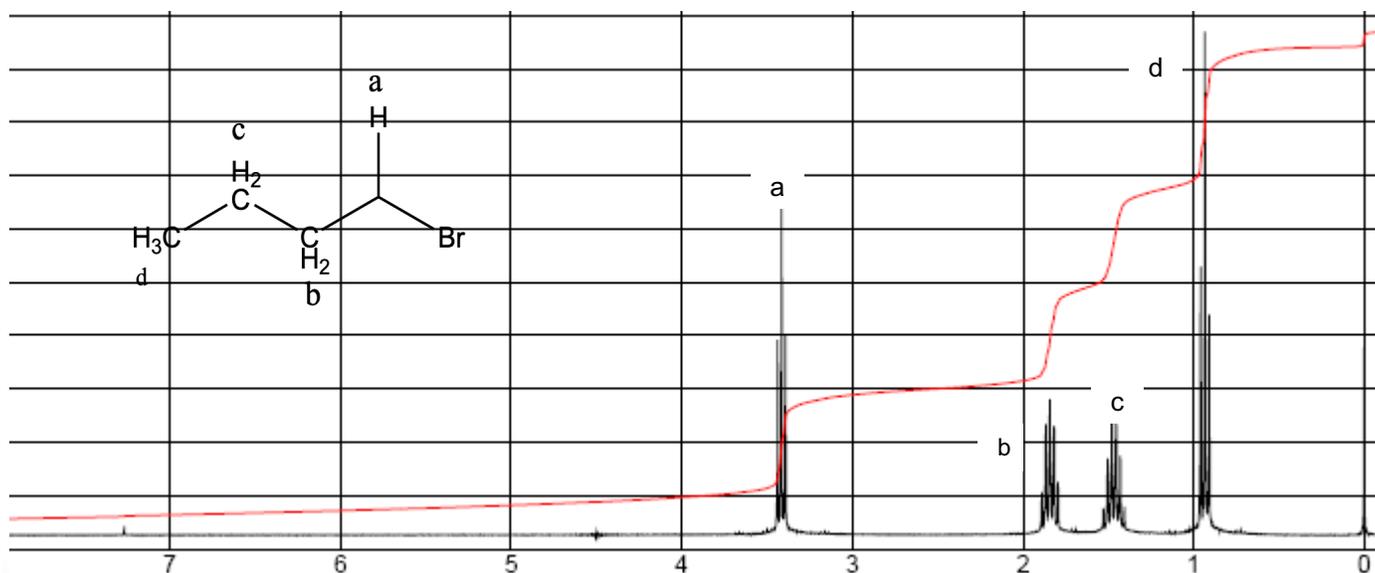




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA



Química Orgánica II (1413)

2025 – 2

Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de
Química Orgánica:

Elaborado y revisado	Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García
Revisado 3 veces*	Q. Alejandrina Acosta Huerta
Revisado 3 veces*	Q. Yvonne María Antonieta Grillasca Rangel

*1era diciembre 2022, 2da agosto 2023 y 3era 25 octubre 2023

Agradecimiento al Dr. José Oscar Humberto Pérez Díaz por las aportaciones en la parte experimental de: eliminación, Grignard, reducción, oxidación, Williamson, 1,3-dinitrobenzoceno y 2,4-dinitrofenilhidracina.



INDICE

TEMA	Páginas
HALOGENUROS DE ALQUILO Obtención de Bromuro de <i>n</i> -butilo S_N2	3 - 7
HALOGENUROS DE ALQUILO Obtención del Cloruro de <i>ter</i> -butilo S_N1 CINÉTICA E HIDRÓLISIS DE CLORURO DE <i>ter</i> -BUTILO Obtención de <i>ter</i> -Butanol	8 - 12
ELIMINACIÓN Obtención de Ciclohexeno	13 - 16
REACCIÓN DE GRIGNARD Obtención de Trifenilcarbinol por adición de Benzofenona	17 - 23
REDUCCIÓN Obtención de Difenilmetanol	24 - 29
OXIDACIÓN DE ALCOHOL Obtención de Butiraldehído	30 - 33
SÍNTESIS DE WILLIAMSON Obtención del Ácido Fenoxiacético	34 - 37
SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA S_EA 1ª parte Obtención de <i>m</i> -Dinitrobenceno	38 - 41
SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA S_EA 2ª parte REACCIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS Obtención de <i>p-ter</i> -Butilfenol	42 - 45
SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA S_{NA} Obtención de 2,4-Dinitrofenilhidracina	46 - 48



HALOGENUROS DE ALQUILO

Obtención de Bromuro de *n*-butilo S_N2



Química Orgánica II (1413)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

1. Obtener un halogenuro de alquilo primario a partir del alcohol correspondiente.
2. Investigar el mecanismo y las reacciones competitivas que ocurren durante la reacción.

➤ PROBLEMA

¿Cómo podría obtener bromuro de *n*-butilo y qué alcohol sería el apropiado a utilizar?

➤ REACTIVOS

Ácido sulfúrico concentrado	2.5 mL	Etanol	0.5 mL
Alcohol <i>n</i> -butílico	2.9 mL	Hidróxido de sodio al 5 %	12 mL
Bromo en tetracloruro de carbono	0.1 mL	Nitrato de plata al 5%	0.25 mL
Bromuro de sodio	3 g	Sulfato de sodio anhidro	0.25 g

➤ EQUIPO

Balanza analítica

➤ MATERIAL por equipo

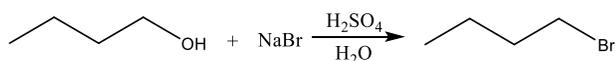
HALOGENUROS DE ALQUILO S_N2

Obtención de Bromuro de *n*-butilo

Agitador de vidrio	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Bandeja de plástico para hielo	1	Pinza de cuatro dedos con nuez	2
Barra de agitación magnética de ½ in	1	Pipeta graduada de 5 mL	2
Bomba de agua sumergible	1	Porta termómetro	1
Baño María	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Colector	1	Refrigerante para agua con mangueras	1
Embudo de filtración rápida de 5 cm de diámetro	1	"T" de destilación	1
Embudo de filtración rápida de 3 cm de diámetro	1	"T" de vacío con manguera	1
Embudo de separación con tapón	1	Tapón de hule monohoradado con varilla de vidrio	1
Espátula	1	Tapón de vidrio	1
Matraz balón de fondo plano de una boca de 25 mL	1	Termómetro de -10 a 400 ° C	1
Matraz balón de fondo plano de una boca de 10 mL	1	Tubo de ensaye 13 x 100	3
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Recipiente de peltre	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	1	Vaso de precipitado 50 mL	1
Matraz Kitasato de 50 mL	1	Vaso de precipitado 25 mL	1
Nave de pesaje	1	Vidrio de reloj	1

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	Alcohol <i>n</i> - butílico	Bromuro de <i>n</i> - butilo
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

H₂SO₄: Es corrosivo. Emplear guantes, lentes y bata de protección. Provoca quemaduras graves en la piel y ojos. En caso de tener contacto con la sustancia, retirar guantes y ropa contaminada, lavar con abundante agua durante 3-5 minutos, enseguida enjuagar con disolución de NaHCO₃ 10%.

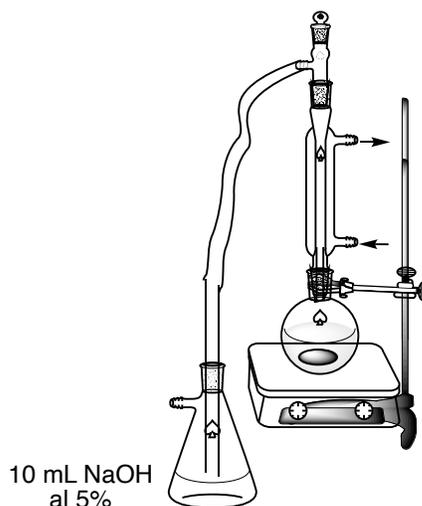
Procedimiento

En un matraz balón de fondo plano de 25 mL, coloque 3 g de bromuro de sodio, 2.5 mL de agua y 2.9 mL de *n*-butanol. Mézclelos perfectamente, con agitación magnética. Enfríe el matraz en un baño de hielo-agua y pasados unos minutos adicione 2.5 mL de ácido sulfúrico¹ concentrado gota a gota.

Nota 1: ¡Cuidado! El ácido sulfúrico concentrado causa severas quemaduras. Use lentes de protección, y mantenga la agitación durante cada adición.

Terminada la adición, retire el matraz del baño de hielo-agua y adapte el refrigerante en posición de reflujo y en la parte superior del refrigerante, un tapón con una manguera que conduzca a una trampa de sosa (10 mL de solución de sosa al 5 %)², como se muestra a continuación. Esquema

1

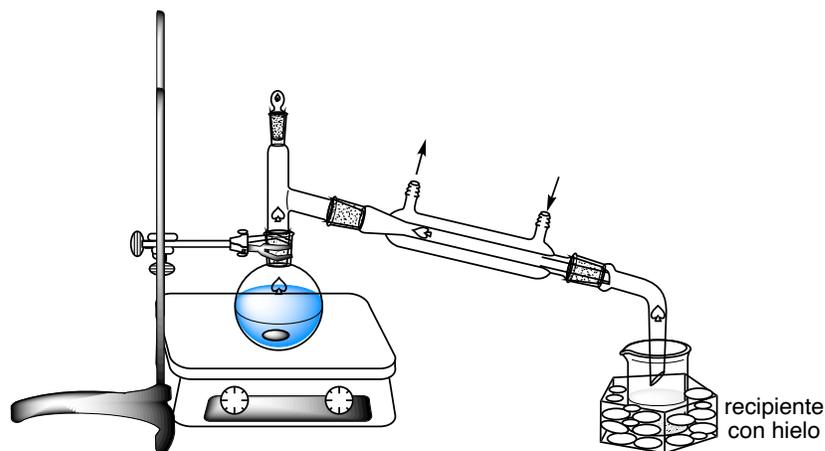


Esquema 1

Nota 2: Analice cuidadosamente cada uno de los pasos involucrados en este procedimiento. Como puede haber desprendimiento de HBr trabaje con ventilación adecuada.

Caliente suavemente y agite constantemente hasta obtener un reflujo moderado. Se empieza a notar el progreso de la reacción con la aparición de dos fases, siendo la superior la que contiene el bromuro de *n*-butilo. Después de 30 minutos bajo estas condiciones, suspenda el calentamiento, deje enfriar ligeramente y acondicione un aparato para destilación simple. Esquema 2

Caliente y destile, reciba el destilado en un recipiente enfriado en baño de hielo³.

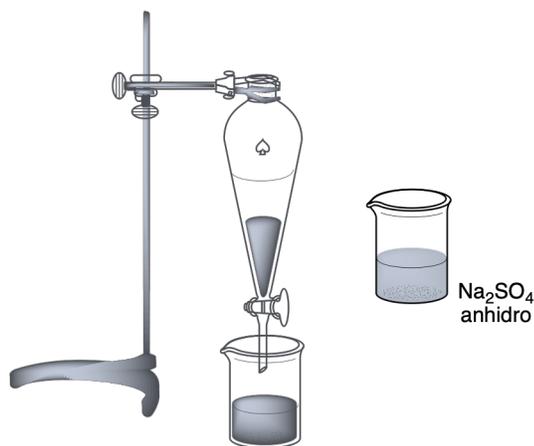


Esquema 2

Nota 3: En el condensador se forma una mezcla aceitosa de agua - bromuro de *n*-butilo.

El calentamiento se continúa hasta que el destilado es claro y no contenga gotas aceitosas.

La fase aceitosa resultante se pasa a un embudo de separación para lavar sucesivamente con:

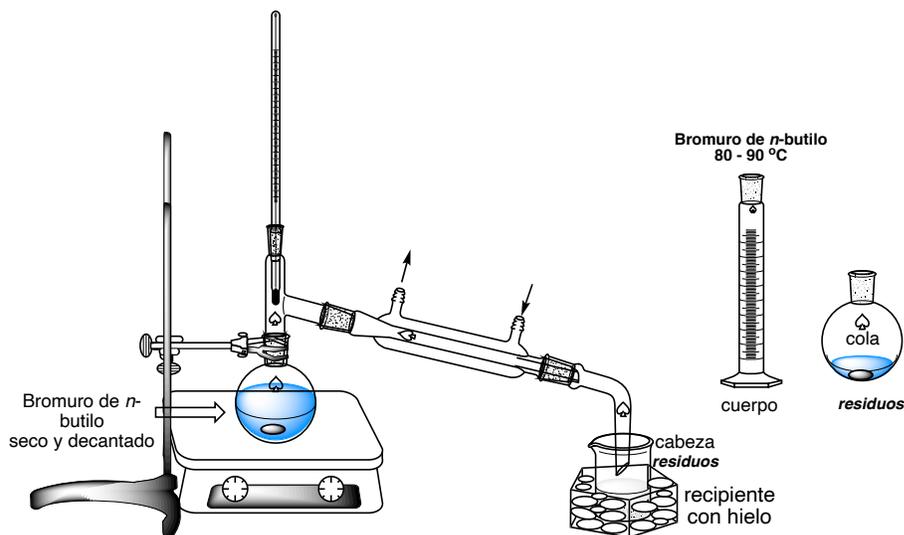


Esquema 3

- a) 1.25 mL de agua (el bromuro es la fase inferior).
- b) 1.25 mL de solución de NaOH al 5 % (el bromuro es la fase inferior).
- c) 1.25 mL de agua (el bromuro es la fase inferior).

Transfiera el bromuro de *n*-butilo húmedo a un vaso de precipitado y séquelo con sulfato de sodio anhidro. Esquema 3

Decántelo a un matraz de bola de 10 mL y destílelo. Colecte la fracción que destila entre 80-90 °C en una probeta previamente pesada y enfriada en baño de hielo. Esquema 4



Esquema 4

Pruebas de identificación:

1. Identificación de halógenos: En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas del bromuro de *n*-butilo obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO_3 al 5% y agite. La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado blanco.
2. Presencia de insaturaciones: En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas del bromuro de *n*-butilo obtenido, adicione una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CCl_4 y agite, observe e interprete los resultados.
3. Blanco: En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 0.5 mL de etanol, adicione una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CCl_4 y agite, observe y compare los resultados.

➤ CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es la toxicidad del bromuro de *n*-butilo y del bromuro de sodio?
2. ¿Qué procedimiento químico realizaría a los residuos de la mezcla de reacción?
3. ¿Cómo elimina los residuos de las soluciones de hidróxido de sodio y de ácido sulfúrico?

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brewster, R. Q. y Vander, Werf C. A., Curso práctico de química orgánica, 2ª. Edición, Alambra, España, 1970.
2. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, México, 1976.
3. Pavia, D., Lampman, G. M. y Kriz, G. S Jr., Introduction to Organic Laboratory Techniques, W. B. Saunders, Philadelphia, EU, 1976.

Apéndice I: Conocimientos previos

1. Obtención de halogenuros de alquilo.
2. Propiedades químicas de los halogenuros de alquilo.
3. Mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ y $\text{S}_{\text{N}}2$.
4. Comparación entre los mecanismos $\text{S}_{\text{N}}1$ y $\text{S}_{\text{N}}2$.
5. Estudio de las reacciones en equilibrio.

Apéndice II: Preparación de reactivos

- Solución de hidróxido de sodio al 5%: A 750 ml de agua destilada adicionar en porciones,

50 g de hidróxido de sodio en lentejas ¡**PRECAUCIÓN!**, la reacción es exotérmica). Aforar a 1 litro.

- Para 100 mL de una disolución de nitrato de plata al 5%. En un matraz aforado de 100 mL se colocan 5 g de nitrato de plata, se disuelve con 20 mL de agua destilada y posteriormente se afora a 100 mL con agua destilada.
- **Hacerlo en la campana.** Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 25 minutos para que adquiera la temperatura fría.

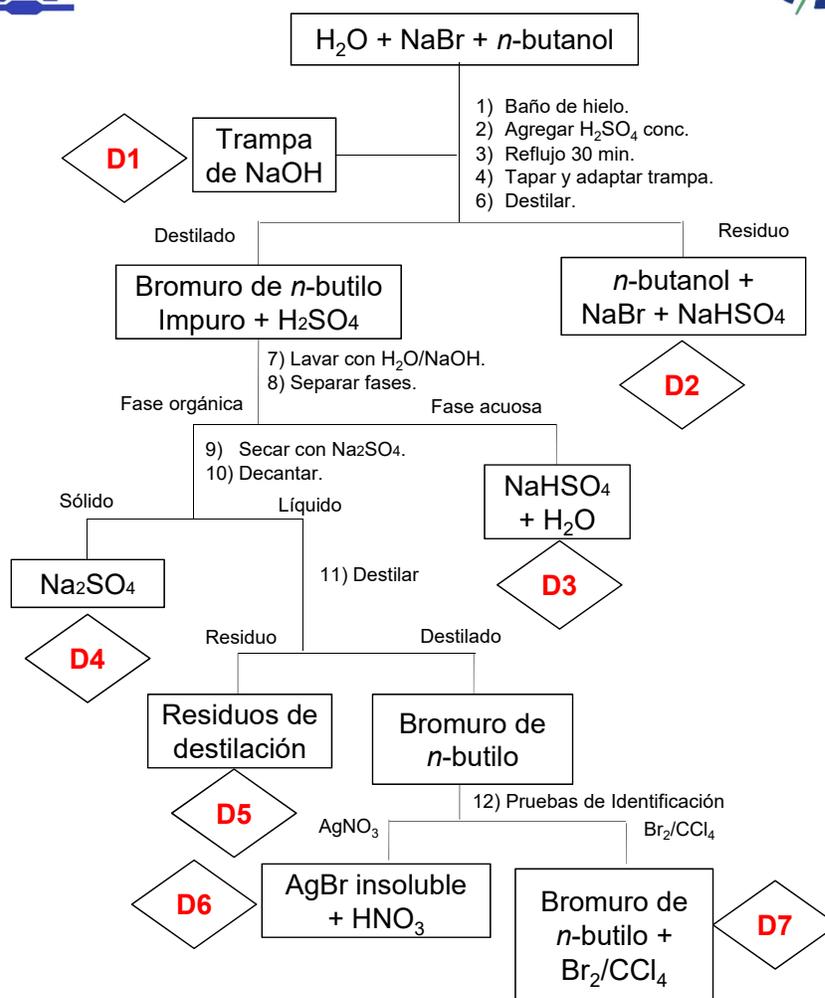
Aparte ENFRIAR 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono.

Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido al diclorometano o tetracloruro de carbono el cual debe estar agitándose con ayuda de una barra magnética. ¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).

Apéndice III: Disposición de residuos



BROMURO DE *n*-BUTILO



D1 y D3: Desechar neutro al drenaje.

D2: Separar fases. Fase orgánica enviar a incineración. Fase acuosa desechar neutro.

D4, D5 y D7: Enviar a incineración.

D6: Separar el sólido y enviar a confinamiento, neutralizar la solución y desechar al drenaje



HALOGENUROS DE ALQUILO
Obtención del Cloruro de *ter*-Butilo S_N1
CINÉTICA E HIDRÓLISIS
Obtención de *ter*-Butanol S_N1



Química Orgánica II (1413)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ **OBJETIVO ACADÉMICO**

El alumno comprobará experimentalmente el mecanismo de una reacción S_N1, mediante la determinación gráfica del orden y la constante de velocidad de una reacción de primer orden.

➤ **PROBLEMA**

¿Cómo podría saber usted el orden de la reacción?

➤ **REACTIVOS**

Ácido clorhídrico concentrado	18 mL	Etanol 96 °	80 mL
Agua destilada	35 mL	Fenolftaleína	1.5 mL
Alcohol <i>ter</i> -butilico	6 mL	Hidróxido de sodio 0.05 N	20 mL
Bromo en tetracloruro de carbono	0.1 mL	Nitrato de plata al 5%	0.25 mL
Carbonato de sodio al 10%	5 mL	Sulfato de sodio anhidro	0.5 g
Cloruro de calcio	2 g		

➤ **EQUIPO**

Balanza analítica

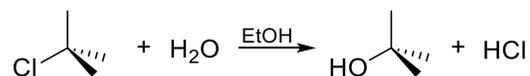
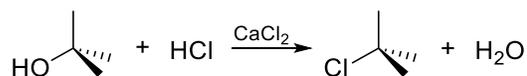
➤ **MATERIAL** por equipo

S_N1 y CINÉTICA QUÍMICA
Cloruro de *ter*-butilo

Bandeja de plástico para hielo	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Barra de agitación magnética	1	Pipeta volumétrica de 1 mL	1
Bomba de agua sumergible	1	Pipeta volumétrica de 10 mL	1
Bureta graduada de 25 mL	1	Porta termómetro	1
Colector	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Embudo de separación con tapón	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente para baño María	1
Espátula	1	Refrigerante con mangueras	1
Matraz aforado de 100 mL con tapón	1	T de destilación	1
Matraz balón de una boca de fondo plano de 25 mL	2	Tapón amarillo	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Tubo de ensaye 13 x 100	3
Nave de pesaje	1	Vaso de precipitado de 100 mL	2
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vidrio de reloj	1
Pinza de cuatro dedos con nuez	3		

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Reacciones



En esta práctica se realizan dos reacciones:

- Obtención de cloruro de *ter*-butilo
- Hidrólisis del cloruro de *ter*-butilo

Estequiometría

	Alcohol <i>ter</i> – butílico	Cloruro de <i>ter</i> – butilo
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

HCl_{conc}: Es corrosivos, manéjalos con cuidado. Durante el calentamiento de una disolución concentrada de HCl se desprende cloruro de hidrógeno, el cual es corrosivo, por lo que debes dejar enfriar el sistema antes de quitar el refrigerante.

Procedimiento

a) Cloruro de *ter*-butilo.

Coloque en un matraz Erlenmeyer de 50 mL con tapón: 6 mL de *ter*butanol, 18 mL de ácido clorhídrico concentrado, 2.0 g de cloruro de calcio y mézclelos con agitación vigorosa durante 15 minutos. Transfiera el contenido del matraz a un embudo de separación, deje reposar hasta la separación de fases, elimine la fase inferior¹.

Nota 1: La fase inferior corresponde al HCl residual.

Lave dos veces el cloruro de *ter*butilo formado, con una solución de carbonato de sodio al 10% Na₂CO₃ (2.5 mL cada vez)² y un lavado con H₂O.

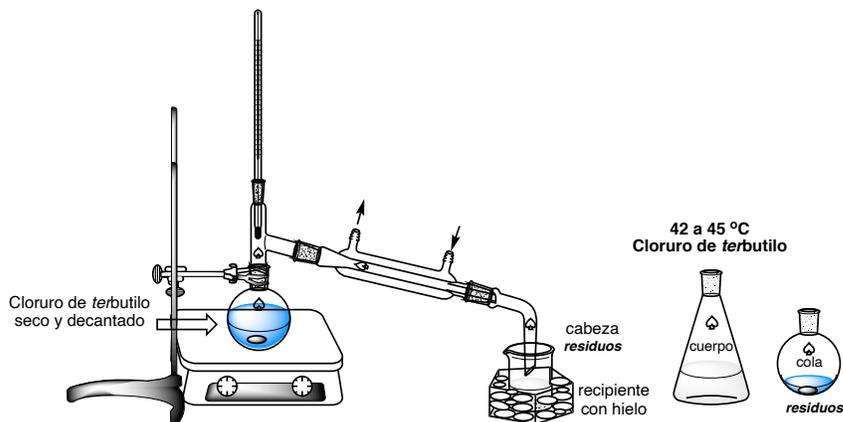
Nota 2: Durante los lavados el cloruro de *ter*butilo queda en la fase superior, cuidado con el desprendimiento de CO₂↑.

Consulte la densidad del cloruro de *ter*butilo. Seque el cloruro de *ter*butilo con sulfato de sodio anhidro y purifíquelo por destilación simple³ empleando un calentamiento suave.

Nota 3: Para obtener datos correctos se necesita que el material esté limpio y seco.

Recoja la fracción que destila entre 42-45 °C⁴.

Nota 4: Reciba el destilado en un matraz que esté sumergido en un baño de hielo, sin olvidar ¡quitar cabeza y dejar una cola!



Esquema 5

Pruebas de identificación:

1. Identificación de halógenos: En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas del haluro obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO_3 al 5% y agite. La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado blanco.
2. Presencia de insaturaciones: En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas del haluro obtenido, adicione una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CCl_4 y agite, observe e interprete los resultados.
3. Blanco: En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 0.5 mL de etanol, adicione una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CCl_4 y agite, observe y compare los resultados.

b) Determinación de la constante de velocidad de la hidrólisis del cloruro de *ter*butilo⁵.

Nota 5: Para obtener datos correctos se necesita que el material empleado esté limpio y seco.

Coloque 1 mL de cloruro de *ter*butilo, recién destilado y seco, en un matraz aforado de 100 mL, afore con una mezcla de etanol/agua 77:33 (utilice alcohol de 96% y agua destilada).

Mezcle y empiece a contar el tiempo⁶.

Nota 6: Desde el momento que agrega la mezcla de etanol - agua empiece a contar dos minutos para hacer la primera titulación.

Tome un alícuota de 10 mL y titule con NaOH 0.05 N⁷, use fenolftaleína como indicador⁸.

Nota 7: en un vaso de precipitado que esté perfectamente seco, su maestro le dará 20 mL de hidróxido de sodio 0.05 N para todo su experimento alrededor de ocho a nueve titulaciones.

Nota 8: Utilice 1 o 2 gotas de fenolftaleína.

El punto final de la titulación es cuando se produce el vire de incoloro a rosa y éste debe persiste por un minuto. Para obtener mejor detección del punto de equivalencia, sumerja el matraz, que contiene la alícuota, en un baño de hielo. Al minuto 12 de hecha la mezcla titule la segunda alícuota y cada 10 minutos realice otra titulación, hasta el total de 8-9 titulaciones. Anote los resultados en el siguiente cuadro:

Tiempo (t) min	Vol. de NaOH	x= concentración mol/L de cloruro de <i>ter</i> -butilo	(a-x)	$\frac{a}{(a-x)}$	$\log \frac{a}{(a-x)}$	k
2						
12						
22						
32						
42						
52						
62						
72						
82						

Cálculos

Calcule “k” para distintos valores de “t” con la siguiente fórmula:

$$k = 2.3 \log \frac{a}{(a-x)} \frac{1}{t} \text{ donde:}$$

a = Concentración inicial del cloruro de *ter*butilo en moles/L = 1 mL X 0.85 (dens. *t*-BuCl) X 10/92 (PM *t*-BuCl) = 0.092 mol / L.

X = Vol. NaOH x Normalidad/10 = mol/L de cloruro de *ter*butilo transformado en el tiempo t.

Para encontrar el valor de “k” por el método gráfico, construya la siguiente gráfica, cuya pendiente es igual a m= $Y_2 - Y_1 / X_2 - X_1$ y nos da el valor de k= 2.3 m



Formule las conclusiones de acuerdo con sus datos experimentales.

➤ CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es el orden obtenido de los datos experimentales?
2. De acuerdo con el orden ¿Cuál es el mecanismo de la reacción de hidrólisis?
3. ¿Cuál es la toxicidad del *terbutanol*, ácido clorhídrico y del cloruro de *terbutilo*?
4. Los residuos de la reacción de obtención del cloruro de *terbutilo* contienen agua, HCl, cloruro de calcio y *terbutanol*. ¿Qué es necesario hacer para desecharlos al drenaje?
5. ¿Qué precauciones se deben tener al trabajar con ácido clorhídrico concentrado?

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Laidler K. J., *Cinética de reacciones*. Vol. 1, Editorial Alambra, Madrid, España, 1971, páginas 1-10, 19-29.
2. Brewster, R. Q. y Vanderwerf C. A. Curso práctico de química orgánica, 2ª. Edición, Alambra, España, 1970.
3. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano, México, 5 Ed., 1998.
4. Moore, J. A. y Dalrymple, D. L., *Experimental Methods in Organic Chemistry*, 2 Ed., W. B. Saunders, EU, 1976, pp. 271-275.

Apéndice I: Conocimientos previos

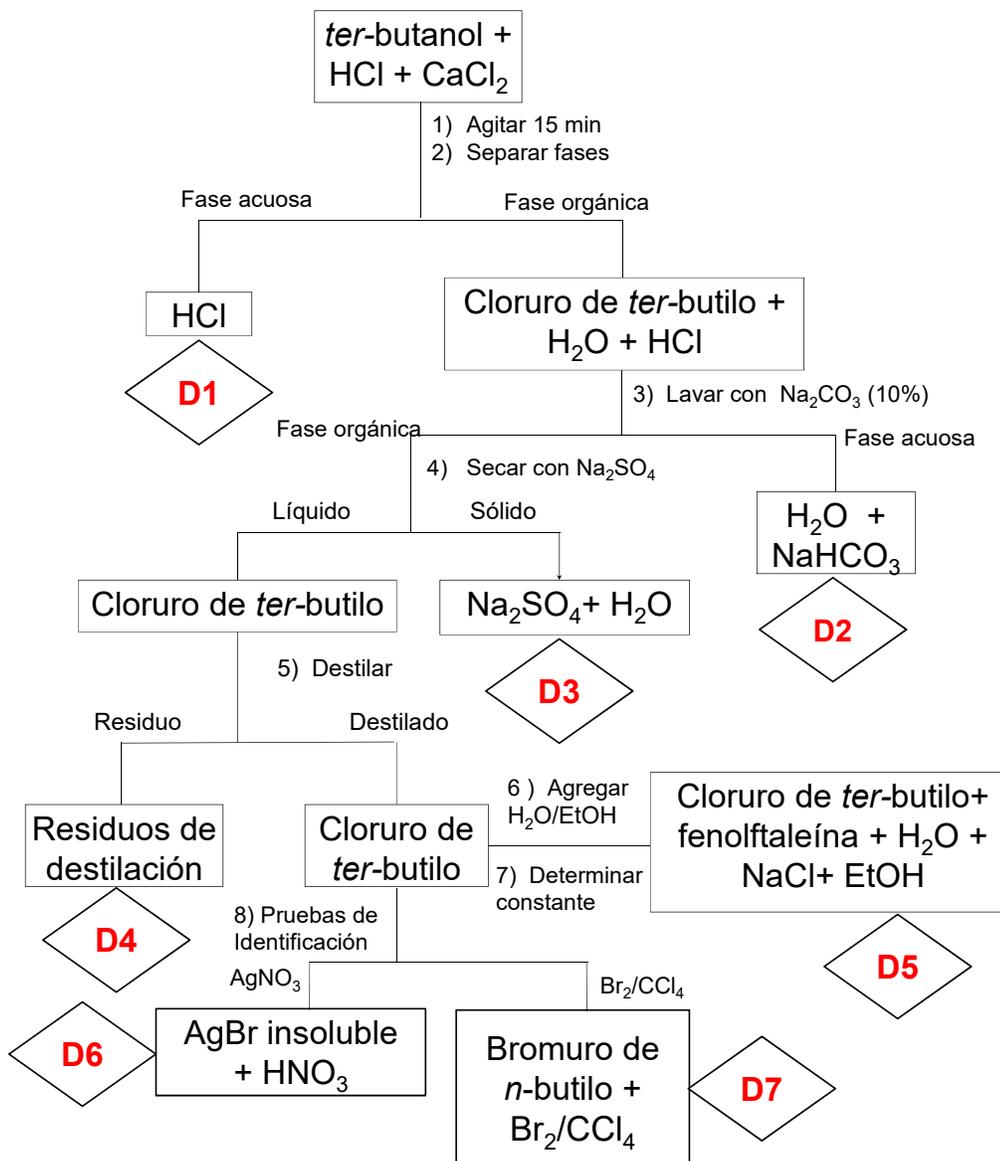
1. Cinética Química.
2. Expresión de la velocidad de una reacción.
3. Ecuación cinética para una reacción de primer orden.
4. Determinación gráfica del orden y constante de la velocidad para una ecuación de primer orden.
5. Mecanismo de obtención de cloruro de *terbutilo*.
6. Ecuación S_{N1} : Mecanismo y cinética de la hidrólisis del cloruro de *terbutilo*.

Apéndice II: Preparación de reactivos

- Pesar 0.1 g de fenolftaleína y disolver en 100 mL de etanol absoluto
- Preparar 50 mL de HCl 0.05 N medir en un matraz aforado de 25 mL HCl 0.1 N y 25 mL de H_2O destilada mezclar ambos perfectamente
- Preparar 3 L de NaOH 0.05 N ya sea con solución 1 N o 0.1 N
- Para 100 mL de una disolución de nitrato de plata al 5%. En un matraz aforado de 100 mL se colocan 5 g de nitrato de plata, se disuelve con 20 mL de agua destilada y posteriormente se afora a 100 mL con agua destilada.
- **Hacerlo en la campana.** Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 25 minutos para que adquiera la temperatura fría.
Aparte ENFRIAR 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono.
Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido al diclorometano o tetracloruro de carbono el cual debe estar agitándose con ayuda de una barra magnética. ¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).



HIDRÓLISIS DE CLORURO DE *ter*-BUTILO



D1 y D2: Verificar pH y desechar neutro.

D3, D4 y D7: Enviar a incineración

D5: Adsorber con carbón activado, verificar pH y desechar neutro.

D6: Separar el sólido y enviar a confinamiento, neutralizar la solución y desechar al drenaje



ELIMINACIÓN
Obtención de Ciclohexeno
Química Orgánica II (1413)



Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ **OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)**

Comprender la influencia de variables experimentales que modifican la reversibilidad de una reacción.

Preparar un alqueno por deshidratación catalítica de un alcohol comparando las variables experimentales usadas en cada método.

➤ **PROBLEMA**

Las condiciones experimentales en las que se efectúa una reacción, determinan su resultado, influyendo en la calidad y cantidad del producto obtenido.

Experimentalmente se va a obtener ciclohexeno por dos métodos, para comparar la metodología y el rendimiento. Para comprobar la reversibilidad de la reacción en un mecanismo de eliminación tipo E1.

➤ **REACTIVOS**

Disolución de H ₂ SO ₄ /H ₂ O (1:2)	3 mL	Disolución de Br ₂ en CCl ₄	0.5 mL
Ciclohexanol	3 mL	Disolución de KMnO ₄ al 2%	0.5 mL
Disolución de NaHCO ₃ al 10%	10 mL	Na ₂ SO ₄ anhidro	1 g

*Ver Anexo

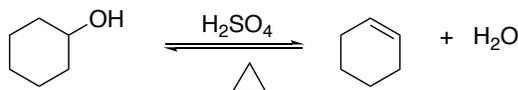
➤ **MATERIAL** por equipo

ELIMINACIÓN
Obtención de Ciclohexeno

Barra para agitación	1	Portatermómetro	1
Bomba de agua sumergible	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Colector	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de separación con tapón	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Espátula	1	Refrigerante con mangueras	1
Matraz de bola de fondo plano de 25 mL	1	T de destilación	1
Matraz bola de 25 mL	1	Termómetro de -10 a 260° C	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Tubo de ensaye 13 x 100	4
Parrilla de agitación con calentamiento	1	Vaso precipitados de 50 mL	1
Pinzas de tres dedos con nuez	3	Vaso precipitados de 100 mL	1
Pipeta de 5 mL	1	Vidrio de reloj	1

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Reacción



Estequiometría

	Ciclohexanol	Ciclohexeno
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

Procedimiento

Método A: En el matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque una barra de agitación magnética y adicione con cuidado 3 mL de ciclohexanol y 3 mL de una disolución $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ en una proporción 1:2 recién preparada. Ensamble un equipo de destilación simple.

Inicie la agitación y caliente la mezcla de reacción hasta que comience la destilación del producto, (evite sobrecalentar la parrilla). Reciba el destilado en un matraz Erlenmeyer de 25 mL sumergido en un baño de hielo. Colecte todo lo que se destile entre 80 - 85 °C.

Si la temperatura aumenta más de 85 °C suspenda el calentamiento y permita que se enfríe un poco el sistema antes de desmontarlo. Tape el matraz del destilado y colóquelo dentro de un baño de hielo. Transfiera este producto a un embudo de separación y lávelo 2 veces con 5 mL (2 x 5 mL) de disolución de bicarbonato de sodio al 10% c/u, coloque la fase orgánica en un vaso de 50 mL. Seque con Na_2SO_4 anhidro, decante y registre el volumen obtenido de ciclohexeno para calcular el rendimiento.

Método B: En un matraz bola de fondo plano de 25 mL, coloque una barra de agitación magnética y adicione lentamente 3 mL de ciclohexanol y 3 mL de disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ en una proporción 1:2 recién preparada. Coloque el refrigerante en posición de reflujo, agite y caliente la mezcla de reacción a ebullición durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, retire la fuente de calentamiento y permita que se enfríe un poco el sistema, vierta cuidadosamente la mezcla de reacción en un vaso de precipitado de 50 ml con hielo (aproximadamente 10 g).

Transfiera el contenido del vaso a un embudo de extracción y separe la fase orgánica (superior), realice dos lavados con 5 mL de una disolución de NaHCO_3 al 10% c/u (tome en cuenta la densidad del ciclohexeno para no perder la fase orgánica). Coloque la fase orgánica en un vaso de precipitado de 50 mL y séquela con Na_2SO_4 anhidro. Finalmente, mida el volumen de producto obtenido en una probeta y calcule el rendimiento de reacción. Compare los resultados de ambos métodos (Tabla de resultados).

1. RESULTADOS

	V (mL)	Rendimiento (%)	Observaciones
Método A			
Método B			

Pruebas de identificación

1. Reacción con KMnO_4 : En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas del producto y adicione una o 2 gotas de disolución de KMnO_4 al 0.2%. Agite, observe e interprete los resultados. Escriba las observación y la reacción que se lleva a cabo.
2. Reacción con $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$: En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CCl_4 , adicione 1 o 2 gotas de producto, agite, observe, interprete los resultados. Escriba las observaciones y la reacción que se lleva a cabo. ¡Precaución! Puede haber proyecciones.
3. Blanco: En dos tubos de ensaye coloque en uno una o dos gotas de agua destilada y adicione una o dos gotas de KMnO_4 al 0.2%, agite, observe y anote sus resultados. En el otro una o dos gotas de CH_2Cl_2 y adicione una o dos gotas de Br_2 en CCl_4 , agite, observe y anote sus resultados.

➤ CUESTIONARIO

1. Con base en los resultados obtenidos, ¿cuál de los dos métodos es el más eficiente para obtener el ciclohexeno? Explique por qué.
2. ¿Qué es una reacción reversible?
3. ¿Qué es una reacción irreversible?

4. ¿Qué es una reacción en equilibrio?
5. ¿Cuáles fueron los principales factores experimentales que se controlaron en esta práctica?
6. En el embudo de extracción, ¿cuál de las dos fases corresponde a la orgánica? ¿A qué atribuye la densidad observada con respecto a la fase acuosa?
7. ¿Cuáles son los productos que se forman en las pruebas de identificación? ¿Cómo sabe que se formaron?

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

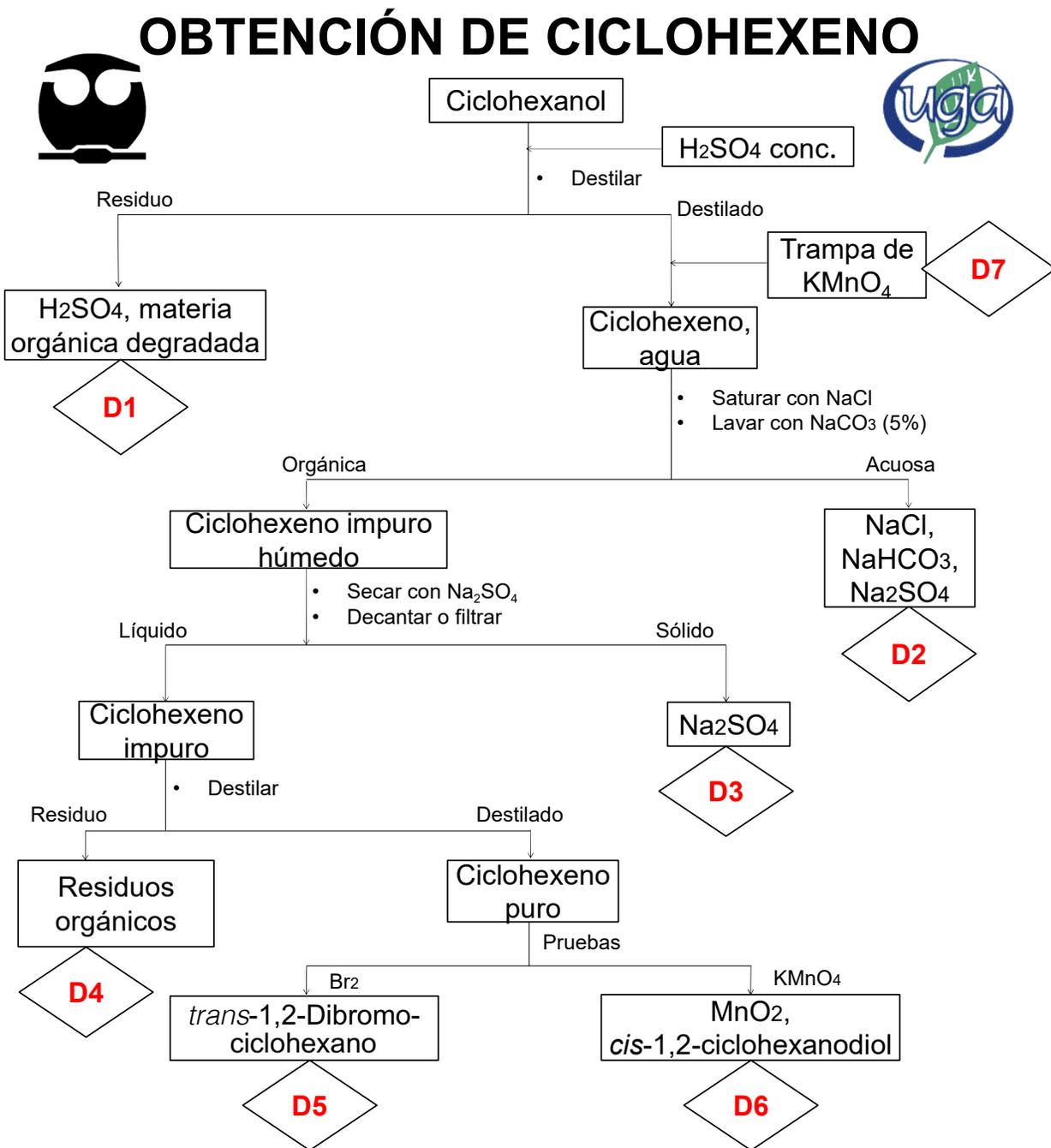
1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2 edición, Reverté, Barcelona; 1984, pág. 430- 433.
2. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2 edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, 2009, pág. 145-148.
3. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica 2 edición, Ed. Alhambra, Madrid, 1970, pág. 69-73.
4. Carey, F. A., Química Orgánica 6 edición, McGraw-Hill Interamericana, México, 2006, páginas 212-220.
5. McMurry, J., Química Orgánica 8 edición, Cengage Learning, México, 2012, páginas 619-622.
6. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Saunders College, Philadelphia, 1988, páginas 222-223.
7. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2 edición, Limusa-Wiley, México, 1999, páginas 404-415.
8. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5 edición, Prentice Hall, España, 2004, páginas 300- 301.

Apéndice I: Conocimientos previos

1. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.
2. Deshidratación catalítica de alcoholes para la obtención de alquenos. Mecanismo de reacción.
3. Influencia de las condiciones experimentales en la reversibilidad de una reacción.
4. Métodos para desplazar una reacción en equilibrio.
5. Reacciones de adición a enlaces dobles usadas para identificación alquenos.

Apéndice II: Preparación de reactivos

- *Para preparar 300 mL de la disolución de H₂SO₄/H₂O (1:2).
En un baño de hielo coloque un vaso de 400 mL con 200 mL de agua y adicione lentamente y con mucho cuidado 100 mL de H₂SO₄ concentrado.*
- *Para 1 L de Bicarbonato de sodio al 10% en agua. En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar 100 g de bicarbonato de sodio, ir adicionando poco a poco agua destilada hasta observar disolución total. Una vez disuelto, completar a 1 litro de agua.*
- **Hacerlo en la campana.** *Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 25 minutos para que adquiera la temperatura fría.
Aparte ENFRIAR 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono.
Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido al diclorometano o tetracloruro de carbono el cual debe estar agitándose con ayuda de una barra magnética. ¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).*
- *500 mL de una disolución de KMnO₄ al 0.2% en agua.
En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar 1 g de KMnO₄ (permanganato de potasio) y adicionar poco a poco agua en agitación constante hasta disolución total. Una vez disuelto, aforar a 500 mililitros de agua.*



D1: Separar fases, mandar a incineración la fase orgánica, neutralizar la fase acuosa para neutralizar

D2: Neutralizar.

D3: Secar para su uso posterior.

D4, D5: Mandar a incineración.

D6: Filtrar el MnO₂, etiquetarlo y confinarlo. Desechar neutra la fase líquida

D7: Diluir y agregar bisulfito de sodio, neutralizar



REACCIÓN DE GRIGNARD
Obtención de Trifenilcarbinol por adición de Benzofenona
 Química Orgánica II (1413)
 Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



➤ **OBJETIVOS ACADÉMICOS**

Ilustrar en el laboratorio la reacción de Grignard como un ejemplo de la reacción de adición nucleofílica a compuestos carbonílicos.

Realizar procedimientos típicos de adición de carbaniones a cetonas o ésteres en medio anhidro, para la obtención de alcoholes terciarios.

➤ **PROBLEMA**

¿Cómo podría usted obtener el alcohol terciario trifenilcarbinol a través de la reacción de Grignard?

➤ **REACTIVOS**

Ácido sulfúrico al 5%	5 mL	Hexano	3 mL
Benzofenona	0.63 g	Magnesio en viruta	0.15 g
Bromobenceno	0.65 mL	Sílica gel con indicador*	15 g
Cloruro de amonio (sol. 10%)	7 mL	Sulfato de sodio anhidro	1.0 g
Cloruro de sodio solución saturada	7 mL	Tetrahidrofurano anhidro THF	7 mL
Éter etílico	9.5 mL	Yodo	0.1 g

*Se recicla por lo tanto (recuperar), se utiliza como agente desecante, si está de color rosa contiene humedad y hay que ponerlas en la estufa 100 °C por una hora aproximadamente. Si están azules indica que están anhidras y en óptimas condiciones para utilizarse.

➤ **EQUIPO**

Balanza analítica	Horno de convección
-------------------	---------------------

MATERIAL por equipo de dos alumnos

REACCIÓN DE GRIGNARD
Obtención de Trifenilcarbinol

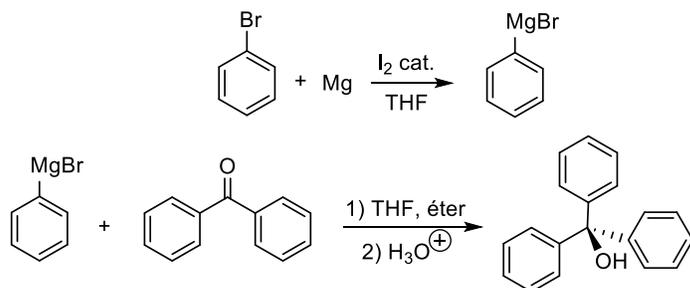
Embudo de adición con tapón*	1	Embudo de sólidos	1
Matraz de bola de dos bocas fondo plano de 25 mL*	1	Espátula	1
Pipeta graduada de 10 mL*	3	Matraz Erlenmeyer de 125 mL	2
Pipeta graduada de 5 mL*	3	Manguera de agua para el refrigerante	2
Pipeta graduada de 1 mL*	3	Matraz balón de 25 mL de fondo plano	1
Refrigerante*	1	Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1
Trampa contra la humedad*	2	Nave de pesaje	1
Vaso de precipitado de 10 mL*	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Vial*	1	Pinza de cuatro dedos con nuez	2
Agitador de vidrio	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Barra de agitación magnética	1	Recipiente de peltre	1
Bomba de agua sumergible	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Colector	1	T de destilación	1
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Vaso de precipitado de 100 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Vidrio de reloj	1
Embudo de separación con tapón	1		

*El material en negritas estará en la estufa en condiciones anhidras

*Están por triplicado para cada grupo usar y devolver al Sr. Laboratorista al final de la práctica.

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	Bromobenceno	Trifenilcarbinol
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

Disolventes orgánicos: Muchos de los disolventes usados deben trabajarse en áreas bien ventiladas pues pueden provocar somnolencia y/o mareo. Por ello, no los evapores en las mesas de trabajo para evitar que se acumulen los vapores en el medio ambiente del laboratorio.

Éter etílico: Es altamente inflamables, se debe evitar fuentes de ignición y trabajar en lugares donde esté prendida la campana de extracción y mantener en baño de hielo para evitar su volatilidad.

Tetrahidrofurano Es altamente inflamables, se debe evitar fuentes de ignición y trabajar en lugares donde esté prendida la campana de extracción y mantener en baño de hielo para evitar su volatilidad.

Procedimiento

Consta de tres partes:

- I. Formación del bromuro de fenil magnesio – Reactivo de Grignard
- II. Adición de benzofenona
- III. Hidrólisis

I. Bromuro de fenil magnesio - Reactivo de Grignard

En un matraz balón de dos bocas de fondo plano de 25 mL con barra de agitación magnética, colocar 0.15 g (en 0.00625 at. g.) de viruta de magnesio y un cristal de yodo, agregar 0.5 mL de Tetrahidrofurano¹.

Nota 1: El THF y el éter son muy inflamables debiendo evitarse la presencia de chispas, sobrecalentamientos, etc.

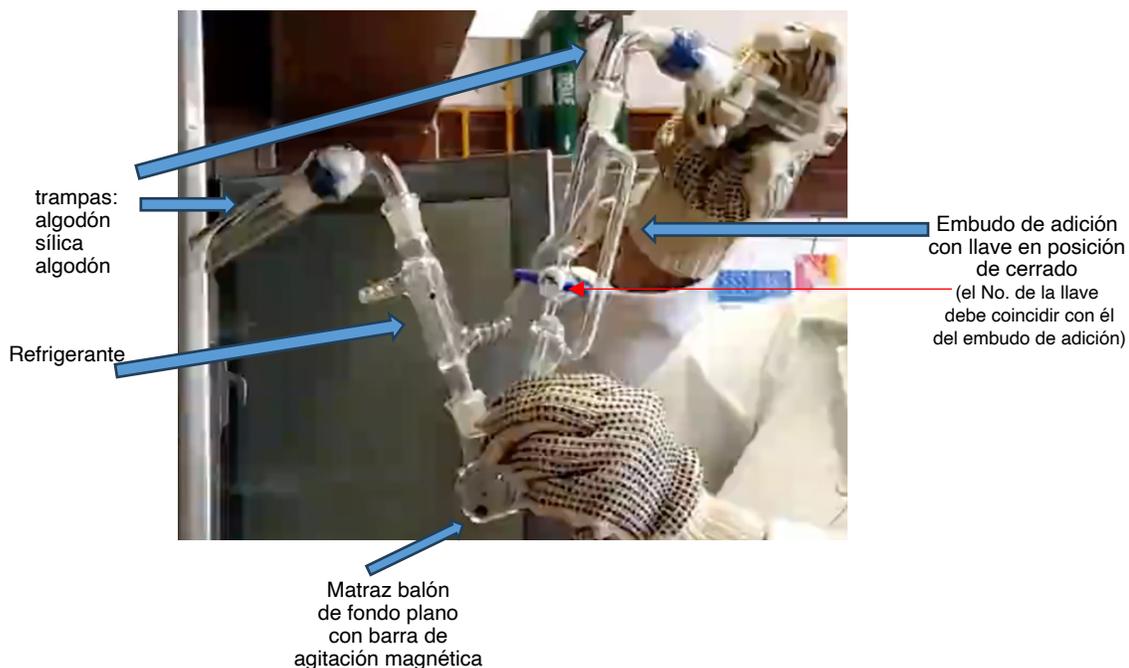
En su manejo se deben extremar las precauciones de seguridad y en esta práctica específicamente, mantener condiciones anhidras.

La trampa se prepara con una borla pequeña de algodón, sílice con indicador que debe de tener color azul si está seca y otro algodón encima, usted se puede ayudar de espátula y embudo de sólidos.

En la boca inclinada del matraz bola, adaptar el embudo de adición con la llave cerrada y arriba del embudo una trampa contra la humedad que usted ya preparó (en el párrafo de arriba está indicado). Y en la otra boca recta del matraz, colocar en posición de reflujo, un refrigerante de agua y en la parte superior de éste una trampa contra la humedad.

En el embudo de adición colocar 0.65 mL de bromobenceno cuidando las condiciones anhidras, para ello tapar inmediatamente el embudo con la trampa de sílice y dejar gotear en el matraz, alrededor de 0.1 mL de bromobenceno, sin agitar, para tener una concentración local alta². Esquema 6

Nota 2: La reacción es difícil de iniciar en presencia de agua, oxígeno o alcohol y el rendimiento disminuye notablemente. Ya que se destruye el reactivo.



Esquema 6

Si la reacción no se inicia puede inducirse mediante:

1. Adición de otro cristal de yodo.
2. Calentamiento suave agitando continuamente. Si el color del yodo desaparece y la ebullición continúa la reacción se ha iniciado.

3. Adición de otro cristal de yodo y frotándolo sobre el magnesio contra la pared de vidrio del matraz, agitándolo, con movimiento circular (sin romper el matraz).
4. Adición de unas gotas de reacción ya iniciada.
5. Adición de gotas de dibromoetano.

Una vez que la reacción se inicia, agregar 3.5 mL de THF seco en el embudo de adición (para diluir el bromobenceno restante), agitando continuamente dicho matraz, agregar el resto de esta solución gota a gota de tal forma de tener una ebullición suave y continua. No permitir que ésta se suspenda. Si la ebullición disminuye sensiblemente, calentar la mezcla de reacción suavemente. La reacción termina cuando todo el magnesio se ha desintegrado y la solución adquiere turbidez de color café. Si es necesario, calentar a reflujo durante 10 minutos.

II. Adición de benzofenona

En el embudo separación colocar 0.63 g de benzofenona y disolver en 3 mL de THF seco, adicionar lentamente esta solución al reactivo de Grignard, agitando y enfriando solamente lo necesario para mantener una ebullición suave. Terminada la adición calentar a reflujo durante 20 minutos³.

Nota 3: En la alternativa II se utilizó una relación molecular de benzofenona a reactivo de Grignard 1:2.

Verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 50 mL con 5 g de hielo. Lavar el matraz balón con 2.5 mL de éter etílico, y verterlo en el vaso.

III. Hidrólisis

Para lograr la hidrólisis completa se agrega una solución de ácido sulfúrico al 5%, hasta disolver el sólido. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, separando la fase orgánica (THF, éter y producto)⁴.

Nota 4: El THF es soluble en agua acidulada. Por lo tanto, no pasarse de ácido. La fase acuosa se somete a una extracción múltiple con éter etílico (2 x 3.5 mL).

Se reúnen los extractos orgánicos, en el embudo de separación, y enseguida se lavan con 7 mL de una solución de cloruro de amonio al 10 % y después con 7 mL de una solución saturada de cloruro de sodio.

Secar la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, filtrar y destilar el éter-THF hasta que queden aproximadamente 2 mL. El residuo se cristaliza vertiéndolo en 3 mL de hexano. El sólido formado se filtra y se determina su punto de fusión y rendimiento.

➤ **CUESTIONARIO**

1. Describa un método para eliminar el agua del éter etílico y tetrahidrofurano.
2. ¿Cuál es la evidencia que muestra que la reacción de Grignard ha terminado?
3. ¿Qué productos se formarán, si la benzofenona es adicionada al reactivo de Grignard con trazas de agua?
4. ¿Cómo se detienen la reacción?
5. ¿Por qué es necesario acidular?

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Brewster, R. Q. y Vander, Werf C. A., Curso Práctico de Química Orgánica, 2ª. Edición, Alambra, España, 1970.

- Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, México, 5 edición, 1998.
- Pavia, D., Lampman, G. M. y Kriz, G. S Jr., Introduction to Organic Laboratory Techniques, W. B. Saunders, Philadelphia, EU, 1976.

Apéndice I: Conocimientos previos

- Adición nucleofílica, mecanismo general.
- Reacción de Grignard.
- Propiedades de compuestos organometálicos y adición a cetonas.
- Obtención de alcoholes.
- Propiedades y normas de seguridad en el manejo de todas y cada una de las sustancias involucradas (reactivos y productos).

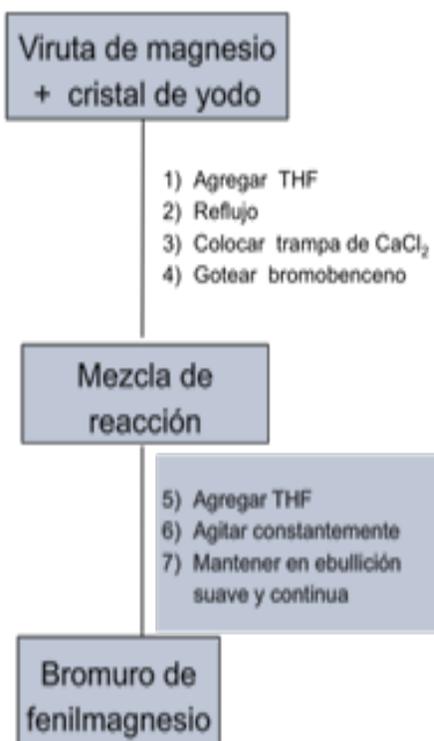
Apéndice II: Preparación de reactivos

Preparación de material en condiciones anhidras equivale a poner el material que está en la papeleta en negritas, en la estufa a 120 °C durante toda la noche o un mínimo de 4 horas.

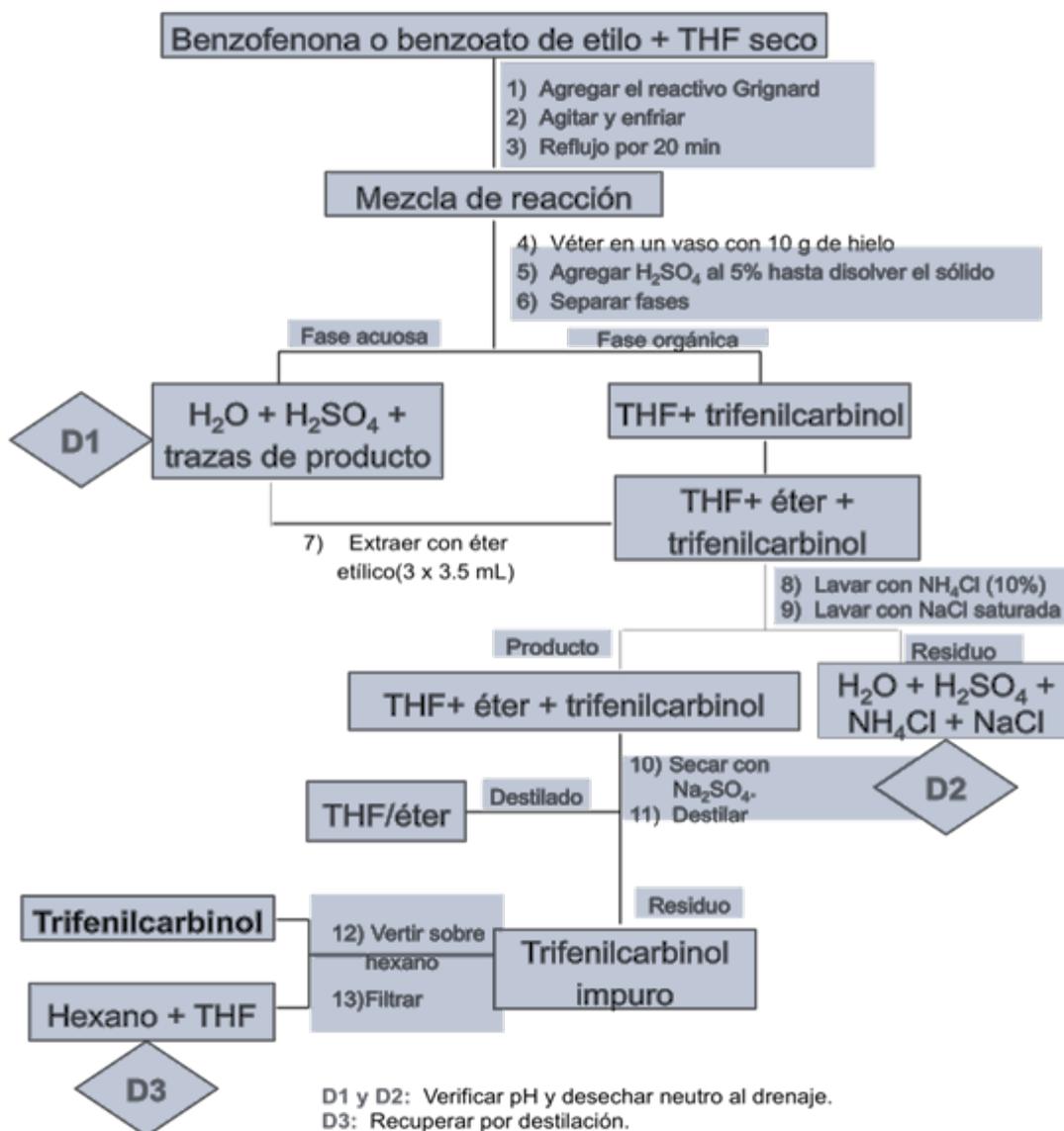
- *La viruta de magnesio debe estar libre de óxido (no estar negra). Si fuera el caso se debe tratar, para lo cual:*
 - Se lavan las virutas de magnesio con éter de petróleo o hexano
 - Lavar con ácido clorhídrico 2%, hasta que el magnesio esté brillante.
 - Lavar con agua hasta neutralidad para ello colocar el magnesio en un embudo Buchner y realizar los lavados (**inundando el magnesio ya tratado en el embudo con agua fría removiendo sin romper el papel filtro y abrir llave de vacío o bien pasar el magnesio a un vaso de precipitado con agua fría agitar y filtrar al vacío**)
 - Lavar con acetona, (**pasar el magnesio a un vaso de precipitado con acetona fría agitar y filtrar al vacío**) colocarlo en un recipiente que posteriormente se pueda tapar herméticamente (por ejemplo, en un matraz balón provisto de un septum).
 - Secar al vacío.
 - Tapar el recipiente y guardarlo en un desecador, bien cerrado hasta el momento de usarlo, (Es preferible no secar en estufa para evitar la oxidación).
- *El cloruro de calcio anhidro CaCl_2 o Sílica con indicador deben ponerse también a la estufa en un vaso de precipitado para llenar 2 trampas por cada alumno.*
- *Preparación de ácido sulfúrico al 5%: A 400 mL de agua destilada adicionar por las paredes lentamente 19.445 \approx 19.5 mL de ácido sulfúrico conc. (**¡PRECAUCIÓN!**, la reacción es exotérmica y chisporrotea). Por lo tanto, se debe hacer de preferencia sobre un baño de hielo y se termina aforando a 500 mL.
Nota: $\delta = 1.8 \text{ g / mL } \text{H}_2\text{SO}_4$*
- *Solución de cloruro de amonio al 10%: A 300 mL de agua destilada adicionar en porciones 5 g de cloruro de amonio debe ser (50 g) y terminar aforando a 500 mL.*
- *Solución sobresaturada de cloruro de sodio: 36 g de cloruro de sodio en 100 mL de H_2O a 20° C y a 60° se solubiliza 37.3 g de NaCl en 100 mL. Preparar 400 mL*

Apéndice III: Disposición de residuos

TRIFENILCARBINOL (1ª parte)



TRIFENILCARBINOL (2° parte)





REDUCCIÓN

Obtención de Difenilmetanol

Química Orgánica II (1413)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

1. Efectuar la reducción de un aldehído o una cetona.
2. Obtener el alcohol primario y secundario a partir de los siguientes métodos: tradicional, escala semi-micro y por triboquímica.

➤ PROBLEMA

¿Cómo podría usted obtener el difenilmetanol a partir de una cetona?

➤ REACTIVOS

Acetato de etilo*	10 mL	2,4-dinitrofenilhidracina	2 mL
Ácido clorhídrico al 10%	5 mL	Hexano*	10 mL
Agua destilada	5 mL	Metanol	10 mL
Cromatoplaaca	1	4-Nitrobenzaldehído + referencia§	0.28 g
Benzofenona	0.5 g	Sulfato de sodio anhidro	0.5 g
Borohidruro de sodio	0.25 g	Yodo	0.1 g

*Para hacer eluyente y este no se desproporcione.

§Referencia para todos los grupos

➤ EQUIPO

Balanza analítica

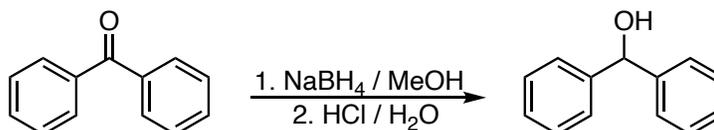
➤ MATERIAL por equipo

Reducción Obtención de Difenilcarbinol

Agitador de vidrio	1	Pinza de cuatro dedos con nuez	2
Bandeja de plástico para hielo	1	Pinza de tubo de ensayo	1
Barra agitación magnética	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Bomba de agua sumergible	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Cámara de elución con tapa	1	Pipeta Pasteur	1
Cápsula de porcelana	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Recipiente para Baño María	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Refrigerante con mangueras	1
Matraz balón de fondo plano de 25 mL	1	Tubo de ensayo	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitado de 30 mL	1
Matraz Kitasato de 125 mL con manguera	1	Vaso de precipitado de 50 mL	1
Nave de pesado	1	Vial	2
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vidrio de reloj	1

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	Benzofenona	Difenilcarbinol
Masa molar g/mol		
Punto de fusión (°C)		
Masa (g)		
Cantidad de sustancia (mol)		

Disolventes orgánicos: Muchos de los disolventes usados deben trabajarse en áreas bien ventiladas pues pueden provocar somnolencia y/o mareo. Por ello, no los evapores en las mesas de trabajo para evitar que se acumulen los vapores en el medio ambiente del laboratorio.

2,4-dinitrofenilhidrazina: Es inflamable, nocivo en caso de ingestión, manejar con precaución. Se recomienda trabajar en un área ventilada, evitar el contacto con la piel, los ojos y la ropa.

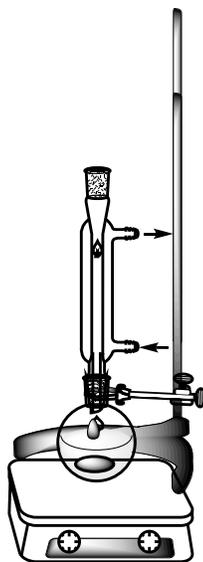
Procedimiento

En un matraz balón de fondo plano de 25 mL provisto de barra de agitación, coloque 0.5 g de benzofenona, agregue 10 mL de metanol y 0.25 g de borohidruro de sodio¹.

Nota 1: Adicione el borohidruro de sodio poco a poco y agitando debido a que la reacción es exotérmica.

Para controlar la ebullición use el agitador magnético, y adapte el condensador en posición vertical, caliente a reflujo suavemente por 15 min². Esquema 7

Nota 2: Siga el curso de la reacción, haciendo pruebas a la gota sobre vidrio de reloj, de la mezcla de reacción y solución de 2,4-dinitrofenilhidracina, hasta que no se forma precipitado color naranja, lo cual indica que toda la benzofenona ha reaccionado.



Esquema 7

También puede usar c.c.f. haciendo cromatoplaaca a los 15 min para comprobar que la reacción ha terminado.

Añada 5 mL más de agua fría y continúe el calentamiento a reflujo 5 min más.

Deje enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y pásela al vaso de precipitado. agregue ácido clorhídrico al 10% hasta pH ligeramente ácido y precipitación del bencidrol³.

Nota 3: se adiciona agua y ácido, para hidrolizar el complejo que forma el borohidruro de sodio.

El sólido obtenido se separa por filtración al vacío, séquelo y recristalícelo de hexano.

Determine el punto de fusión y haga una cromatoplaaca comparativa con la materia prima y el producto, eluyendo con Hex 90: AcOEt 10.

➤ MÉTODO ALTERNATIVO A ESCALA SEMI-MICRO

Procedimiento

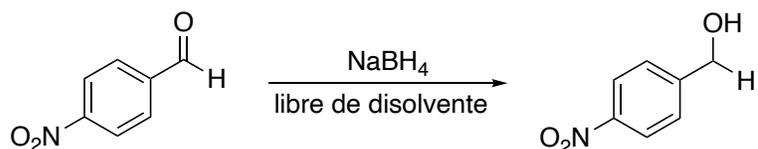
Coloque 0.2 g de benzofenona en un tubo de ensaye, agregue 5 ml de metanol y agite hasta la disolución de la benzofenona. Agregue 0.12 g de borohidruro de sodio¹, unas piedras de ebullición y caliente a baño María 5 min.

Nota 1: Adicione el borohidruro de sodio poco a poco y agitando debido a que la reacción es exotérmica.

Agregue 5 ml de agua fría. Acidule con ácido clorhídrico al 10% hasta pH ligeramente ácido y precipitación del bencidrol. El sólido obtenido se separa por filtración al vacío. Determine el punto de fusión y haga una cromatoplaaca comparativa con la materia prima y el producto.

➤ OBTENCIÓN ALCOHOL 4-NITROBENCÍLICO POR TRIBOQUÍMICA

Reacción

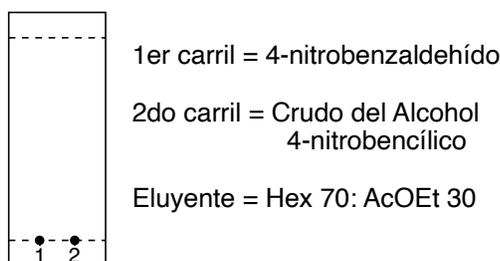


Procedimiento

En una cápsula de porcelana se adicionan: 0.28 g de 4-nitrobenzaldehído y 0.14 g de NaBH₄.

Con la ayuda del agitador de vidrio mezcle el borohidruro de sodio con el compuesto orgánico por 5 min, notará un leve calentamiento que indica que la reacción está procediendo. Tome placa al final del tiempo de reacción, para saber si hubo reacción.

Coloque en un vial una pequeña cantidad del crudo de la reacción y disuélvalo en una pequeña cantidad de metanol, lo va a colocar en una placa de SiO₂ en el segundo carril y usted tendrá como referencia el 4-nitrobenzaldehído para ser colocado en el primer carril. Usando como eluyente: Hex 70: AcOEt 30



Adicione 10 mL de H₂O a la cápsula y viértalo en el vaso de precipitados de 30 mL ayudándose con porciones pequeñas de agua para enjuagar la cápsula (2 veces con 2 mL c/u), para tener lo más cuantitativo el producto.

Acidule con ácido clorhídrico al 10% hasta pH 6 (ligeramente ácido).

Adicionar al vaso de precipitado la barra de agitación y colocarlo sobre un baño de hielo, prender el botón de agitación de la parrilla e ir agregando gota a gota el HCl hasta pH 6.

El sólido formado se filtra al vacío y con pequeña cantidad de agua helada se lava el producto para purificarlo.

Dejar secar los cristales retirando las aguas madres.

Pese el producto sólido, determine el punto de fusión, mida los Rf's de la materia prima y del producto. Determine su rendimiento.

Estequiometría

	4-Nitrobenzaldehído	Alcohol 4-nitrobencílico
Masa molar g/mol		
Punto de fusión (°C)		
Masa (g)		
Cantidad de sustancia (mol)		

➤ CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es la finalidad de efectuar la prueba con la solución de 2,4-dinitrofenilhidracina?
2. ¿Qué importancia tiene seguir el curso de esta reacción por cromatoplaça?
3. ¿Qué aplicaciones en la industria tienen las reacciones de reducción? Mencione algunos compuestos que se obtienen por este método
4. ¿Cuáles son los agentes reductores más utilizados en la industria? ¿Porqué?

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Solomons T. W. G. Química Orgánica Ed. Limusa. México 1979, pág. 619
2. Streitwieser A., Heathcock Jr. C. H. Química Orgánica Ed. Interamericana. México 1979.
3. Carey F. A. and Sundberg R. J. Advanced Organic Chemistry Part B. Reactions and Synthesis. New York 1977 pág. 129
4. Vogel A. I. A textbook of Practical Organic Chemistry. 4th Edition Longman. London 1978.

Apéndice I: Conocimientos previos

1. Obtención de alcohol por reducción del grupo carbonilo con NaBH₄.
2. Diferentes tipos de agentes reductores.
3. Reductores selectivos para aldehídos y cetonas.

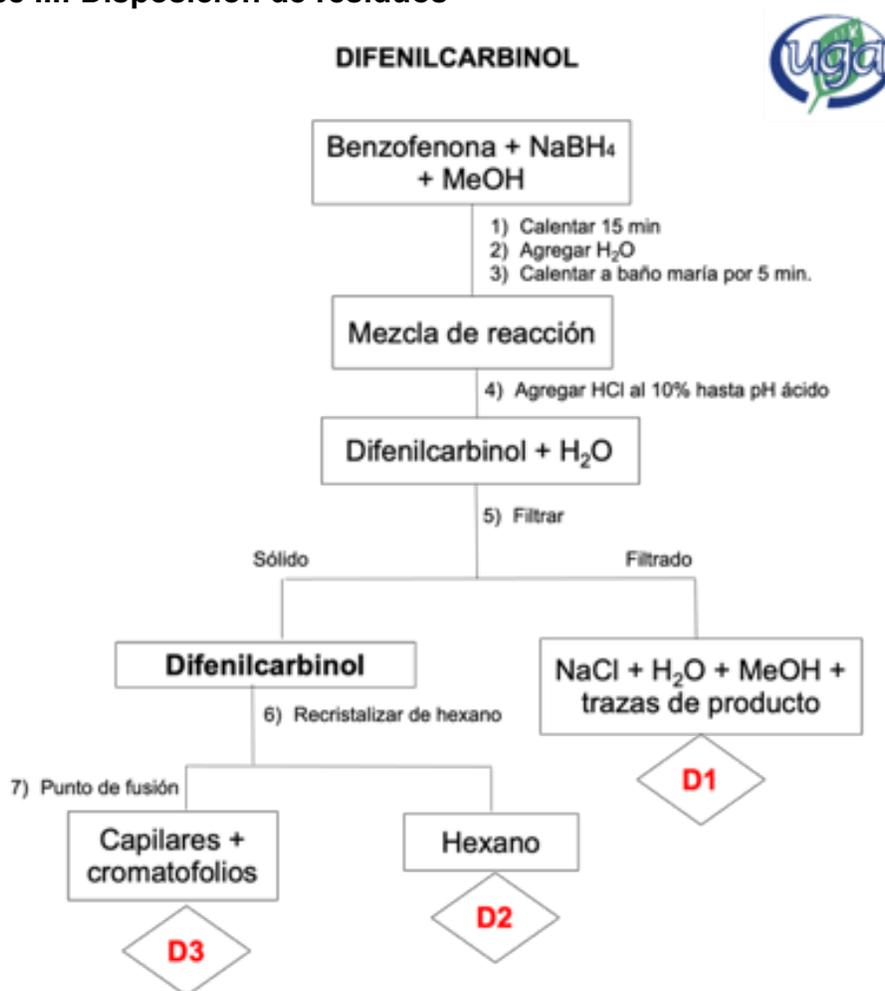
Apéndice II: Preparación de reactivos

2,4- Dinitrofenilhidracina

- *Método A: Pesar 2 g de 2,4-dinitrofenolhidracina, disolver en 100 mL de metanol. Agregar lentamente por las paredes y con agitación 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. ¡USAR GUANTES Y LENTES DE SEGURIDAD!*

- *Método B: Disolver 3 g de 2,4-dinitrofenolhidracina, en 15 mL de ácido sulfúrico concentrado. ¡USAR GUANTES Y LENTES DE SEGURIDAD!
Añadir esta solución ¡Lentamente y por las paredes! a una segunda solución de 20 mL de agua y 70 mL de etanol del 95%, al mismo tiempo que se agita. Mezclar intensamente esta solución y filtrar si queda sólido.*
- *Ácido clorhídrico al 10%. A 800 mL de agua destilada adicionar por las paredes lentamente 58 mL de ácido clorhídrico (¡PRECAUCIÓN!, la reacción es exotérmica y chisporrotea). Por lo tanto, se debe hacer de preferencia sobre un baño de hielo y se termina aforando a 1000 mL.
Nota: $\delta = 1.384 \text{ g / mL HCl}$.*

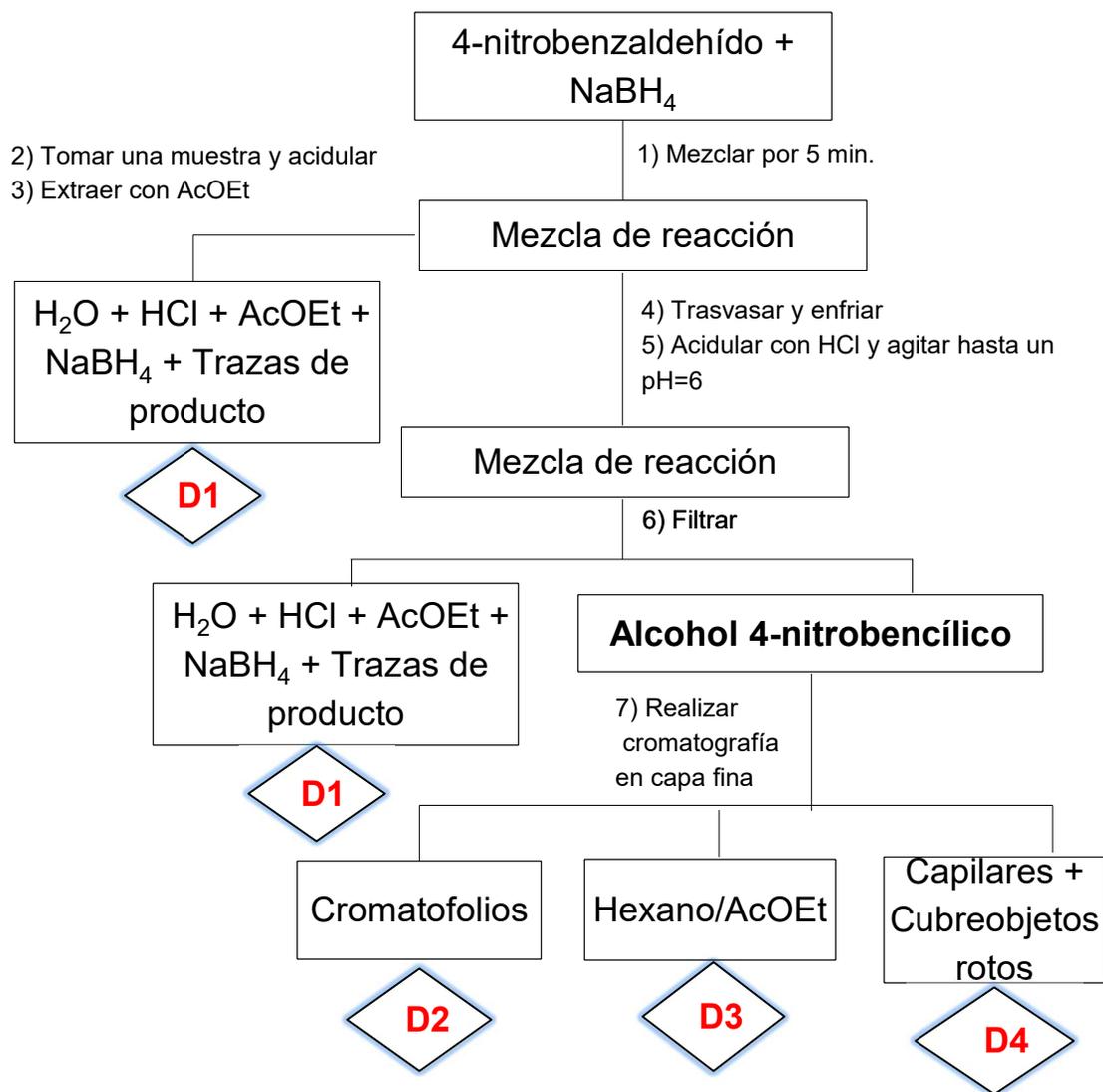
Apéndice III: Disposición de residuos



- D1:** Verificar el % de metanol si es menor al 25% verificar pH y desechar neutro al drenaje si es superior al 25% recuperar disolvente por destilación.
D2: Recuperar por destilación.
D3: Enviar a incineración



OBTENCIÓN DEL ALCOHOL 4-NITROBENCÍLICO



D1: Filtrar, la fase orgánica se recupera para su re-uso, el sólido enviar a incineración.

D2 y D4: Enviar a incineración..

D3: Recuperar por destilación



OXIDACIÓN DE ALCOHOL Obtención de Butiraldehído

Química Orgánica II (1413)



Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

1. Ejemplificar el método para obtener aldehídos alifáticos mediante la oxidación de alcoholes.
2. Formar un derivado sencillo del aldehído obtenido para caracterizarlo.

➤ PROBLEMA

¿Cómo podría usted obtener butiraldehído a partir de un alcohol, sin obtener ácido butírico?

➤ REACTIVOS

Ácido sulfúrico concentrado	0.95 mL	n-Butanol	1.2 mL
Agua destilada	4.65 mL	Reactivo de 2,4-Dinitrofenilhidracina	0.5 mL
Dicromato de potasio	1.43 g	Sulfato de sodio anhidro	0.5 g
Etanol	3 mL		

➤ EQUIPO

Balanza analítica

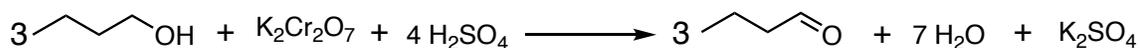
MATERIAL por equipo de dos alumnos

OXIDACIÓN DE ALCOHOL PRIMARIO Obtención de Butiraldehído

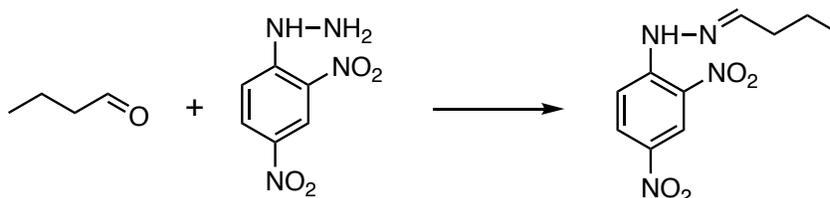
Agitador de vidrio	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Barra agitación magnética	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Bomba de agua sumergible	1	Porta termómetro	1
Colector	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de separación con tapón	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente para baño María	1
Espátula	1	Refrigerante para agua con mangueras	1
Matraz balón de dos bocas fondo plano de 25 mL	1	T de destilación	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Termómetro -10 a 400 °C	1
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Tubo de ensayo	2
Nave para pesar	1	Vaso de precipitados de 25 mL	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vidrio de reloj	1
Pinza de cuatro dedos con nuez	2		

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacciones:



Identificación del grupo carbonilo



Estequiometría

	n - Butanol	Butiraldehído
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

H₂SO₄: Es corrosivo. Emplear guantes, lentes y bata de protección. Provoca quemaduras graves en la piel y ojos. En caso de tener contacto con la sustancia, retirar guantes y ropa contaminada, lavar con abundante agua durante 3-5 minutos, enseguida enjuagar con disolución de NaHCO₃ 10%.

Dicromato de potasio: Es tóxico, corrosivo e inflamable, nocivo en contacto con la piel. No guardar ni consumir alimentos o bebidas, ni fumar en lugares donde se usen derivados de cromo. Después de su uso, lave sus manos y disponga de los guantes como residuo peligroso.

2,4-dinitrofenilhidrazina: Es inflamable, nocivo en caso de ingestión, manejar con precaución. Se recomienda trabajar en un área ventilada, evitar el contacto con la piel. los ojos y la ropa.

Procedimiento

A un matraz de 2 bocas se le adapta, en la boca lateral el embudo de adición con la llave cerrada y por la boca central un sistema de destilación simple.

En un vaso de precipitados de 25 mL disolver 1.43 g de dicromato de potasio dihidratado en 6.65 mL de agua, añadir cuidadosamente y con agitación 0.95 mL de ácido sulfúrico concentrado¹.

Nota 1: ¡Precaución! La reacción es exotérmica. Al dejar enfriar la solución, cristaliza el dicromato, caliente suavemente en la parrilla y pásela al embudo de separación en caliente.

En el matraz balón de dos bocas colocar 1.2 mL de *n*-butanol y una barra de agitación.

En el embudo de separación colocar la solución de dicromato de potasio-ácido sulfúrico. Calentar el *n*-butanol a 60 °C. Agregar entonces **gota a gota** la solución de dicromato de potasio-ácido sulfúrico en un lapso de 15 minutos²,

Nota 2: Más o menos dos gotas por segundo.

de tal forma que la temperatura en la parte superior no pase de 80-85 °C³.

Nota 3: La oxidación del alcohol se efectúa con producción de calor pero puede ser necesario calentar la mezcla de vez en cuando para que la temperatura no baje de 75 °C.

Cuando se ha añadido todo el agente oxidante continuar calentando la mezcla suavemente por 15 minutos más y coleccionar la fracción que destila debajo de 90 °C Pasar el destilado a un embudo de

separación (limpio), retirar la fase acuosa y medir el volumen de butiraldehído obtenido para calcular el rendimiento.

Prueba de identificación

Blanco: en un tubo de ensaye coloque cinco gotas de *n*-butanol y adiciones de tres a cinco gotas de una disolución 2,4-dinitrofenilhidracina y agite vigorosamente. Deje reposar, observe y registre su resultado.

Prueba con 2,4-DNFH: Agregar 4 gotas del producto obtenido a 0.75 mL del reactivo de 2,4-dinitrofenilhidracina en un tubo de ensayo y agitar vigorosamente; al dejar reposar precipita el derivado del aldehído el cual se puede purificar por cristalización de etanol-agua. El punto de fusión reportado para la 2,4-dinitrofenilhidrazona del butiraldehído es de 122 °C.

➤ CUESTIONARIO

1. ¿Qué sucedería si al efectuar la oxidación del *n*-butiraldehído no se controla la temperatura de destilación?
2. ¿Este método se puede aplicar a todos los alcoholes?
3. ¿Qué destila antes de 80 °C?, ¿Qué destila arriba de 90 °C?
4. ¿Cómo logra identificar el producto obtenido?, ¿Esta forma de identificación se puede aplicar a todos los aldehídos?, ¿Es específica para aldehídos?
5. ¿Si no se controla bien la reacción y se forma el ácido carboxílico correspondiente, en donde lo podría encontrar, y como lo identificaría?
6. ¿Si al destilar el aldehído, también destilara parte del alcohol sin reaccionar, como comprobaría su presencia?
7. ¿Es tóxico el Cr^{VI}?, ¿Es tóxico el Cr^{III}?, Se puede tirar al drenaje.

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vogel, A. I. Textbook Practical Organic Chemistry, 3 edición, Editorial Longmans, Londres (1961), Páginas: 320-322.
2. Morrison R. T. y Boyd R. N., Química Orgánica 5 edición. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1998
3. Brieger, G., Química Orgánica Moderna, Curso Práctico de Laboratorio, Ediciones del Castillo, S.A., Madrid (1970).

Apéndice I: Conocimientos previos

1. Métodos de obtención de aldehídos y cetonas.
2. ¿Cómo se obtiene el butiraldehído industrialmente; para qué se usa; que importancias económica tiene este aldehído?
3. Diferentes oxidantes, ventajas y desventajas de cada uno de ellos.
4. ¿Qué tipo de aldehídos se pueden obtener por el método de oxidación directa?
5. Reacciones de identificación de aldehídos.

Apéndice II: Preparación de reactivos

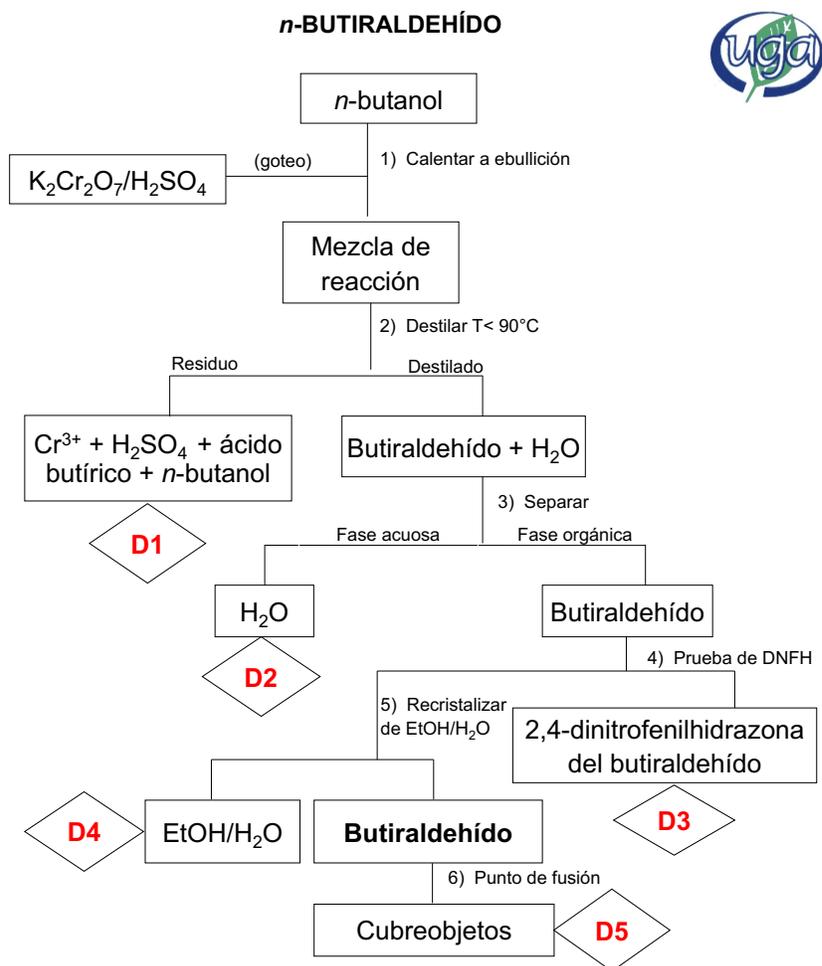
2,4-dinitrofenilhidracina.

Método A: Pesar 2 g de 2,4-dinitrofenolhidracina, disolver en 100 mL de metanol. **Agregar lentamente por las paredes y con agitación 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. ¡USAR GUANTES Y LENTES DE SEGURIDAD!**

Método B: Disolver 3 g 2,4-dinitrofenolhidracina, en 15 mL de ácido sulfúrico concentrado. **¡USAR GUANTES Y LENTES DE SEGURIDAD!**

Añadir esta solución **¡Lentamente y por las paredes!** a la segunda solución de 20 mL de agua y 70 mL de etanol del 95%, al mismo tiempo que se agita, Mezclar intensamente esta solución y filtrar si queda sólido.

Apéndice III: Disposición de residuos



D1: Agregue bisulfito de sodio (s) para reducir el Cr^{6+} a Cr^{3+} . Precipite con lentejas de sosa. Filtre el precipitado. La solución se neutraliza y desecha al drenaje. El sólido se envía a confinamiento controlado.

D2: Desechar neutro al drenaje.

D3 y D5: Enviar a incineración.

D4: Si el % de etanol es menor al 25% verificar pH y desecha neutro al drenaje, si es superior al 25% recuperar disolvente por destilación.



SÍNTESIS DE WILLIAMSON
Obtención del Ácido Fenoxiacético
Química Orgánica II (1413)



Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ **OBJETIVOS ACADÉMICOS**

1. Que el alumno obtenga un éter por Síntesis de Williamson.
2. Que purifique el producto obtenido por el método de Extracción Selectiva.
3. Que distinga las propiedades ácidas de fenoles y ácidos carboxílicos.

➤ **PROBLEMA**

¿Cómo podría usted obtener el Ácido Fenoxiacético empleando reacción de Williamson?

➤ **REACTIVOS**

Acetato de etilo	piseta	HCl concentrado	5 mL
Ácido monocloroacético	0.75 g	HCl 1:1	5 mL
Bicarbonato de sodio al NaHCO ₃ 15 %	15 mL	Hexano	piseta
Éter etílico	20 mL	Cromatoplaca	1
Fenol	0.5 g	NaOH al 33%	2.5 mL

➤ **EQUIPO**

Balanza analítica

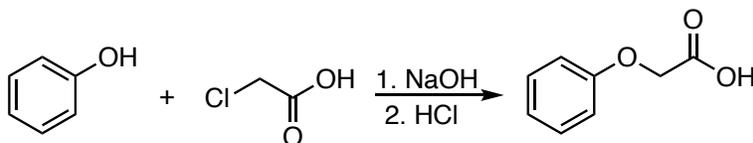
MATERIAL por equipo de ds alumnos

SÍNTESIS DE WILLIAMSON
Obtención de Ácido Fenoxiacético

Agitador de vidrio	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Barra agitación magnética	1	Pinza de cuatro dedos con nuez	2
Bomba de agua sumergible	1	Pipeta graduada de 5 mL	2
Cámara de elución	1	Pipeta de transferencia	1
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Probeta de 25 mL	1
Embudo de separación con tapón	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Recipiente para baño María	1
Matraz balón de fondo plano de 25 mL	1	Refrigerante con mangueras	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL con tapón amarillo	2	Vaso de precipitados de 150 mL	1
Matraz Kitasato de 125 mL con mangueras	1	Vidrio de reloj	1
Nave para pesar	1		

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Reacción



Estequiometría

	Fenol	Ácido Fenoxiacético
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

Fenol: Es Corrosivo. Tóxico por inhalación, ingestión y por absorción de la piel. Mutágeno. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares.

NaOH al 33% Es corrosivos, manéjalos con cuidado.

Éter etílico: Es altamente inflamables, se debe evitar fuentes de ignición y trabajar en lugares donde esté prendida la campana de extracción y mantener en baño de hielo para evitar su volatilidad.

HCl_{conc}: Es corrosivos, manéjalos con cuidado. Durante el calentamiento de una disolución concentrada de HCl se desprende cloruro de hidrógeno, el cual es corrosivo, por lo que debes dejar enfriar el sistema antes de quitar el refrigerante.

Procedimiento

En un matraz balón de fondo plano de 25 mL, se disuelve 0.5 g de fenol (**precaución: muy irritante**) en 2.5 mL de NaOH¹ al 33%, con la ayuda de la barra magnética y la placa de la parrilla,

Nota 1: Ver que la solución esté alcalina con papel pH.

colocar en el matraz balón, refrigerante y se agita vigorosamente durante 5 min luego se agregan 0.75 g de ácido monocloroacético, se vuelve a tapar el matraz con el refrigerante y se continúa la agitación por 5 minutos más. Si la mezcla se hace pastosa, puede agregarse de 1 a 2 mL de agua².

Nota 2: Ver pH tiene que ser básico. Si se agrega exceso de agua, puede disolver el producto.

Coloca el matraz con el refrigerante en posición de reflujo y caliente sobre la parrilla por 25 min. Se enfría la solución y se diluye con 5 a 7.5 mL de agua. Se acidula³ con HCl concentrado hasta pH = 1

Nota 3: Comprobar que la solución sea ácida con papel pH.

La mezcla de reacción se coloca en el embudo de separación y se extrae (3 x 5 mL)⁴ con éter, extracción múltiple;

Nota 4: usando 3 porciones de éter cada una de 5 mL

El resultado de aproximadamente 15 mL de éter del paso anterior, se lava (3 x 5 mL) con agua, extracción múltiple; las porciones acuosas se colocan en Erlenmeyer de 50 mL etiquetado y los extractos etéreos se reúnen (15 mL) aproximadamente y pasan al embudo de separación para realizar una extracción selectiva lavando (3 X 5 mL)⁵ con una solución NaHCO₃ al 15 %.

Nota 5: usando 3 porciones de NaHCO₃ al 15 % cada una de 5 mL.

En la fase éterea (superior) se encuentra el fenol que no reaccionó y en la fase acuosa la sal del 2-fenoxiacetato de sodio.

El extracto acuoso alcalino⁶, se coloca en el vaso de precipitado y

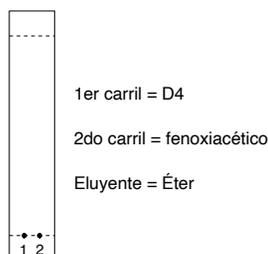
Nota 6: Comprobar la alcalinidad de la solución con papel pH

se acidula⁷ con HCl 1:1, hasta que precipite el producto. El pH en papel indicador será de 2

Nota 7: ¡PRECAUCIÓN! porque se produce espuma

Filtrar al vacío y secar para determina rendimiento y medir el punto de fusión.

Realice cromatografía en capa fina, para verificar si la reacción fue completa.



➤ **CUESTIONARIO**

1. ¿Qué reacción ocurre entre el hidróxido de sodio y el fenol?
2. ¿Qué reacción ocurre entre el hidróxido de sodio y el ácido monocloroacético?
3. ¿Qué sucede, si la mezcla de reacción no contiene la suficiente cantidad de hidróxido de sodio al iniciarse la reacción?
4. Escriba un diagrama de separación que nos indique el proceso de purificación del ácido fenoxiacético.
5. ¿Qué producto queda en el éter después de efectuar la extracción con Na_2CO_3 acuoso?
6. ¿Qué pH tiene la fracción acuosa alcalina? ¿Qué sustancia (s) contiene?
7. ¿Qué tratamiento se les deberá dar a cada una de estas fases, para descartarlas en el drenaje? (de las preguntas 5 y 6)

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Brewster R. Q. y Vanderwerf C. A. Mc. Ewen, W. E. Curso Práctico de Química Orgánica, 2ª. Edición, Editorial Alambra, España (1970).
2. Cremlyn, R. J. W. and Still, R.H. Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry. Heinemann Educ. Books Ltd. London 1976.
3. R. T. Morrison y R. N. Boyd., Química Orgánica 5 edición. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1998
4. Allinger N. L. et al. Química Orgánica, Ed. Reverté S.A. España. 1975.

Apéndice I: Conocimientos previos.

1. Diferentes métodos de obtención de éteres.
2. Síntesis de Williamson, condiciones de reacción.
3. Acidez de fenoles y de ácidos carboxílicos.
4. Propiedades químicas de reactivos y productos.
5. Usos del ácido fenoxiacético.
6. Extracción con disolventes activos.

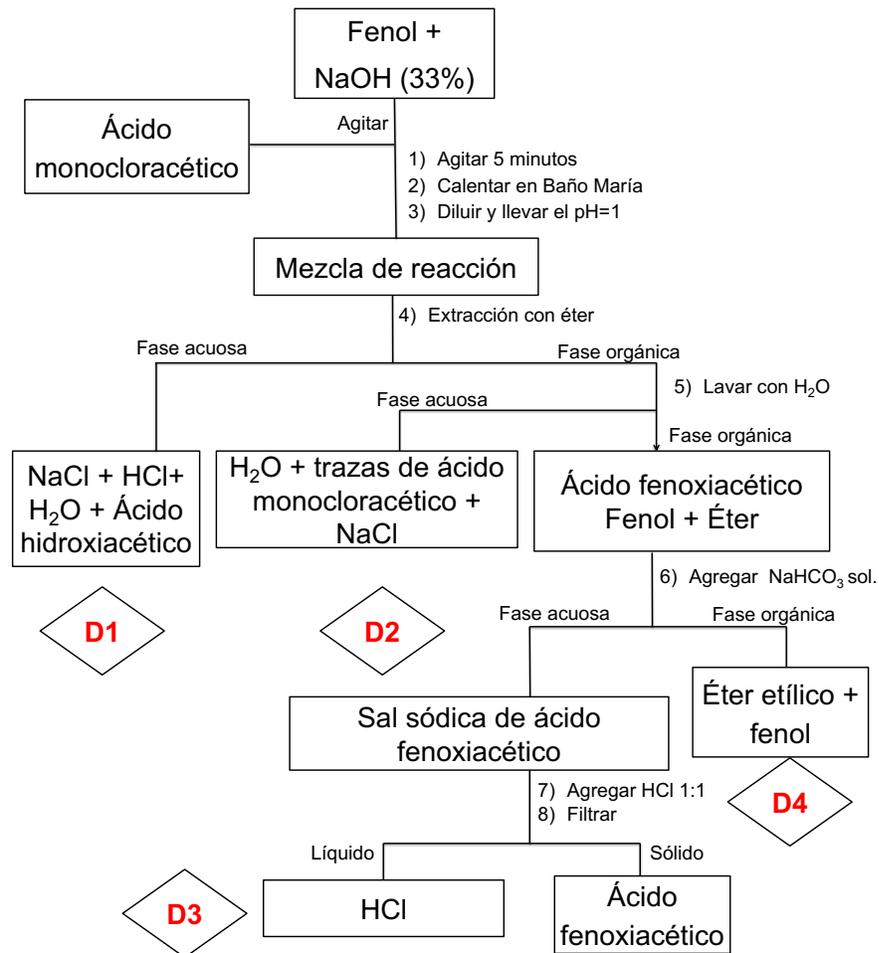
Apéndice II: Preparación de reactivos

- *Hidróxido de sodio al 33% (1 L). Pesar 115.5 g de hidróxido de sodio y completar a 350 mL con agua destilada. Agite hasta disolución total **RECUERDE QUE EL MATRAZ SE CALIENTA, USE GUANTES Y LENTES DE PROTECCIÓN.***
- *Ácido clorhídrico 1:1 (1 L) Medir en una probeta 500 mL de agua destilada y colocar en un matraz Erlenmeyer de 2 L. Medir 500 mL de ácido clorhídrico concentrado en una probeta y adicionar con precaución sobre los 500 mL de agua destilada contenida en un matraz Erlenmeyer que tenga una barra magnética y este en agitación.*

Apéndice III: Disposición de residuos



ÁCIDO FENOXIACÉTICO



D1,D2 y D3: Verificar el pH y desechar neutro al drenaje.

D4: Recupere el disolvente por destilación, el residuo de la destilación corresponde a materia prima.



SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA S_EA

Obtención de *m*-Dinitrobenceno

Química Orgánica II (1413)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

1. Conocer una reacción de sustitución electrofílica aromática y aprender a aplicar los conceptos de la sustitución, al desarrollar experimentalmente la nitración de benceno.
2. Aprender a controlar las condiciones experimentales que favorecen la monosustitución y a utilizar las propiedades de los grupos orientadores a la posición "*meta*" del anillo aromático para sintetizar un derivado disustituido.

➤ PROBLEMA

¿Cómo podría usted obtener el *m*-dinitrobenceno a partir de benceno?

➤ REACTIVOS

Ácido nítrico concentrado	3 mL	Etanol	20 mL
Ácido sulfúrico concentrado	3.75 mL	Hidróxido de sodio 10%	10 mL
Benceno	1.25 mL	Sulfato de sodio anhidro	1 g
Cloruro de sodio	2 g		

➤ EQUIPO

Balanza analítica

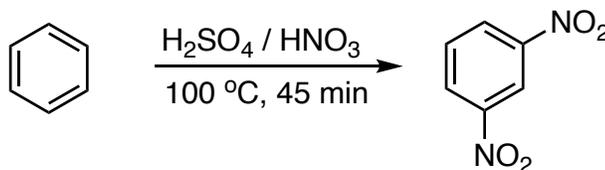
MATERIAL por equipo de dos alumnos

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA Obtención de *m*-Dinitrobenceno

Agitador de vidrio	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Barra de agitación magnética	1	Porta termómetro	1
Bomba de agua sumergible	1	Probeta de 10 mL	1
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Embudo de filtración rápida 5 cm de diámetro	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de separación con tapón	1	Refrigerante con mangueras	1
Espátula	1	T de vacío con manguera	1
Matraz balón de 2 bocas de 25 mL de fondo plano	1	Tapón de hule monohoradado con varilla de vidrio	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1
Matraz Kitasato de 50 mL	1	Vaso de precipitado de 150 mL	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vidrio de reloj	1
Pinza de cuatro dedos con nuez	2		

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	Benceno	3-dinitrobenceno
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

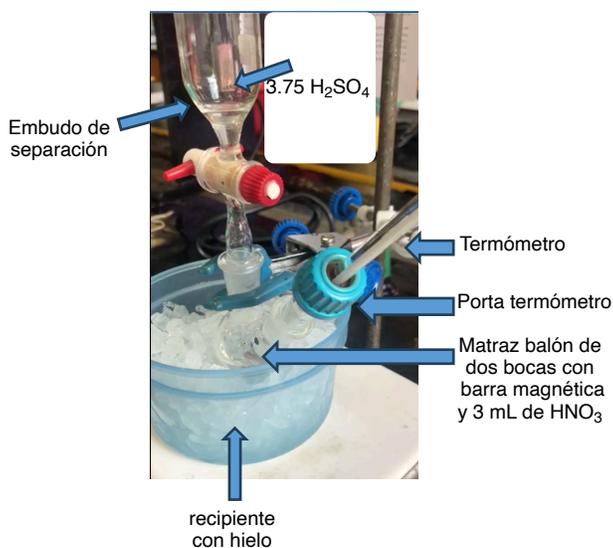
Mezcla sulfo-nítrica En el experimento se trabaja con una mezcla sulfo-nítrica que provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Se recomienda usar guantes, lentes de seguridad y ropa adecuada para su manejo, en caso de exposición enjuagar con agua durante varios minutos aun cuando se usen guantes.

Procedimiento

Coloque en el matraz balón de dos bocas una barra magnética y añada 3 mL de HNO_3 concentrado, adapte en la boca recta el embudo de separación que contenga 3.75 mL de H_2SO_4 concentrado. Sumerja el matraz en baño de hielo e inicie la adición de H_2SO_4 conc., poco a poco y con agitación.

Mantenga la temperatura de la mezcla sulfonítrica entre $20^\circ - 30^\circ\text{C}$ para ello colocar el porta termómetro con el termómetro en la boca inclinada del matraz de dos bocas¹. Esquema 8

Nota 1: El bulbo del termómetro debe estar en contacto con la mezcla de reacción.



Esquema 8

Al término de la adición, retire el baño de hielo y adicione lentamente con agitación vigorosa 1.25 mL de benceno^{2,3}, de esta agitación depende el éxito de la nitración.

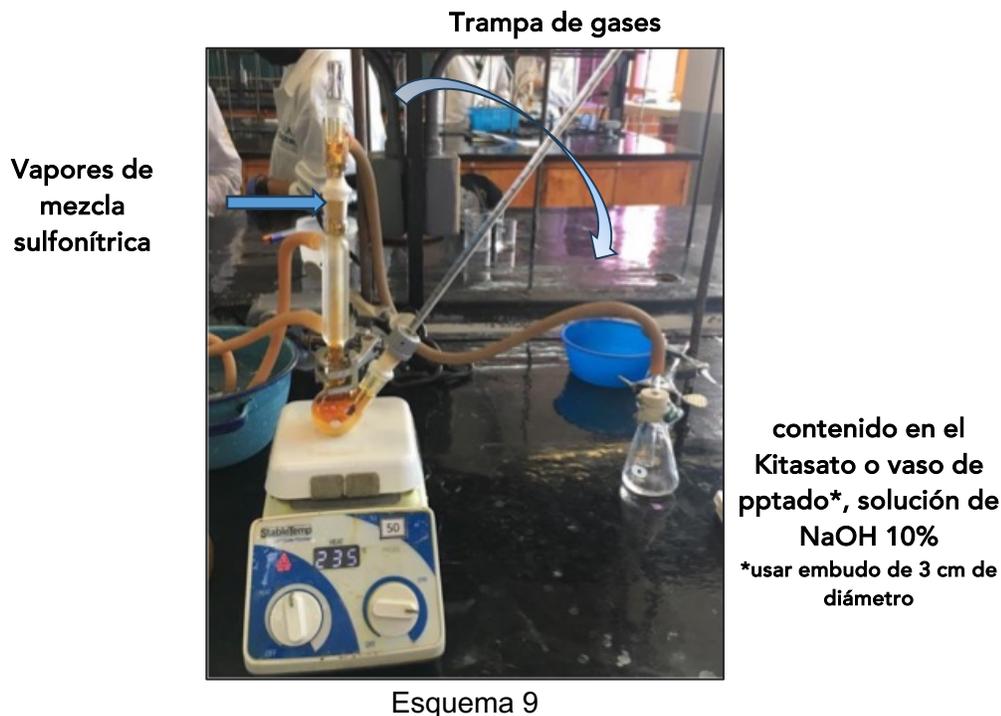
Nota 2: Agregue el benceno a la mezcla sulfonítrica en porciones pequeñas

Nota 3: Debido a que el benceno es poco soluble en la mezcla sulfonítrica se requiere agitación vigorosa.

Cuide que la temperatura de la reacción se mantenga entre $35^\circ - 40^\circ\text{C}$ (enfríe exteriormente con un baño de hielo si es necesario). Al finalizar la adición del benceno continúe la agitación hasta que

cese la reacción exotérmica y en este momento adapte a la boca principal del matraz balón, un refrigerante de agua en posición de reflujo⁴.

Nota 4: Colocar en el refrigerante: una T de vacío con tapón de vidrio y manguera la cual se conecta a la varilla de vidrio colocada en el tapón de hule que estará tapando al matraz Kitasato que contiene NaOH al 10%, el cual esta sostenido por una pinza de tres dedos.



Adapte en una parrilla el matraz balón de dos bocas, caliente hasta alcanzar la temperatura de 120 °C por 45 minutos (ver Esquema 9); es conveniente que durante el calentamiento la agitación sea vigorosa⁵ para asegurar el contacto entre las dos capas inmiscibles.

Nota 5: El éxito de la práctica depende de la agitación.

Transcurrido el tiempo de reflujo, vierta lentamente (con agitación) la mezcla de reacción en 30 g de hielo.

Filtre el *m*-dinitrobenceno crudo en un embudo Buchner y recristalice de etanol, separe el sólido recristalizado por filtración al vacío, seque y pese el *m*-dinitrobenceno.

Calcule el rendimiento de la reacción.

El *m*-dinitrobenceno tiene un punto de fusión de 89.5 °C

➤ CUESTIONARIO

1. Con formas resonante explique por qué el nitrobenceno es un desactivante del anillo aromático?
2. ¿Los grupos desactivadores qué tipo de orientador son? Indique tres más
3. ¿Qué cuidados debe tener en esta práctica para lograr el objetivo? Explique

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Q. Brewster y C. A. Vander Werf., Curso Práctico de Química Orgánica, 3ª. Edición, Editorial Alambra, España (1970).
2. J. A. Moore y D. L. Dalrymple, Experimental Methods in Organic Chemistry. 2a. Edición, W. B.

Saunders Company, U.S.A. (1976).

3. A. I. Vogel, Textbook Practical Organic Chemistry, 3ª. Edición, Editorial Longmans, Londres (1962).
4. B. J. Hazzard (Traducción) Organicum. Practical Handbook of Organic Chemistry, 1ª. Edición. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A.
5. R. T. Morrison y R. N. Boyd., Química Orgánica 3a Edición, Fondo Educativo Interamericano, S. A. México (1976).
6. J. D. Roberts, M. E. Caserio, Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A. México, (1974).

Apéndice I: Conocimientos previos.

1. Sustitución electrofílica aromática : Nitración
2. Reactividad del anillo bencénico en la sustitución electrofílica aromática.
3. Mecanismo de nitración.
4. Variaciones de las condiciones experimentales en una nitración y sus consecuencias
5. Cálculo del rendimiento de la reacción considerando la estereoquímica de la misma

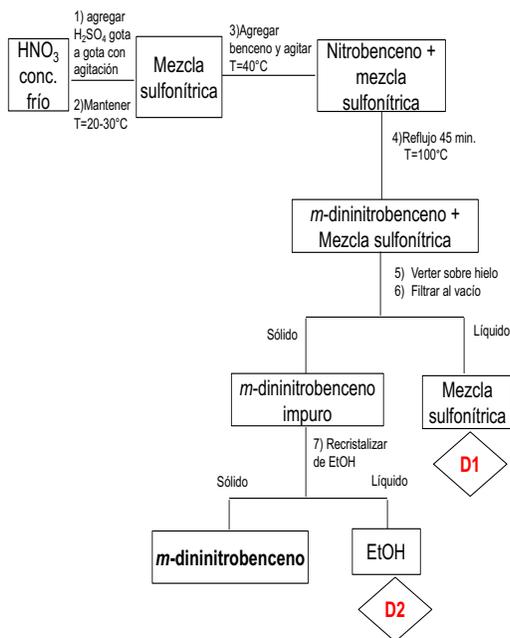
Apéndice II: Preparación de reactivos.

- Solución de hidróxido de sodio al 10%: A 750 mL de agua destilada adicionar en porciones 100 g de hidróxido de sodio en lentejas (**¡PRECAUCIÓN!**, la reacción es exotérmica). Aforar a 1 litro.

Apéndice III: Disposición de residuos



m-DININITROBENCENO



D1: Si presentan sólidos se deben filtrar, si la solución presenta coloración, se lleva a cabo una adsorción con carbón activado, el líquido resultante puede utilizarse para neutralizaciones posteriores; los residuos sólidos se envían a incineración

D2: Recuperar disolvente



REACCIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Obtención de *p-ter*-Butilfenol

Química Orgánica II (1413)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



➤ OBJETIVO ACADÉMICO

1. Obtener el *p-ter*-butilfenol para ilustra una reacción de Friedel-Crafts.
2. Observar la orientación de la sustitución electrofílica aromática en un anillo aromático activado.

➤ PROBLEMA

- 1.- ¿Cómo explica usted, que un grupo activante oriente a las posiciones orto, para?
- 2.- ¿Cuál es la razón de que el fenol se comporten así?

➤ REACTIVOS

Cloruro de <i>t</i> -butilo	0.4 mL	Hidróxido de sodio (lentejas)	0.44 g
Fenol	0.25 g	Sulfato de sodio anhidro	0.5 g
Tricloruro de aluminio anhidro (AlCl ₃)	0.1 g	Hexano	15 mL

➤ EQUIPO

Aparato Fisher-Johns	Balanza analítica
----------------------	-------------------

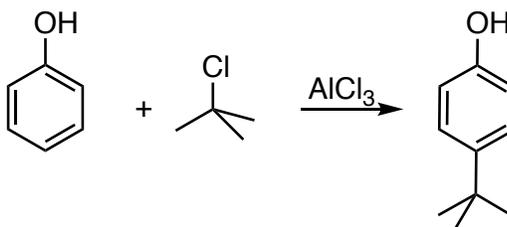
➤ MATERIAL por equipo de dos alumnos

Reacción de Friedel-Crafts Obtención de *p-ter*-Butilfenol

Agitador de vidrio	1	Parrilla de agitación c/calentamiento	1
Barra para agitación	1	Pinzas de tres dedos con nuez	3
Embudo Buchner con adaptador de hule	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Embudo de separación de 50 mL c/tapón	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Recipiente plástico p/baño de hielo	1
Matraz balón de fondo plano de 25 mL	1	Trampa de humedad	1
Matraz Erlenmeyer de 10 mL	1	Vaso de precipitados de 10 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Vaso de precipitados de 50 mL	1
Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera	1	Vidrio de reloj	1

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	Fenol	Cloruro de <i>t</i> -butilo	4- <i>t</i> -Butilfenol
Masa molar g/mol			
Densidad g/mL			
Punto de fusión o ebullición (°C)			
Masa (g)			
Volumen (mL)			
Cantidad de sustancia (mol)			

Fenol: Es Corrosivo. Tóxico por inhalación, ingestión y por absorción de la piel. Mutágeno. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares.

Cloruro de aluminio anhidro: qué provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves, también es corrosivo para las vías respiratorias. Produce lesiones irreversibles en la piel, necrosis visible. Se aconseja el uso de guantes de nitrilo.

NaOH: Es corrosiva, manéjala con cuidado.

Procedimiento

Elabore una trampa de hidróxido de sodio, coloque en la trampa un pedazo pequeño de algodón, coloque 4 lentejas de NaOH y finalmente otro pedazo pequeño de algodón, como se muestra a continuación.



En un matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque 0.25 g de fenol y 0.4 mL de cloruro de *t*-butilo recién destilado, tape el matraz con la trampa que contiene NaOH y agite. Adicione a la disolución aproximadamente 0.1 g de AlCl_3 ¹.

Nota 1: hacerlo en la campana. No lo pese, se hidrata; tome la punta de la espátula.

Tapar rápidamente con la trampa NaOH. Agite el matraz²,

Nota 2: Observar burbujeo ($\text{HCl} \uparrow$). Si es muy violento, sumergir el matraz en un baño de hielo.

Conforme avance la reacción la mezcla de reacción se irá solidificando y se dejará de observar el burbujeo (15-20 min de agitación)

Coloque el matraz en un baño de hielo y destápelo en la campana, adicione 3 mL de agua destilada y agite con una varilla de vidrio, el producto es un sólido de color blanco o rosado. Pulverice el producto con una varilla de vidrio o con la espátula y filtre al vacío, lave el producto con agua fría y déjelo secar durante 5 minutos aproximadamente. Transfiera el sólido a un matraz Erlenmeyer y recristalícelo de hexano. Si quedó mucho producto en las paredes del matraz bola³,

Nota 3: se lava con hexano caliente (con el que va a re cristalizar) No poner más de 15 mL.

Una vez cristalizado y seco, pese el producto obtenido para calcular el rendimiento de la reacción y determine el punto de fusión.

Si en lugar de un sólido se observa un líquido oleoso o una pasta, adicione de 10-15 mL de hexano, agite vigorosamente y transfiera la mezcla a un embudo de separación; elimine la fase acuosa (fase inferior), vierta la fase orgánica a un vaso de precipitados de 50 mL y séquela con Na_2SO_4 anhidro. Decante o filtre a un matraz Erlenmeyer de 50 mL y enfríe en un baño de hielo para que cristalice el producto.

➤ CUESTIONARIO

1. Calcule la relación molar entre el AlCl_3 y el fenol, basándose en el mecanismo de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts, explique dicha relación.
2. Calcule la relación molar entre el cloruro de *t*-butilo y el fenol, explíquela.
3. ¿Por qué material debe estar completamente seco? Dibuje la reacción que ocurre en presencia de agua.
4. De acuerdo al mecanismo, ¿por qué se desprende HCl durante la reacción?
5. Además del *p-t*-butilfenol, ¿cuáles son los otros productos que podrían obtenerse durante la reacción?
6. Si utiliza el ácido benzoico en lugar del fenol, ¿cuál (es) serían los productos que se formarían? Justifique. Dibuje el esquema de reacción.
7. ¿Podría utilizar clorobenceno en lugar de cloruro de *t*-butilo? ¿Por qué?

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

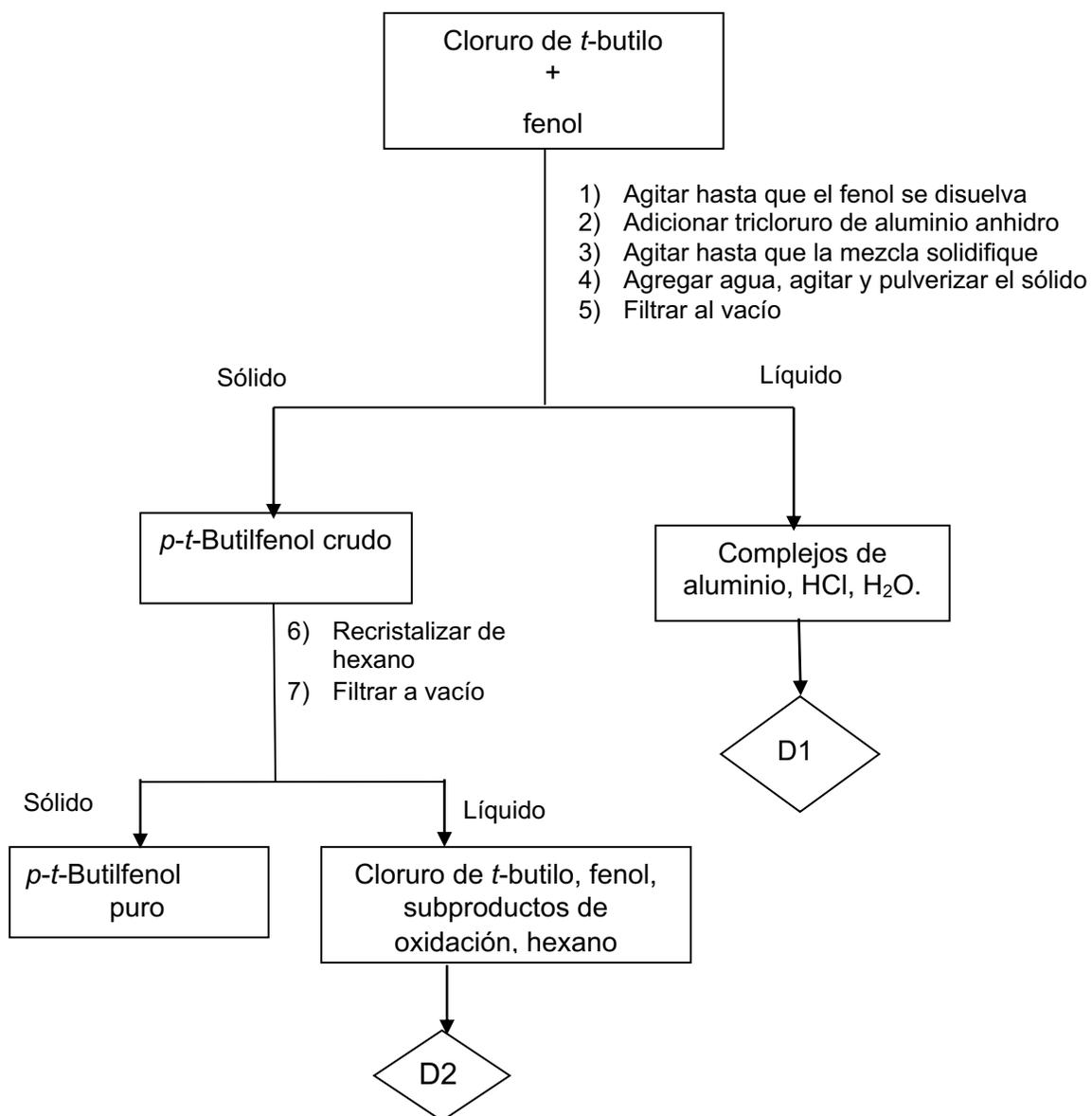
1. J. A. Moore, L. D. Dalrymple, *Experimental Methods in Organic Chemistry*. W. B. Saunders, 2ª ed., Estados Unidos, 1976.
2. T. L. Jacobs, W. E. Trucer y G. R. Robertson, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, McMillan Publishing Company, 5ª ed. Estados Unidos, 1974.

Apéndice I: Conocimientos previos.

1. Reacción de alquilación de Friedel y Crafts, características, condiciones de reacción y aplicaciones.
2. Limitaciones de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.
3. Mecanismo de reacción.
4. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

Apéndice III: Disposición de residuos.

OBTENCIÓN DE *p-t*-BUTILFENOL



D1: Neutralizar y desechar al drenaje con abundante agua

D2: Recuperar el hexano y el cloruro de *t*-butilo por destilación. Incinerar el residuo.



SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA S_NA Obtención de 2,4-Dinitrofenilhidracina

Química Orgánica II (1413)



Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

1. Analizar las características de los compuestos aromáticos susceptibles de reaccionar a través de reacciones de sustitución nucleofílica aromática.
2. Obtener 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNFH), mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática.
3. Buscar la aplicación de este compuesto.

➤ PROBLEMA

1. ¿Cómo podría usted obtener 2,4-dinitrofenilhidracina mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática? Escriba mecanismo.
2. ¿Cómo podría usted obtener 2,4-dinitrofenilhidracina mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática? Escriba mecanismo y técnica.

➤ REACTIVOS

Acetato de etilo	2 mL	Hexano	2 mL
Agua	3 mL	Hidrato de hidracina	0.7 mL
2,4-Dinitroclorobenceno	0.5 g	Placa	1
Etanol	8 mL		

➤ EQUIPO

Balanza analítica

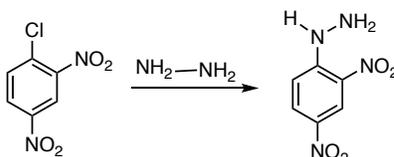
MATERIAL por equipo de dos alumnos

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA Obtención de 2,4-Dinitrofenilhidracina

Agitador de vidrio	1	Pinza de cuatro dedos con nuez	2
Barra de agitación magnética	1	Pipeta beral	1
Bomba de agua sumergible	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Buchner con adaptador de hule	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Cámara de elución para cromatografía	1	Probeta de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de sólidos	1	Recipiente para baño María	1
Espátula	1	Refrigerante de agua con mangueras	1
Frasco vial	2	Termómetro de -10 a 400°C	1
Matraz balón de fondo plano de 25 mL	1	Vaso de precipitado de 10 mL	2
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vidrio de reloj	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1		

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reacción



Estequiometría

	2,4-Dinitrobenceno	2,4-Dinitrofenilhidracina
Masa molar g/mol		
Densidad g/mL		
Punto de fusión o ebullición (°C)		
Masa (g)		
Volumen (mL)		
Cantidad de sustancia (mol)		

2,4-dinitroclorobenceno: Es nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel y los ojos, se recomienda el uso de guantes. En caso de contacto con la piel lavar con abundante agua y jabón, en caso de contacto con los ojos lavar con agua abundante.

Procedimiento

Síntesis de 2,4-Dinitrofenilhidracina

En un matraz balón de 25 mL de fondo plano disuelva 0.5 g del 2,4-dinitroclorobenceno en 5 mL de etanol al 96% tibio. Agregue gota a gota 0.7 mL de hidrato de hidracina con agitación constante. Al terminar la adición coloque el refrigerante en posición de reflujo, caliente la mezcla en reflujo suave por 10 min. Enfríe y filtre al vacío (producto crudo)¹,

Nota 1: Tomar una pequeña cantidad de producto crudo, para posteriormente comparar por cromatografía en capa fina.

el precipitado se lava en el mismo embudo con 3 mL de agua caliente y luego con 3 mL de alcohol tibio. Una vez obtenido el producto puro tomar una pequeña muestra, para hacer una cromatografía en capa fina (ccf) y comparar su pureza del crudo con el producto puro (lavado).

Seque al vacío, pese y calcule el rendimiento. Determine el punto de fusión.

Mezcla de eluyentes Hex 70 : AcOEt 30 y revelar mediante lámpara de UV.

➤ CUESTIONARIO

1. Mediante las formas resonantes del anillo aromático, explique el mecanismo de reacción para obtener 2,4-dinitrofenilhidracina.
2. Diga los grupos que debe tener el anillo para hacer posible la sustitución nucleofílica aromática? Indique dos grupos más, diferentes a los señalados en esta práctica.
3. Describa sus resultados de la cromatografía en capa fina.

➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ávila, A.J.G. et al. (2009). Química Orgánica. Experimentos con enfoque ecológico. (2ª ed.). México: UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial.
2. Bruice, P. Y. (2008). Química Orgánica. (5ª ed.). México: Pearson Educación. Carey, F. A. (2006). Química Orgánica. (6ª ed.). México: McGraw-Hill Interamericana.
3. McMurry, J. (2008). Química Orgánica. (7ª ed.). México: Cengage Learning
4. Pavia, D. L. (2007) Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach. Belmont California: Thomson Brooks/Cole. Laboratory Series for Organic Chemistry.
5. Wade, L.G. Jr. (2004) Química Orgánica. (5ª ed.). España: Prentice Hall.

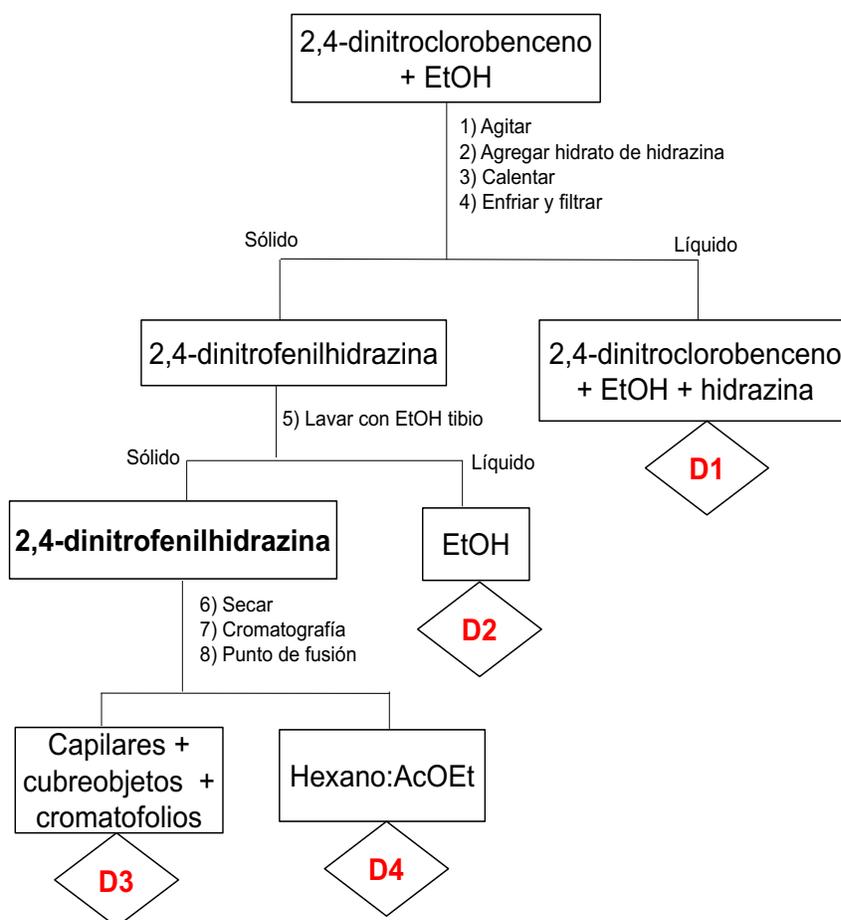
Apéndice I: Conocimientos previos.

1. Sustitución nucleofílica aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
2. Comparación de estas condiciones, con las que se requieren para efectuar una sustitución electrofílica aromática.
3. Utilidad de la sustitución nucleofílica aromática.
4. Diferencias con la sustitución nucleofílica alifática.
5. Toxicidad de reactivos y productos.

Apéndice III: Disposición de residuos



2,4-DINITROFENILHIDRAZINA



D1: ¡Residuo tóxico! Puede contener trazas de 2,4-dinitroclorobenceno, se absorbe por vía oral, cutánea o respiratoria. El hidrato de hidrazina es corrosivo y puede causar cáncer en animales. Evite usar exceso de este reactivo cuando haga la mezcla de reacción. Guarde el desecho para enviar a incineración.

D2 y D4: Recuperar por destilación.

D3: Enviar a incineración.