phe / Gly	K ₂ CO ₃
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Punto de Fusión (° C)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

Reacción con ninhidrina



VII. Procedimiento experimental.

A) Reacción *Pseudo* Sanger.

En un baño de agua a 50° C (**Figura 1**) coloca un matraz bola de 25 mL provisto de agitador magnético y agrega 0.33 / 0.15 gramos del AA correspondiente Fenilalanina / Glicina (1.91 mmol, 1 Eq) y 1.1 gramos K₂CO₃ (7.95 mmol, 4 Eq) disueltos en 5 mL de agua destilada agite magnéticamente por un periodo de 3 minutos, a esta disolución se agregan 0.4 gramos de 2,4-dinitroclorobenceno **DNCB** (1.98 mmol, 1 Eq) y 5 mL de etanol, acopla al matraz el refrigerante de aire (**Figura 1**). Agita vigorosamente la reacción a 50° C por lapso de 1 hora. Una vez finalizada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con 5 mL de agua y se vierte a un embudo de separación y se extrae con CH₂Cl₂ (3x10 mL), nuestro producto deseado está en la fase acuosa.

Se transfiere la fase acuosa a un matraz Erlenmeyer de 50 mL, éste se introduce en un baño de hielo y se acidifica con HCl concentrado (pH 1), hasta la formación de un sólido amorfo color amarillo.

Se filtra al vacío, se retiran del matraz Kitasato las aguas madre y se colocan en el contenedor de residuos apropiado y se seca el sólido. Se pesa y se determina el punto de fusión del mismo. (DNB-Phe 185-186° C / DNB-Gly descompone 195-202° C)

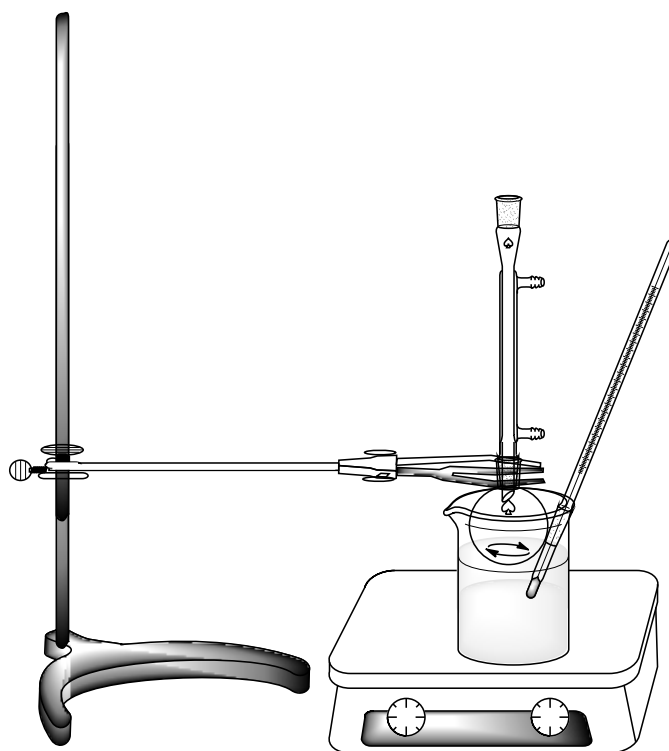


Figura 6. Sistema para la reacción *pseudo* Sanger.

B) Identificación de Aminoácidos y revelado de huellas dactilares.

I) Demostración de la reacción de ninhidrina con aminoácidos

Para iniciar debemos preparar un blanco: agrega a un tubo de ensayo 1 mL de agua y adicionalmente 1 mL de disolución de ninhidrina. Caliéntela por lapso de 1 minuto dentro del baño maría. Posteriormente agregar en cada uno de los 7 tubos de ensayo restantes 1 mL de cada una de las disoluciones de los diferentes aminoácidos disponibles (*L*-Ácido glutámico, *L*-Fenilalanina, Glicina, *L*-Arginina, *L*-Leucina, Metionina y *L*-Prolina) y añadir 1 mL de la disolución de ninhidrina, agitar manualmente para homogenizar completamente, esperar 5 minutos a temperatura ambiente, observar si hay algún cambio, posteriormente calentar 1-2 minutos en baño María. Anota tus observaciones y toma fotografías.

II) Revelado de huellas dactilares

Sobre un pedazo de cartón o papel, haz dos recuadros y dentro del recuadro A) coloca un par de huellas dactilares (quitándose el guante e imprimir la huella), en el recuadro B) frótate con un dedo sin guante la superficie de la frente y/o nariz e imprime nuevamente un par de huellas. Enseguida vuelve a colocarte los guantes y asperje la solución de Ninhidrina, deja secar un par de minutos. Posteriormente calienta gentilmente el papel cartón o papel sobre la superficie caliente de su parrilla. Observa, anota y toma fotografías.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Podrías emplear como base NaOH, en lugar de carbonato? Justifica tu respuesta
2. ¿Por qué se emplean 4 Eq de K_2CO_3 para esta reacción?
3. ¿Por qué la reacción se lleva en agua? ¿Podrías emplear algún otro disolvente?
4. ¿La reacción se llevaría de igual manera empleando un medio ligeramente ácido?
5. ¿Sugiere por qué las huellas de “zonas grasas” revelan más intenso con la ninhidrina?

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. *Química Orgánica* **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Friesen, J. B. *J. Chem. Educ.* **2015**, 92, 487-504.
3. Girod, A.; Ramotoswki, R.; Weyermann C. *Forensic Sci. Int.* **2012**, 223(1-3) 10-24.
4. Hamilton, P. B. *Nature* **1965**, 205(4968), 284-285.
5. Klein, D. R. *Organic Chemistry* **2016**, Editorial John Wiley & Sons, 1^{era} Edición, Nueva Jersey, Estados Unidos de Norteamérica.
6. Levy, A. L.; Chung, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 2899-2900.
7. Sanger, F. *Biochemistry J.* **1945**, 39(5), 507-515.
8. Weyermann, C.; Roux, C.; Champad, C. *J. Forensic Sci.* **2011**, 56(1) 102-108

X. Apéndice: Preparación de reactivos

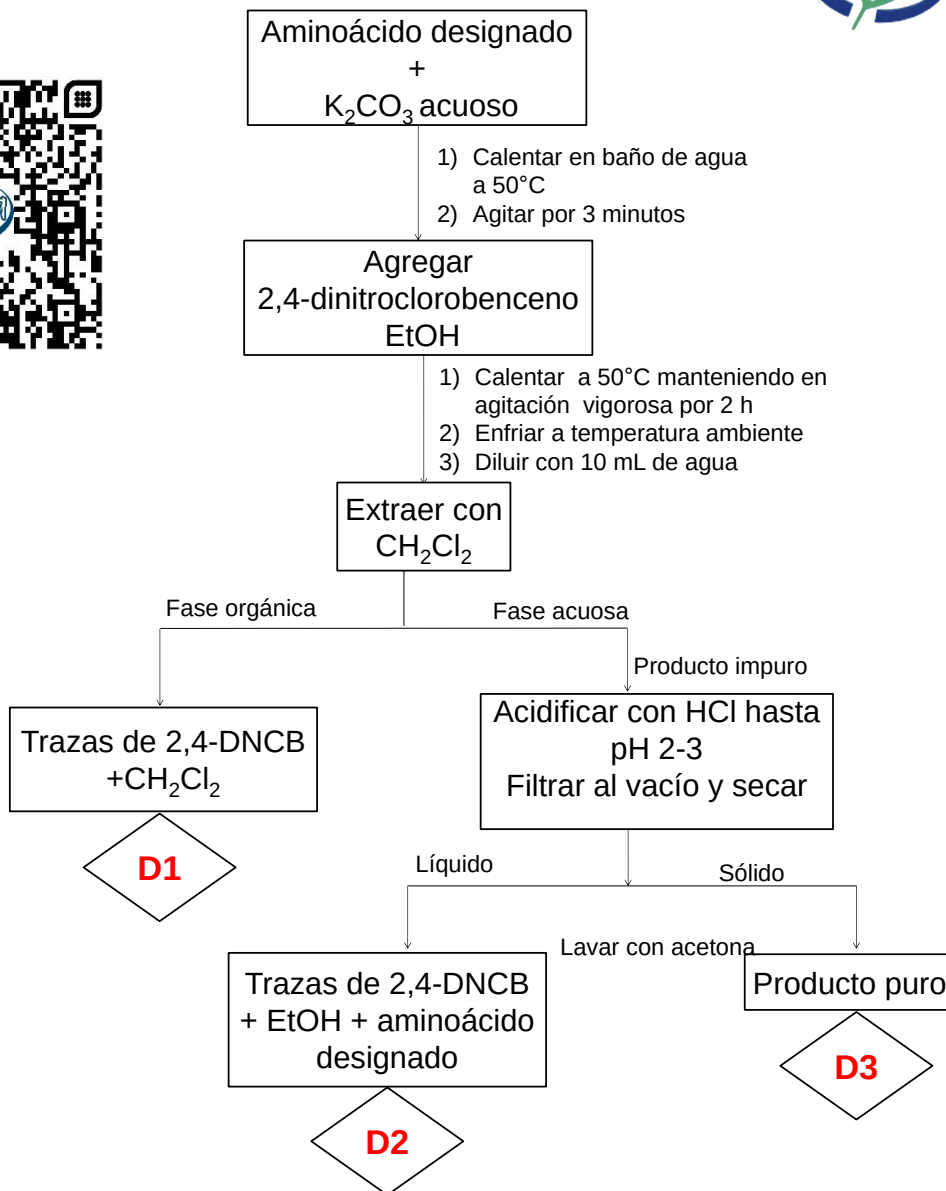
Disolución de aminoácidos al 0.5% (100 mL)

Pesar y colocar 0.5 g del aminoácido correspondiente al interior de un matraz aforado de 100 mL, adicionar 50 mL de agua destilada, agitar suavemente para completar su disolución, posteriormente aforar a 100 mL con agua destilada. Preparar estas disoluciones máximo 1 semana antes ya que son caldos nutritivos para microorganismos.

Disolución de Ninhidrina al 0.2% (100 mL)

Pesar y depositar 0.2 gramos de Ninhidrina dentro de un matraz aforado de 100 mL y agregue 60 mL de Etanol, enseguida adicione 0.5 mL de ácido acético y 4.5 mL de agua destilada, aforar a 100 mL. Agite y almacene en envase ámbar. *Nota:* use bata y guantes para la preparación de esta solución, la ninhidrina mancha la piel al contacto.

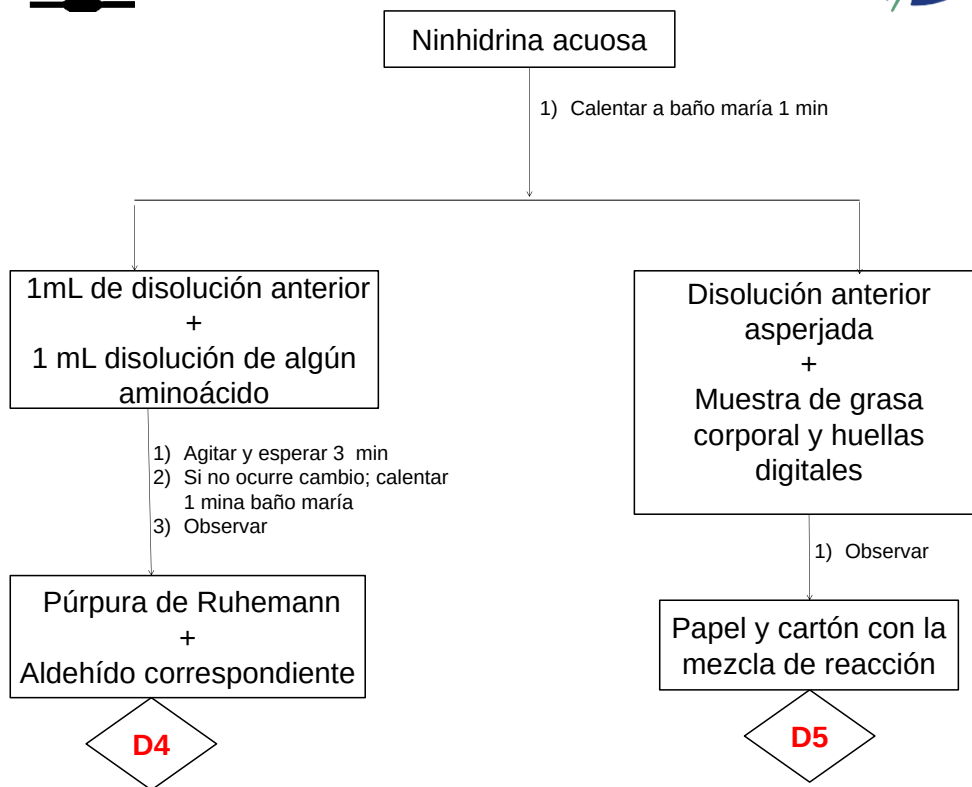
XI. Manejo de Residuos.



D1, D3 y D4: Enviar a incineración.

D2: Si el contenido de EtOH es menor a 10% adsorber sobre carbón activado, enviar el sólido a incineración y desechar neutro. Si el contenido es mayor a 10% destilar el EtOH para recuperarlo y efectuar lo antes descrito.

Esquema 13. Diagrama de flujo de la síntesis del derivado 2,4-dinitrobenzeno-1-aminoácido (2,4-DNF-1-AA) y su manejo de residuos.



D5: Adsorber con carbón activado y enviar a incineración, la disolución se neutraliza y se desecha.
D6: Desechar en la charola de papel filtro correspondiente para su posterior incineración.

Esquema 14. Diagrama de flujo de la identificación de aminoácidos con ninhidrina, revelado de huellas digitales y su manejo de residuos.



PRÁCTICA 11



CARBOHIDRATOS

ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE CARBOHIDRATOS

I. Objetivos.

- Identificar a través de pruebas químicas sencillas diferentes tipos de carbohidratos.
- Diferenciar una pentosa de una hexosa, aldosas de cetosas y un disacárido frente a un monosacárido, mediante el empleo de reacciones características y sencillas de realizar en el laboratorio.
- Identificar y analizar las diferentes reactividades de mono y disacáridos frente a reacciones típicas de identificación de carbohidratos.

II. Introducción.

Los carbohidratos son moléculas orgánicas que están constituidas por carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O), generalmente en una proporción hidrógeno:oxígeno de 2:1 (igual como en el agua), en otras palabras presentan una fórmula empírica $C_x(H_2O)_y$. Estructuralmente se consideran como polihidroxialdehidos y polihidroxicetonas.

Otro término más empleado es el de sacáridos, los carbohidratos (sacáridos) son divididos en 4 principales grupos: monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos. La palabra sacárido proviene del griego “*sacaron*” (dulce), por su parte la nomenclatura de los carbohidratos es compleja, los nombres de mono y disacáridos generalmente se terminan con el sufijo: **osa**. Ejemplo, el azúcar de uva es el monosacárido más distribuido en la naturaleza, llamado glucosa, mientras que el azúcar de caña es un disacárido nombrado sacarosa y el azúcar de la leche de los mamíferos es un disacárido de nombre lactosa.

Los carbohidratos juegan un sinnúmero de roles en los organismos vivos, los polisacáridos sirven de almacén de energía (almidón y glucógeno), como componentes estructurales (celulosa en vegetales y quitina en artrópodos). Los sacáridos y sus derivados llevan a cabo papeles de gran importancia en el sistema inmune, fertilización, prevención de patógenos, desarrollo humano, factores de grupo sanguíneo entre otros.

III. Conocimientos previos.

1. Azúcares reductores y el carbono anomérico en azúcares reductores.
2. Aldosas, Cetosas, Pentosas, Hexosas, Mono y Disacáridos.
3. Estructura y nomenclatura de ácidos aldónicos, aldáricos, aldourónicos.
4. Composición de soluciones de Barfoed, Benedict, Bial y Seliwanoff.
5. Test de Barfoed, Benedict, Bial y Seliwanoff: fundamentos químicos.
6. Mecanismo de transposición de Lobry de Bruyn van Ekenstein.
7. Nomenclatura y numeración de carbohidratos en sus formas piranosa y furanosa.

IV. Reactivos.

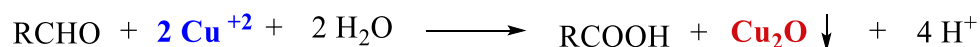
Disolución de Arabinosa al 5%	Disolución de Ribosa al 5%
Disolución de Fructosa al 5%	Disolución de Sacarosa al 5%
Disolución de Galactosa al 5%	Solución de Barfoed
Disolución de Glucosa al 5%	Solución de Benedict
Disolución de Lactosa al 5%	Solución de Bial
Disolución de Maltosa al 5%	Solución de Seliwanoff
Disolución de Manosa al 5%	

V. Material.

Gradilla	1	Tubos de ensaye	30
Pinzas para tubo de ensaye	2	Vaso de precipitado de 400 mL	1
Parrilla de calentamiento con agitación magnética			1

VI. Procedimiento experimental.

a) Prueba para identificación de monosacáridos (Test de Barfoed).



En un tubo de ensaye adiciona 0.50 mL de una disolución 0.5% de azúcar correspondiente y 1.5 mL de reactivo de Barfoed y calienta en un baño de agua en ebullición hasta que la reacción ocurra.

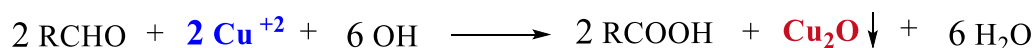
Observa y cuantifica el tiempo requerido para la aparición de un precipitado rojizo o cambio de coloración para cada tubo, organiza sus resultados en una tabla.

Los monosacáridos reaccionan en menos de 15 minutos, por su parte los disacáridos requieren de más de 15 minutos. Organiza sus resultados obtenidos en una tabla donde indique el tiempo de reacción para cada carbohidrato.

b) **Prueba de Benedict** (Determinación de azúcares reductores)

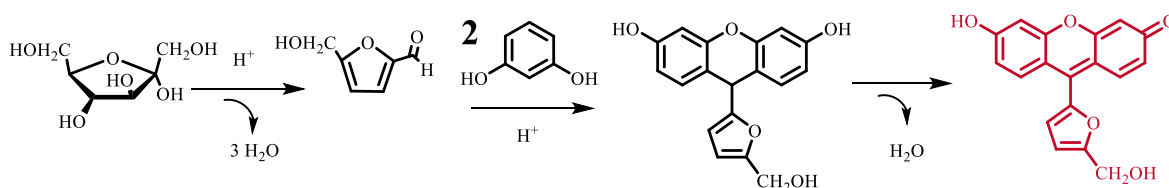
Coloca en un tubo de ensayo 1 mL de reactivo de Benedict y 3 gotas de disolución de carbohidrato a analizar. Calienta a ebullición y deja enfriar a temperatura ambiente. Un resultado positivo se considera por la aparición de un precipitado rojizo-naranja.

Se sugiere únicamente se realice con **4 carbohidratos**: a) Fructosa, b) Glucosa, c) Lactosa y d) Sacarosa. Cuantifica el tiempo en el cual reaccionan los diferentes carbohidratos.



Lo importante aquí es destacar que a pesar de que el fundamento químico es exactamente el mismo, la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} , esta prueba **NO ES SELECTIVA** para monosacáridos, trata de justificar esta ausencia de selectividad.

c) **Reacción de identificación de cetosas (Test de Seliwanoff).**

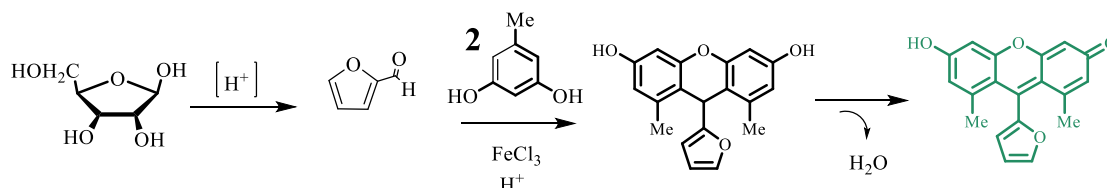


En un tubo de ensayo adiciona 0.5 mL de una disolución 0.5% de azúcar correspondiente y 1.5 mL de reactivo de Seliwanoff y calienta en un baño de agua en ebullición por un lapso máximo de 1-3 minutos. Observa.

Las cetosas reaccionan rápidamente deshidratándose para dar 5-hidroximetilen-furfural el cual se condensa con resorcinol para dar un compuesto aromático altamente conjugado de color rojo cereza.

Un calentamiento prolongado favorece la hidrólisis y transposiciones ocasionando que otros carbohidratos den positiva la reacción (falsos positivos). Estructura sus datos en forma de tabla en una columna las que son positivas, y en otra los falsos positivos y negativos, indicando los tiempos de reacción para las positivas y algunas observaciones.

Prueba para identificación de pentosas (Test de Bial).



En un tubo de ensaye coloca 0.1 mL (5 gotas con pipeta Pasteur) de una disolución al 0.5 % del azúcar correspondiente y adicione 1.5 mL del reactivo de Bial y pon el tubo en un baño de agua en ebullición por lapso de 2-3 minutos. Observa.

Las pentosas dan una coloración azul-verde o verde olivo. Si se sobrecalientan el resto de carbohidratos en presencia del reactivo de Bial se favorece la formación de compuestos coloridos que son falsos positivos.

VII. Cuestionario.

1. Investiga en que consiste el Test de Molisch para carbohidratos y ¿para qué carbohidratos se emplea este test?
2. ¿Cuál es el fundamento químico de las pruebas que nos permiten confirmar si un carbohidrato es reductor o no?
3. ¿Por qué las pruebas de Barfoed y Benedict fueron negativas para la sacarosa?
4. ¿Con base a un análisis multidisciplinario justifique por qué la prueba de Benedict **NO** es Selectiva para monosacáridos?

VIII. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. et al Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
2. Herdman, C.; Diop, L.; Dickman M. *J. Chem. Edu.* **2013**, 90, 115-117.
3. Rajan, Katuch Analytical Techniques in Biochemistry and Molecular Biology **2011**, 1^{era} Edición, Springer.
4. Sánchez-Viesca, F.; Gómez, R. *Modern Chemistry* **2018**, 6(1), 1-5.
5. Taylor, M. E.; Drickamer K. *Introduction to Glycobiology* **2006**, 2^{da} Edición, Oxford University Press, Londres.

IX. Apéndice: Preparación de reactivos

Disolución de carbohidratos al 5% (1 L)

Pesar 50 g de carbohidrato en cuestión y disolverlos en 800 mL de agua destilada, dentro de un matraz aforado, aforar a 1000 mL con aguas destilada. Agitar suavemente para completar su disolución. Estas disoluciones se preparan máximo 1 semana antes de utilizar y mantenerlas en refrigeración para evitar crecimiento microbiano.

Disolución de Barfoed (1 L)

Pesar 65 g de Acetato cúprico ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), adicionarlo a 500 mL de Agua destilada al interior de un matraz aforado de 1 L, agitar suavemente, posteriormente medir 9 mL de Ácido acético glacial y verterlo a la disolución anteriormente preparada, finalmente aforar a 1 L la solución con agua destilada. Se puede almacenar en envase ámbar sin problema hasta 12 meses.

Disolución de Bial (1 L)

Medir 450 mL de agua destilada y colocarlos en un vaso de precipitado de 1 L el cual debe estar dentro de un baño de hielo, una vez que esté ya fría el agua, pesar 3.0 gramos de Orcinol y diluirlos en ésta, adicione también 3.0 mL de disolución de FeCl_3 al 10%, enseguida verter con SUMO CUIDADO 500 mL de Ácido Clorhídrico concentrado (HCl) y con agitación suave. TODO ESTO DENTRO DE UN BAÑO DE HIELO. La solución desprende mucho calor. Una vez terminada la adición del HCl concentrado y haberse enfriado la disolución verter sobre un matraz aforado de 1 L y aforar la disolución con agua destilada a 1000 mL. Almacenar en envase ámbar por no más de 2 meses. Emplee bata, guantes y lentes de seguridad.

Disolución de Seliwanoff (1 L)

Medir 600 mL de agua destilada y colocarlos en un vaso de precipitados de 1 L que debe estar dentro de un baño de hielo, una vez que esté ya fría el agua, pesar 1.0 gramos de Resorcinol y agregarla al agua fría, enseguida verter con SUMO CUIDADO 330 mL de Ácido Clorhídrico concentrado (HCl) con agitación suave. TODO ESTO DENTRO DE UN BAÑO DE HIELO. La solución desprende mucho calor. Una vez terminada la adición del HCl concentrado y haberse enfriado la disolución verter sobre un matraz aforado de 1 L y aforar la disolución con agua destilada a 1000 mL Almacenar en envase ámbar por no más de 2 meses. Use bata, guantes y lentes de seguridad.

Disolución de FeCl_3 al 10% (100 mL)

Pesar 10 g de FeCl_3 y diluir en 80 mL de agua destilada al interior de un matraz aforado de 100 mL, una vez disuelto el FeCl_3 , aforar con agua destilada a 100 mL, agite suavemente hasta completar su disolución. Almacenar en un frasco ámbar sin problema de vida media.

Disolución de Benedict (1 L)

Pesar 173 g de citrato de sodio y 100 g de carbonato de sodio anhidro. Disolver ambos sólidos en 700 mL de agua destilada y agite gentilmente hasta obtener la máxima disolución posible, si es necesario caliente ligeramente la disolución para favorecer la solubilización de los sólidos. Si existen partículas sin disolver filtre la disolución.

Aparte pesar 17.3 g de sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y disolverlo en 100 mL de agua destilada. Mezcle ambas disoluciones agitando constantemente y adicione agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 1000 mL.

X. Manejo de Residuos.



Prueba de Barfoed

Solución al 5% de
carbohidrato problema +
Reactivo de Barfoed

Calentar en baño
maría a ebullición

Sacarosa: en caso de
prueba negativa
agregar HCl

Mezcla de
reacción +
ác. aldólicos +
 Cu_2O

D1

Prueba de Benedict

3 gotas de solución de
carbohidrato problema +
Reactivo de Benedict

Calentar a
ebullición y
dejar enfriar

Mezcla de
reacción + Cu_2O

D1

Prueba de Seliwanoff

Solución al 5% de
carbohidrato problema +
Reactivo de Seliwanoff

Calentar en baño
maría hasta ebullición
durante 3 minutos

Mezcla de
reacción + ác.
clorhídrico

D2

Prueba de Bial

5 gotas de solución de
carbohidrato problema al
5% +
Reactivo de Bial

Calentar en baño
maría hasta ebullición
durante 3 minutos

Mezcla de
reacción + ác.
clorhídrico

D2

Esquema 15. Diagrama de flujo de reacciones para carbohidratos y su manejo de residuos.



PRÁCTICA 12



CARBOHIDRATOS II

HIDRÓLISIS QUÍMICA DEL ALMIDÓN

I. Objetivos.

- Conocer la estructura química del almidón como biopolímero de carbohidratos.
- Realizar la hidrólisis química de almidón.
- Identificar los factores que favorecen la hidrólisis química del almidón, empleando reacciones típicas y sencillas de realizar en el laboratorio.
- Identificar si el producto de la hidrólisis es un azúcar reductor.

II. Información.

El almidón es un polímero de glucosa, producido por vegetales como su principal polisacárido de reserva, que a diferencia con la celulosa otro polisacárido presente en la fibra dietaria, el almidón es fácilmente digerido por los humanos y representa uno de las principales fuentes energéticas para la especie humana. El pan, las papas, el arroz y la pasta son ejemplos de la “*almidonización*” en nuestra sociedad como especie humana.

El almidón es de hecho una mezcla de dos diferentes polisacáridos: amilosa y amilopectina. Estructuralmente, la amilosa y la amilopectina son homopolímeros de D-glucopiranososa, sin embargo, la amilosa es un polímero lineal que se mantiene unida mediante enlaces α -(1,4') glucosídicos, mientras que la amilopectina es un polímero ramificado unido mediante enlaces α -(1,6') glucosídicos. A consecuencia de la linealidad de la amilosa y de sus enlaces α -(1,4') glucosídicos, la amilosa se dispersa fácilmente en agua fría y se solubiliza en agua caliente. La proporción de amilosa:amilopectina varía dependiendo de la fuente botánica del almidón, pero los almidones típicos contienen un 25% de amilosa.

Los polisacáridos representan por mucho los biopolímeros más abundantes en la tierra dentro de los cuales se pueden nombrar la celulosa, la quitina y dominando a los anteriores al almidón. El almidón es sin duda uno de los materiales con mayor potencial de uso en tecnología de polímeros; puede ser convertido con facilidad en productos químicos de alto valor agregado tales como etanol, acetona y ácidos orgánicos, usado también en la producción de polímeros sintéticos el cual es *grafteado* con una amplia variedad de reactivos para producir nuevos materiales poliméricos.

La hidrólisis ácida del almidón a glucosa mediante el empleo de ácidos inorgánicos tradicionales, debe ser finalizada mediante neutralización. Factores como las altas temperaturas y el bajo pH aceleran la velocidad de hidrólisis asimismo que proveen de condiciones de completa esterilidad que evita el crecimiento de microorganismos que llevan a cabo fermentación alcohólica.

III. Conocimientos previos.

1. Estructura química del almidón: amilosa y amilopectina.
2. Diferentes tipos de enlaces glucosídicos.
3. α y β Glucosidasas, definición y funciones.
4. Hidrólisis ácida de sacáridos.
5. Pruebas de Benedict, Lugol.
6. Azúcares reductores.

IV. Reactivos.

Almidón soluble	Ácido Clorhídrico concentrado
Solución de Benedict	Solución Iodo-KI (Lugol)
Disolución de NaOH 5%	Disolución de fenolftaleína

V. Material.

Barra de agitación magnética	1	Pipeta graduada 1 mL	2
Espátula cromo niquel	1	Probeta graduada 25 mL	1
Gradilla	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Matraz Erlenmeyer 125 mL	1	Tubos de ensaye	14
Parrilla de calentamiento agitación magnética	1	Vaso de precipitado de 200 mL	1
Pinza de 3 dedos con nuez	1	Vidrio de reloj	1
Pinzas para tubo de ensaye	1		

VI. Procedimiento experimental.

Hidrólisis química del almidón

Coloque en un matraz Erlenmeyer de 125 mL provisto de una barra para agitación magnética, 0.6 gramos de almidón soluble, adicione 60 mL de agua a temperatura ambiente, enseguida coloque el matraz en una parrilla con agitación magnética y caliente la disolución hasta ebullición, el almidón deberá estar completamente disuelto formando una disolución opalescente.

Identifique los 12 tubos de ensaye para las 2 pruebas respectivas: Lugol y Benedict con las leyendas t_0 , t_{10} , t_{20} , t_{30} , t_{40} y t_{50} minutos.

Una vez totalmente solubilizado tome dos muestras de esa disolución de 1 mL con ayuda de una pipeta de 1 mL y colóquelas dentro de los tubos de ensaye indicados como: t_0 (1 mL en cada tubo). Ambos tubos corresponden al t_0 de la reacción de hidrólisis.

Al resto de la disolución de almidón retírela del calentamiento/ebullición y deje enfriar 1 minuto y agregue lenta y cuidadosamente 1 mL de HCl concentrado y coloque el matraz Erlenmeyer nuevamente a ebullición durante 50 minutos, observe que sucede casi de forma inmediata. Tome muestras de 1.0 mL de la disolución de almidón cada 10 minutos para cada una de las pruebas y colóquelos en los respectivos tubos de ensaye t_{10} - t_{50} , para ambos ensayos (Lugol y Benedict).

Tome una tercera muestra de 1 mL en el tiempo 10 minutos (t_{10}) (blanco de neutralización) y agregue 1 gota de disolución de fenoltaleína y cuantifique cuantas gotas de NaOH 5% se requieren para neutralizar 1 mL de disolución de almidón con HCl. Ese número de gotas deberá añadir a cada tubo para el ensayo de Benedict a partir del tiempo 10 minutos.

Por su parte al resto de los tubos para la prueba de Benedict (t_{10} - t_{50}) se deben neutralizar con disolución de NaOH 5% previo a añadir la solución de Benedict, ya realizó el blanco de neutralización. Coloque agua en el vaso de precipitado de 200 mL y lleve el agua a ebullición. Una vez neutralizadas añada 1 mL de disolución Benedict a cada uno de los tubos (t_0 - t_{50}) y coloque todos los tubos dentro del baño de agua en ebullición y déjelos dentro de dicho baño en ebullición de 3-5 minutos y observe.

A todos los tubos (t_0 - t_{50}) para la prueba de Lugol colóquelos dentro de un baño de hielo y al finalizar el tiempo de reacción cuando todos los tubos con sus respectivas muestras ya se encuentren fríos agregue 2 gotas de solución de Lugol y observe.

Nota 1: para realizar la prueba de Lugol es necesario dejar enfriar la disolución de almidón, ya que el complejo almidón-iodo es soluble en caliente. Tome un tubo de ensaye y añada 2 mL de agua destilada y agregue 2 gotas de Lugol, éste servirá como control positivo de la prueba de Lugol.

Una vez que tiene todos los tubos los ensayos correspondientes a la hidrólisis adicione 1 mL de agua destilada extra a cada uno de ellos (diluirlos), esto con la finalidad que las tonalidades sean más fáciles de observar.

Analice, tome fotos a sus tubos y reporte sus observaciones en la siguiente tabla.

Tiempo	Lugol	Benedict
t_0		
t_{10}		
t_{20}		
t_{30}		
t_{40}		
t_{50}		

VII. Cuestionario.

1. ¿Por qué es necesario mantener la temperatura de ebullición en la hidrólisis del almidón?
2. ¿Por qué se efectúa la prueba de Lugol y de Benedict previo a la hidrólisis del almidón?
3. ¿Por qué se requiere neutralizar las disoluciones de almidón que contienen HCl antes de realizar la prueba de Benedict?
4. ¿Cómo se llama química y correctamente la enzima que lleva a cabo la hidrólisis enzimática de almidón?

VIII. Bibliografía.

1. Ebnesajjad, S. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. **2013**, 1^{era} Edición, Elsevier, 129-133.
2. Craver, C. D.; Carraher, C. E. *Applied Polymer Science: 21st Century* **2000**, 1^{era} Edición, Elsevier, 303-305.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.

IX. Apéndice. Preparación de reactivos.

Disolución de Fenolftaleína/Indicador (100 mL)

Pesar 0.1 gramos de fenolftaleína y disuélvalo en una mezcla de 50 mL Etanol y 50 mL agua destilada, agite vigorosamente para completar su disolución. Almacene dentro de envase ámbar.

Disolución de Iodo-Ioduro (Lugol) (1 L)

Pesar 200 g de yoduro de potasio (KI) y disolverlos en 500 mL de agua destilada, a esta disolución agregar 100 g de Iodo (I₂) y agitar suavemente, agregar agua destilada hasta completar 1 L de volumen final. Nota: si no solubiliza totalmente calentar gentilmente la disolución hasta su disolución total.

Una vez preparada la disolución, se debe **diluir 1:10**. Almacenar dentro de envase ámbar.

Disolución de Hidróxido de sodio al 5% (1 L)

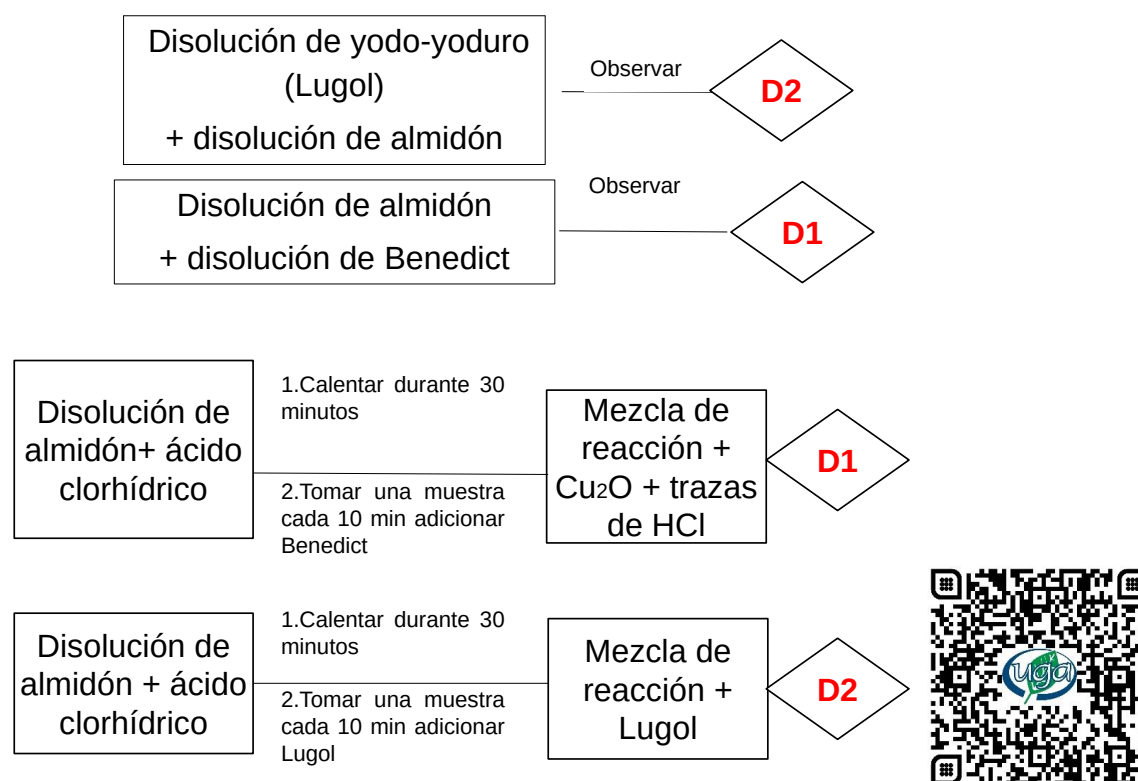
Pesar 50 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un vaso de precipitados que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, lleve la disolución hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

Disolución de Benedict (1 L)

Pesar 173 g de citrato de sodio y 100 g de carbonato de sodio anhidro. Disolver ambos sólidos en 700 mL de agua destilada y agite gentilmente hasta obtener la máxima disolución posible, si es necesario caliente ligeramente la disolución para favorecer la solubilización de los sólidos. Si existen partículas sin disolver filtre la disolución.

Aparte pesar 17.3 g de sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y disolverlo en 100 mL de agua destilada. Mezcle ambas disoluciones agitando constantemente y adicione agua destilada hasta alcanzar un volumen final de 1000 mL.

X. Manejo de Residuos.



D1: Llevar la disolución a pH= 10 y filtrar el complejo de cobre para enviar a confinamiento. La disolución restante desechar neutra.

D2: Reducir con disolución de bisulfito de sodio (NaHSO_3) hasta la desaparición del color. Confirmar el pH neutro y desechar al drenaje.

Esquema 16. Diagrama de flujo de reacciones y su manejo de residuos.

ANÁLISIS DE CASO 1A

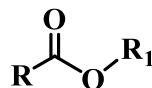


DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Objetivo. Evaluar y analizar un problema sintético real y dar posibles soluciones con bases científicas al mismo.

Introducción.

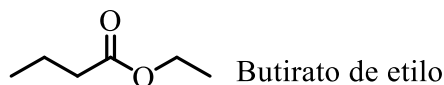
Los ésteres son compuestos orgánicos, los cuales se clasifican como derivados de ácidos carboxílicos, con estructura general como se ilustra a continuación, donde R1 puede ser un grupo: alquilo, arilo, vinilo, etc, pero nunca H.



Éstos son normalmente obtenidos mediante la típica reacción de esterificación de Fischer: la cual se lleva a cabo mediante la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol catalizada por ácido sulfúrico y la presencia de calor considerable.

Es conocido que varios ésteres presentan aromas agradables y en especial frutales, por lo cual son empleados varios de ellos ya sean naturales como sintéticos en la industria de fragancias y saborizantes.

Específicamente el butirato de etilo es un compuesto líquido que presenta aroma frutal a piña y naranja y suele adicionarse en la industria alimenticia como aromatizante artificial en bebidas con sabor frutales diversos.



Problema.

En la planta de la empresa Tulip Aromatics, que se encuentra ubicada en Huixquilucan (Edo. Mex.), se desea implementar la obtención del butirato de etilo como saborizante alimenticio. Para la cual se debe realizar primero pruebas en el laboratorio y luego escalarlo a planta piloto y por ultimo a nivel macro.

A continuación, se muestra el listado de reactivos, disolventes y material de cristalería disponible en el laboratorio de la planta Tulip Aromatics.

Acetato de etilo	Sulfato de sodio anhidro	HCl 37%
Diclorometano	Tamiz molecular 3Å	H ₂ SO ₄ 98%
Éter etílico	Silica gel	HNO ₃ 70%
Tetrahidrofurano	Cloruro de sodio	H ₃ PO ₄ 85%
Benceno	K ₂ CO ₃	Ácido de Meldrum
Diclorometano	NaHCO ₃	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
Acetona	Hidróxido de amonio	CH ₃ CO ₂ H glacial
Acetonitrilo	Cloruro de oxalilo	Ácido butírico
Metanol	NaOH lentejas	Ácido benzoico
Etanol	Cloruro de calcio	Hielo de agua
<i>i</i> -Propanol	Agua destilada	<i>n</i> -BuLi
<i>n</i> -Butanol	Hielo seco	Acetofenona
H ₂	N ₂	Benzofenona
Na metálico	NaBH ₄	LiAlH ₄

Matraces bola de fondo plano de 25, 50, 100 mL	Refrigerantes de agua
Columnas Vigreux	Agitadores magnéticos
Parrillas de calentamiento con agitación magnética	Vasos de precipitado de 10, 20, 50, 100, 200 mL
Probetas de vidrio de 20, 50, 100 y 150 mL	Matraces Erlenmeyer de 20, 50, 100, 150 y 200 mL
Embudos de filtración rápida	T de destilación
Termómetros de alcohol de -20-250° C	Portatermómetros
Trampas Dean-Stark	Colectores
Embudo de extracción de 100, 250 mL	Vidrios de reloj
Matraz Kitasato de 50, 100, 200 mL	Embudos Büchner
Papel filtro	Papel indicador de pH
Pipetas de 1, 5, 10 mL	Trampa de humedad
Espátulas de acero inoxidable	Agitadores de vidrio
Trampas de Claisen	Gradillas de plástico
Tubos de ensaye	Balanza analítica
Pinzas de 3 dedos con nuez	Cámaras de elución con tapa
Cámara de luz UV	Mangueras de agua y de vacío

Cuestiones.

1. Debes proponer y redactar un procedimiento experimental para la síntesis de laboratorio y su respectiva purificación de butirato de etilo para obtener el mayor rendimiento posible mediante esterificación de Fischer-Speier.
2. Justifica con bases científicas cada uno de los pasos sintéticos y experimentales que estás proponiendo.
3. Incluye los cálculos, así como la tabla de variación de especies para la obtención de 15 gramos de butirato de etilo.
4. Dibuja el mecanismo de reacción de Fischer-Speier que justifique la esterificación de Fischer respectiva.
5. Es conocido que la esterificación de Fischer-Speier es una reacción reversible, investiga y propón métodos químicos o físicos que solucionen este problema.
6. Realiza un análisis de costo de los reactivos que estás proponiendo.
7. Además de la esterificación de Fischer-Speier propón algún otro método de síntesis para el butirato de etilo, con su respectivo análisis de costo para verificar cual método es más viable.

Bibliografía

1. Paludo, N.; Alves, J.S.; Altmann, C.; Ayub, M.A.Z; Fernandez-LaFuente, R; Rodrigues, R.C. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, 22, 89-94.
2. Otera Junzo & Nishikido Joji. (2010). Esterification: Methods, reactions and applications. Febrero, 20, 2021, de Wiley-VCH Sitio web: https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=8Hm6wKpc86cC&oi=fnd&pg=PR5&dq=ethyl+butyrate+synthesis+esterification&ots=rPh4OEiLzX&sig=1HTI-zKJeUXaJtKmufqc52Oh_lg#v=onepage&q=ethyl%20butyrate%20synthesis%20esterification&f=false

ANÁLISIS DE CASO 2



DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Joaquín es estudiante de la Facultad de Química y está trabajando en sus fines de semana en un establecimiento de hamburguesas, donde se percata del desperdicio de guantes y de la gran cantidad de envases de PET generado como desperdicio de las bebidas refrescantes. Además, él sabe que existe contaminación de los guantes de PVC hacia los alimentos, ya que en sus ratos libres leyó un artículo que habla de ello, *New Study Find Toxic Chemicals in some Plastic Gloves use McDonald's, Burger King and Wendy's. 25 de julio del 2019*¹

En este artículo se menciona que se encontró que algunos guantes usados en establecimientos como Wendy's, Burger King y McDonald's contienen ftalatos, según el informe de la Coalition for Safer Food Processing & Packaging, una alianza nacional de organizaciones (EEUU) sin fines de lucro de salud pública. Por el contrario, los guantes usados y muestreados en los restaurantes Panera Bread, Starbucks y Subway están elaborados con polietileno y son más seguros.

Joaquín revisó las cajas de los guantes que utiliza en el establecimiento y se percató que son de PVC, los cuales contienen *orto*-ftalatos. Investigó y encontró que más o menos un 10% la comida que se sirve empleando estos guantes tiene una contaminación debido a *o*-ftalatos, según un estudio realizado.¹

Los guantes que emplea en su trabajo son de la marca Adenna®, con la cual se realizó el estudio y al revisar la caja encontró que el contenido de ellos:



Figura 1. Guantes marca Adenna.

Tabla1. Composición química de los guantes Adenna.

Compuesto	%
Cloruro de polivinilo	48.5
Ftalato de di-isononilo (DINP)	41.3
Adipato de di-octilo (DOA)	4.8
Di-isobutirato de pentandiol (TXIB)	2.4
Aceite de soja	1.5
Zinc-Calcio estabilizador	1.5

Con estos datos comenzó a cuestionarse ¿cómo se podría comprobar o realizar una metodología para separar el ftalato de di-isonolilo de los guantes?

Ayuda a Joaquín a solucionar este problema con lo siguiente:

1.- Investiga las características físicas, químicas de estos ftalatos para hacer las propuestas.

2.- ¿Cómo podrías conseguir aislar el *o*-ftalato de di-isonolilo de los guantes de PVC?

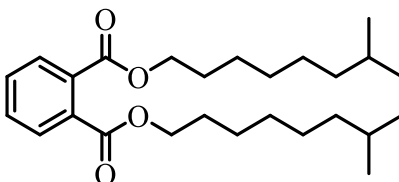


Figura 2. *o*-Ftalato de di-isonolilo.

Según lo investigado por Joaquín, lo llevó a proponer que una vez aislado el ftalato de diisonolilo lo haría reaccionar en presencia de NaOH.

3.- ¿Cuáles son los productos que se obtienen de esta reacción? Se sabe que uno de ellos es el ¿ácido ftálico o anhídrido ftálico? ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas de ellos? Teniendo los productos de la reacción anterior ¿Cómo los separarías?

En el artículo que Joaquín revisó, observó que se obtienen 11 gramos del anhídrido ftálico de 20 guantes que se trabajaron en la extracción del DINP.

Por lo que pensó en recuperar este reactivo de los guantes para posteriores reacciones. Con los datos del fabricante de ellos y la reacción con NaOH:

4.- ¿Cuál es el rendimiento total del anhídrido ftálico partiendo del DINP? Si ahora se quisiera obtener 58 g de anhídrido ftálico ¿De cuántos guantes se tendría que partir?

La reacción en la que utilizará Joaquín este anhídrido ftálico recuperado es la propuesta por uno de sus profesores de química orgánica, el cual requiere obtener la ftalamida para una futura reacción de amidación.

El profesor le indica que hay un exceso de urea en el laboratorio, que se usó en otro proyecto y podría usarla para la obtención de la ftalamida.

5.- Propón una reacción para la síntesis de la ftalamida.

6. Casi para culminar esta investigación, y poder realizar un informe de trabajo, el profesor le solicita a Joaquín que sintetice el ácido antranílico empleando un blanqueador (hipoclorito de sodio), para poder ser usado en los laboratorios de química orgánica III.

7.- Ahora, propón una reacción de amidación con al ácido antranílico, para obtener un producto de interés para el ser humano.

8.- Finalmente, realiza un informe de trabajo con todas las propuestas que hiciste, no olvides justificarlas ampliamente con bases y datos científicos, por lo que debes incluir la bibliografía consultada para ello.

Bibliografía.

- 1) <https://www.ecocenter.org/healthy-stuff/gloves-2019>, Lauren Olson, Science Campaign. Email: laureno@ecocenter.org.

ANÁLISIS DE CASO 3



BIODIESEL COMO ALTERNATIVA MÁS ECOLOGICA

Objetivo. Evaluar y analizar un problema sintético real y dar posibles soluciones con bases científicas al mismo.

Introducción.

Un gran problema al que la sociedad moderna se enfrenta en la actualidad, es el relacionado con el consumo y la generación de energía de fuentes que no dañen ecológicamente al planeta. Este sigue siendo un reto muy importante que la humanidad sigue intentando resolver de múltiples formas. En este sentido una de las propuestas que se han planteado para ayudar a disminuir el impacto ambiental es el uso de combustibles derivados de biodiesel.

Una de las empresas que más fuertemente ha desarrollado este tipo de tecnología es la empresa Finlandesa NESTE, cuya división de combustibles para aviones llamada “Neste MY Sustainable Aviation Fuel” se encarga de la producción de biodiesel para la industria de la aviación. Su tecnología, argumentan, puede ayudar a disminuir hasta 80% de las emisiones de GHG comparada con un combustible aeronáutico convencional.

Problemática.

Para poder producir dicho combustible se puede utilizar el aceite de soya o aceite de girasol y etanol. Cabe mencionar que en ambas materias primas el sustrato que da origen al biodiesel se encuentra en forma de **triglicérido**. Y todo se calcula en función del componente más abundante en dichas materias primas.

En el proceso que la empresa ha desarrollado se sigue el siguiente protocolo:

- 1) Mezclar el alcohol con la cantidad necesaria de NaOH y agitar por el tiempo que sea requerido hasta la disolución total del NaOH.
- 2) En otro recipiente se agrega el respectivo aceite de la semilla especificada y se calienta hasta que la temperatura interna sea de 50° C.
- 3) Una vez alcanzada la temperatura correcta se agrega al recipiente que contiene el aceite, la mezcla de alcohol y NaOH lentamente y con agitación constante.

- 4) Se calienta a la temperatura de 50° C y con agitación vigorosa durante 1h, pasado este tiempo se detiene el calentamiento y se retira la agitación dejando reposar por 2 h más la mezcla de reacción.
- 5) Después de dicho tiempo se observa la separación de dos fases (inferior y superior), las cuales se separan en dos contenedores diferentes: **A** (fase inferior) y **B** (fase superior).
- 6) El contenedor **B** es ahora puesto en contacto con una mezcla de agua y NaCl y dicha mezcla se somete a agitación vigorosa por 15 min, pasado este tiempo se deja reposar por 1h nuevamente, se observa la aparición de dos fases nuevamente.
- 7) Finalmente se separan de nuevo las fases en dos contenedores: **C** (fase inferior) y **D** (fase superior).

Sin embargo, en los tres últimos lotes que la empresa produjo los rendimientos fueron bajos y obviamente el impacto que tuvo en los costos fue sustancial ya que la eficiencia del proceso mermó.

Al revisar la bitácora de la empresa se registraron los siguientes datos para ambos lotes:

Lote I

50 Kg de aceite de soya		Se recuperó al final
4.5 Kg de NaOH	→	30.0 Kg biodiesel
25 L de etanol absoluto		64% rendimiento aprox.

Lote II

50 Kg de aceite de soya		Se recuperó al final
8.9 Kg de NaOH	→	36.2 Kg biodiesel
25 L de etanol 96°		76% rendimiento aprox.

Lote III

50 Kg de aceite de soya		Se recuperó al final
8.9 Kg de NaOH	→	26.3 Kg biodiesel
5 L de etanol absoluto		56% rendimiento aprox.

Con base a estos datos resuelva lo siguiente:

- 1) Describa mediante esquemas de reacción que es lo que ocurre en **cada etapa química** del proceso.

- 2) ¿Qué productos se encuentran en los contenedores **A** y **B** respectivamente? Dibuje las estructuras de los productos presentes.
- 3) ¿Qué productos se encuentran en los contenedores **C** y **D** respectivamente? Dibuje las estructuras de los productos presentes.
- 4) ¿Qué objetivo tiene el realizar las operaciones del punto 6 del procedimiento?
- 5) Analice las condiciones de los tres últimos lotes reportados por la empresa y **determine cual o cuales factores están generando los problemas en la eficiencia del proceso**. Con base en ello diseñe una serie de modificaciones que podrían resolver dicho problema de eficiencia.

Nota: un dato importante que observaron los operadores de los reactores donde se lleva a cabo el proceso, es que, en el lote II y lote III al final del procedimiento se precipitaron cantidades considerables de un sólido semipastoso en el contenedor **C**, y se sospecha que eso merma el rendimiento. ¿Qué es ese sólido que se forma?

Curiosamente si al contenedor C donde se encuentra dicha pasta se agrega HCl hasta pH=2 la pasta se transforma en un sólido fino que puede ser separado por filtración al vacío. ¿Cómo podría explicarse **MECANISTICAMENTE** la formación de dicho sólido en ambos casos?

- 6) El contenedor **A** tiene un compuesto que puede ser de valor agregado en la industria cosmética y farmacéutica y le interesa a la compañía separarlo para su posterior venta. Diseñe entonces una serie de operaciones que permitan la separación y/o purificación de dicho producto para poder venderlo independientemente.
- 7) **NOTA IMPORTANTE:** No olvide **JUSTIFICAR CLARA Y DETALLADAMENTE** cada una de las operaciones sugeridas para resolver los problemas de esta industria.

Bibliografía:

1. <https://www.neste.com/products/all-products/aviation>
2. Ma, F.; Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70, 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
3. Atabani, A.E; Silitonga, A.S; Badrudinn, I.A; Mahlia, T.M.I; Masjuki, H.H; Mekhifel. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2070-2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
4. U.S. Department of Agriculture. (2019). Oil, corn, industrial and retail, all purpose salad or cooking. Febrero 22, 2021, de USDA Sitio web: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171029/nutrients>
5. U.S. Department of Agriculture. (2019). Oil, soybean, salad or cooking. Febrero, 22, 2021, de USDA Sitio web: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171411/nutrients>

**Reglamento de Higiene y Seguridad para los
laboratorios de la Facultad de Química**

**[https://quimica.unam.mx/proteccion-civil-facultad-
quimica/reglamento-higiene-seguridad-laboratorios-la-facultad-
quimica/](https://quimica.unam.mx/proteccion-civil-facultad-quimica/reglamento-higiene-seguridad-laboratorios-la-facultad-quimica/)**