



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

**COMPENDIO DE PRÁCTICAS**  
**LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II**  
**CLAVE 1407**

**SEMESTRE 2027-1**

**Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de**  
**Química Orgánica:**

|                      |                                                 |
|----------------------|-------------------------------------------------|
| Revisado             | Q. Alejandrina Acosta Huerta                    |
| Revisado             | Dra. Norma Castillo Rangel                      |
| Revisado             | Q. Patricia Elizalde Galván                     |
| Revisado             | Q. María de Lourdes García Peña                 |
| Revisado             | Q. Reina García Sánchez                         |
| Revisado             | Q. Yvonne María Antonieta Grillasca Rangel      |
| Revisado             | M. en C. José Manuel Méndez Stivalet            |
| Elaborado y revisado | Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García |
| Revisado             | Q. Katia Solórzano Maldonado                    |



## INDICE



| TEMA                                                                                         | Páginas |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| DESTILACIÓN FRACCIONADA Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA                                         | 3 - 6   |
| HALOGENUROS DE ALQUILO<br>Obtención del Cloruro de ter -butilo $S_N1$                        | 7 - 10  |
| HALOGENUROS DE ALQUILO<br>Obtención de Bromuro de n-butilo $S_N2$                            | 11 - 14 |
| ELIMINACIÓN<br>Obtención de ciclohexeno                                                      | 15 - 18 |
| ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS<br>Obtención de acetato de isoamilo                    | 19 - 21 |
| REDUCCIÓN<br>Obtención de Difenilmetanol                                                     | 22 - 25 |
| OXIDACIÓN<br>Obtención de butiraldehído                                                      | 26 - 29 |
| REACCION DE CONDENSACIÓN DEL GRUPO CARBONILO<br>1,5-bis(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona   | 30 - 32 |
| SÍNTESIS DE WILLIAMSON<br>Obtención del ácido fenoxiacético                                  | 33 - 36 |
| SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA $S_EA$<br>Obtención de <i>m</i> -nitrobenzoato de metilo | 37 - 39 |
| SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA $S_{NA}$<br>Obtención de 2,4-Dinitrofenilhidracina        | 40 - 42 |



## DESTILACIÓN FRACCIONADA Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

Química Orgánica II (1407)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

Recordar antes técnicas destilación fraccionada y cromatografía en capa fina ya que serán de utilidad durante el curso.

### ➤ PROBLEMA

Separar una mezcla de acetona y etanol comercial

Recordar cómo realizar una cromatografía en capa fina aplicación, elución, polaridad e identificar cuando esta puro y contaminado.

### ➤ REACTIVOS

Para destilación fraccionada

Etanol y Acetona comercial traído por los alumnos.

Colocar para los profesores: una probeta 100 mL y matraz Erlenmeyer 250 mL para realicen su mezcla etanol/acetona para destilación fraccionada.

Para cromatografía en capa fina 2 juegos, uno en cada campana

|                                   |               |                                     |                             |
|-----------------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 2,4-dinitrofenilhidracina (puro)* | Vial disuelto | 2,4-dinitrofenilhidracina (impuro)* | Vial disuelto               |
| 2,4-dinitroclorobenceno (puro)*   | Vial disuelto | 2,4-dinitroclorobenceno (impuro)*   | Vial disuelto               |
| 1,3-dinitrobenzoceno (puro) *     | Vial disuelto | 1,3-dinitrobenzoceno (impuro)*      | Vial disuelto               |
| Hexano                            | piseta        | Acetato de etilo                    | piseta                      |
| Metanol                           | piseta        | cromatofolios para cada equipo.     | 2 por equipo de dos alumnos |

\*0.1 %

**Nota:** En caso de que no quede bien su placa eluir con metanol y volver a utilizar.

### ➤ MATERIAL por equipo de dos alumnos

#### DESTILACIÓN FRACCIONADA Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

|                                      |   |                                         |   |
|--------------------------------------|---|-----------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio                   | 1 | Parrilla de calentamiento con agitación | 1 |
| Barra de agitación magnética de ½ in | 1 | Pinza de cuatro dedos con nuez          | 2 |
| Bomba de agua sumergible             | 1 | Pipeta graduada de 10 mL                | 1 |
| Cámara de elución con tapa           | 1 | Porta termómetros                       | 1 |
| Colector                             | 1 | Probeta graduada de 10 mL               | 1 |
| Columna Vigreux                      | 1 | Recipiente de Peltre                    | 1 |
| Embudos de filtración rápida         | 1 | Recipiente de Plástico para hielo       | 1 |
| Espátula de cromo níquel             | 1 | Refrigerante de agua con mangueras      | 1 |
| Grapas amarillas                     | 3 | T de destilación                        | 1 |
| Matraz balón de fondo plano de 25 mL | 1 | Termómetro                              | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL           | 1 | Viales                                  | 2 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL           | 2 | Vidrio de reloj                         | 1 |

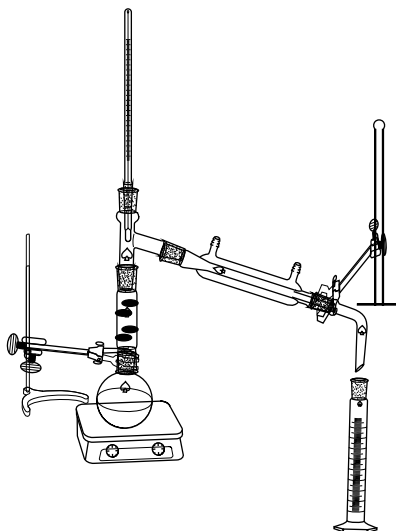
### ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### DESTILACIÓN FRACCIONADA DE UNA MEZCLA.

**NOTA:** Se deben engrasar con una pequeñísima cantidad de vaselina todas las juntas esmeriladas correspondientes al equipo de destilación. Un exceso de grasa contaminará el refrigerante y la muestra destilada.

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL se coloca la barra de agitación magnética y con la ayuda de un embudo de vidrio se adicionan 12.5 mL de la mezcla problema, con una pinza de tres dedos se sujeta el cuello del matraz cuidando que quede bien colocado sobre la parrilla.

Se coloca la columna Vigreux cubriéndola con un poco de fibra de vidrio, un trapo o aluminio, enseguida se coloca la T de destilación como se observa en la Figura 1, con otra pinza de tres dedos se sujeta el refrigerante y el colector, las fracciones del destilado se colectan en la probeta (Figura 1). Finalmente se coloca el portatermómetro junto con el termómetro como se indica en la Figura 1. Cuando el equipo este completamente montado se enciende la agitación de la parrilla y después se inicia el calentamiento, dejando de 1 a 2 mL de cola de destilación.



**Figura 1.** Equipo de destilación fraccionada.

Se anota la temperatura de destilación por cada medio mililitro obtenido en la Tabla 1. Con base en las variaciones de temperatura se deben separar cabeza, primer componente (cuerpo), fracción intermedia (cola de primer componente y cabeza del segundo componente), segundo componente (cuerpo) y finalmente la cola de destilación.

**Tabla 1.** Destilación fraccionada de una mezcla.

| Volumen del destilado (mL) | Temperatura de destilación (°C) | Volumen del destilado (mL) | Temperatura de destilación (°C) |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 0.5                        |                                 | 5.5                        |                                 |
| 1                          |                                 | 6                          |                                 |
| 1.5                        |                                 | 6.5                        |                                 |
| 2                          |                                 | 7                          |                                 |
| 2.5                        |                                 | 7.5                        |                                 |
| 3                          |                                 | 8                          |                                 |
| 3.5                        |                                 | 8.5                        |                                 |
| 4                          |                                 | 9                          |                                 |
| 4.5                        |                                 | 9.5                        |                                 |
| 5                          |                                 | 10                         |                                 |

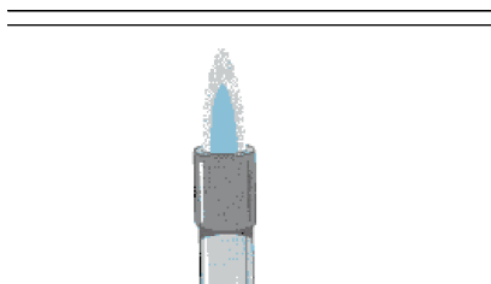
**Tabla 2.** Resumen de resultados.

| Fracción de la destilación       | Temperaturas de destilación (°C) | Volumen (mL) |
|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| <b>Cabeza</b>                    |                                  |              |
| <b>1<sup>er</sup> Componente</b> |                                  |              |
| <b>Fracción intermedia</b>       |                                  |              |
| <b>2<sup>o</sup> Componente</b>  |                                  |              |
| <b>Cola</b>                      |                                  |              |

## DESARROLLO EXPERIMENTAL DE CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

### PREPARACIÓN DE CAPILARES

Para aplicar las soluciones a las cromatoplas se utilizan capilares, que previamente deben ser estirados en la flama de un encendedor, con el fin de que tengan el diámetro adecuado (Figura 2).

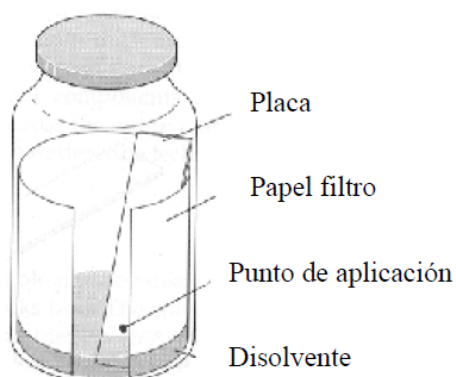


**Figura 2.** Preparación de capilares.

Para mayor claridad de los resultados, se deben incluir en el informe los dibujos de las cromatoplas a tamaño natural de todos los experimentos de esta sesión.

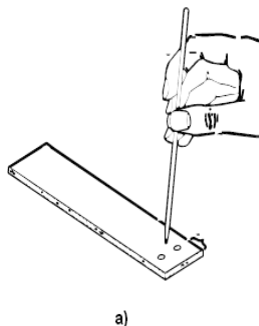
### APLICACIÓN DE LA MUESTRA Y EFECTO DE LA CANTIDAD DE MUESTRA

Se prepara la cámara de elución se coloca 2 mL de acetato de etilo, se tapa para que se humedezca completamente la cámara de elución (Figura 3).



**Figura 3.** Desarrollo de la cromatopla.

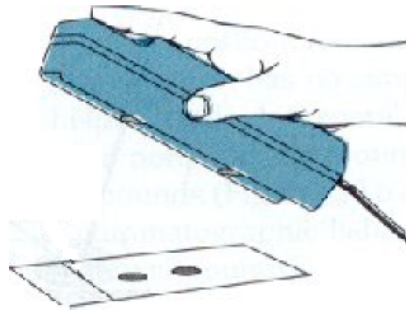
Para preparar la cromatopla con las muestras se marcan los puntos de aplicación y se aplica con ayuda de un capilar una pequeña cantidad de la solución con muestra



**Figura 4. a)** Aplicación de la muestra en la cromatopla

Una vez que se realizó lo anterior se introduce la cromatopla a la cámara de elución. Cuando la cromatopla esté dentro de la cámara, no se debe mover la cámara de elución, cuando el frente de

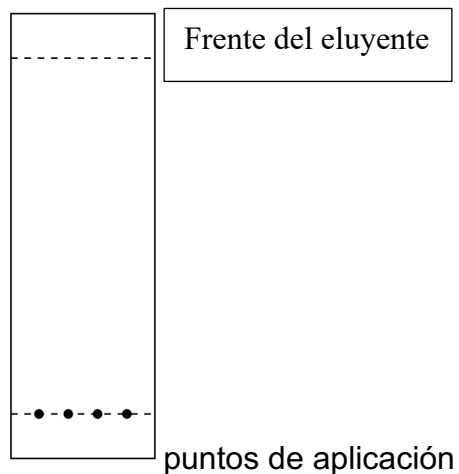
eluyente esté casi en el borde superior de la capa de gel de sílice, se abre el frasco con cuidado y se retira la cromatoplaca, se marca el frente del eluyente con un lápiz fino. La cromatoplaca se coloca en una hoja de papel, donde se anotarán los datos y se deja secar al aire. Para visualizar la cromatoplaca, se revelará primero con una lámpara de luz UV (Figura 5) marcando el contorno de cada una de las manchas observadas con un lápiz fino y luego introduciendo la placa en una cámara de yodo.



**Figura 5.** Revelado con luz UV.

### **PUREZA DE LAS SUSTANCIAS**

Se desea saber de las sustancias cuál es pura y cuál es impura. Se prepara una cromatoplaca y se aplica en ella ambas soluciones, como se observa en la Figura 6.



**Figura 6.** Pureza.

Se eluye con una mezcla de AcOEt y Hexano, se deja secar. Se revela con luz UV y después con yodo. Se anotan los resultados y observaciones.



## HALOGENUROS DE ALQUILO

### Obtención del Cloruro de *ter*-Butilo S<sub>N</sub>1

Química Orgánica II (1407)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



## REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA UNIMOLECULAR

### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

- Sintetizar un haluro de alquilo a partir de un alcohol terciario mediante una reacción de sustitución nucleofílica unimolecular (S<sub>N</sub>1).
- Comprender el mecanismo y las reacciones que pueden competir durante una reacción de sustitución nucleofílica.
- Identificar el haluro de alquilo obtenido con reacciones rápidas y sencillas.

### ➤ PROBLEMA

Los haluros de alquilo son compuestos de fórmula general R-X, donde R es un grupo alquilo y X es un halógeno. Uno de los diversos métodos para la obtención de haluros de alquilo consiste en la conversión de alcoholes en R-X usando varios procedimientos. Con los alcoholes primarios y secundarios se usan frecuentemente reactivos como el cloruro de tionilo o haluros de fósforo; también se puede calentar el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro, o usar ácido sulfúrico concentrado y bromuro de sodio. Los alcoholes terciarios se convierten al haluro de alquilo correspondiente sólo con ácido clorhídrico y en algunos casos sin necesidad de calentamiento, debido a que la transformación ocurre vía un mecanismo S<sub>N</sub>1.

El mecanismo S<sub>N</sub>1 ocurre en dos etapas: en la primera etapa se disocia el sustrato por la pérdida de un grupo saliente formándose un carbocatión (paso lento) y en la segunda etapa un nucleófilo ataca al carbocatión formado (paso rápido) para obtener el producto final. Dado que, la etapa lenta del mecanismo es la formación del carbocatión, la rapidez de la reacción depende exclusivamente de la estructura del sustrato.

### ➤ REACTIVOS

|                            |      |                                                                                |        |
|----------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| HCl concentrado            | 9 mL | Disolución de NaHCO <sub>3</sub> al 10% *                                      | 20 mL  |
| Alcohol <i>t</i> -butilico | 3 mL | Disolución de Br <sub>2</sub> en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>*1</sup> | 0.5 mL |
| CaCl <sub>2</sub>          | 1 g  | Disolución de AgNO <sub>3</sub> al 5% *                                        | 0.5 mL |
| Etanol                     | 1 mL | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anhidro                                        | 1 g    |

\*Ver Anexo

<sup>1</sup> Beral

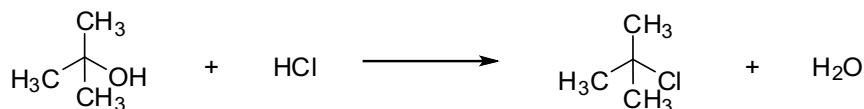
### ➤ EQUIPO

|                   |                                                   |
|-------------------|---------------------------------------------------|
| Balanza analítica | Parrilla de calentamiento con agitación magnética |
|-------------------|---------------------------------------------------|

### ➤ MATERIAL POR EQUIPO DE DOS ALUMNOS

|                                         |   |                            |   |
|-----------------------------------------|---|----------------------------|---|
| Barra de agitación magnética            | 1 | Pipetas de 5 mL            | 2 |
| Embudo de filtración rápida             | 1 | Probeta graduada de 10 mL  | 1 |
| Embudo de separación con tapón          | 1 | Recipiente de peltre       | 1 |
| Embudo de adición de sólidos            | 1 | Tapón amarillo             | 1 |
| Espátula                                | 1 | Tubo de ensaye             | 2 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL              | 2 | Vaso precipitados de 10 mL | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Vidrio de reloj            | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez           | 1 | Grapas amarillas           | 2 |

## ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



**HCl<sub>conc</sub>:** 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.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL coloque la barra de agitación magnética, adicione 3 mL de *t*-butanol, 9 mL de ácido clorhídrico concentrado y 1 g de cloruro de calcio y mezcle con agitación vigorosa en la parrilla durante 15 minutos. La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de separación, permitiendo reposar hasta observar la separación de las dos fases. Se elimina la fase inferior (fase acuosa) y se realizan 2 lavados a la fase orgánica con 5 mL de una solución de NaHCO<sub>3</sub> al 10% cada uno. Las fases se separan cuidadosamente y la fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se mide el volumen obtenido para calcular el rendimiento de la reacción. Finalmente, realice las pruebas de identificación del producto.

### 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<sub>3</sub> al 5% y agite. La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado blanco.
2. **Presencia de dobles enlaces:** En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas del haluro obtenido, adicione una o dos gotas de una disolución de Br<sub>2</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y agite, observe e interprete los resultados.

## ➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2ª edición, Reverté, Barcelona; **1984**, pág. 372-382.
2. Ávila, Z. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 127-138
3. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica 2ª ed., Ed. Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 79-81.
4. Bruice, P. Y., Química Orgánica 5ª edición, Pearson Educación, México **2008**, pág. 352, 728-732.
5. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 158-165, 172-174, 372.
6. Fieser, L. F., Organic Experiments 7<sup>th</sup> edition, D. C. Heath, Lexington, Massachusetts, **1992**, pág. 157.
7. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2012**, pág. 359-380.
8. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Saunders College, Philadelphia, **1988**, pág. 194-198.
9. Pine, S., Química Orgánica 2ª edición, McGraw-Hill, **1988**, pág. 412-413, 460.
10. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 7ª edición, Prentice Hall, España, **2012**, pág. 252-253.

## ➤ ANEXO

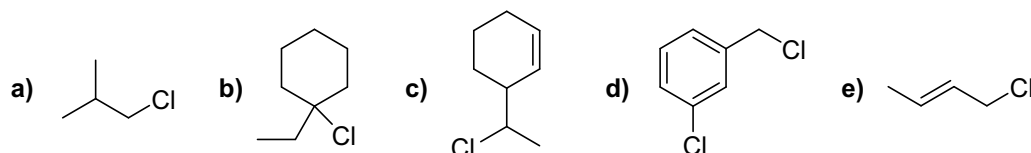
### I.- Conocimientos previos

- a) Sustitución nucleofílica alifática.
- b) Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno.

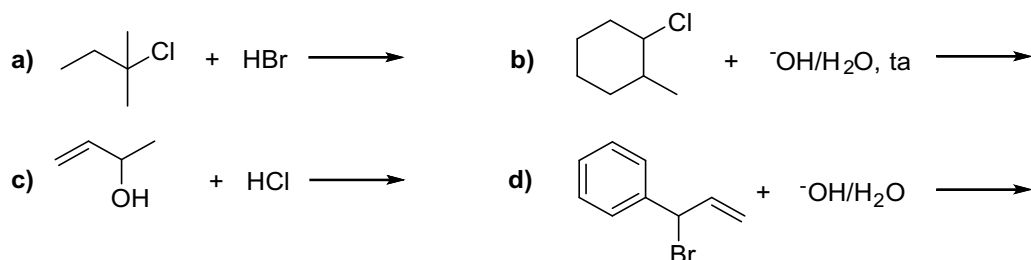
- Utilidad industrial de la sustitución nucleofílica alifática como método de síntesis de diferentes materias primas.
- Cuadro comparativo de las reacciones  $S_N1$  y  $S_N2$  respecto a: Orden de reacción, estereoquímica, condiciones de reacción, tipo de sustrato, reacciones de competencia, productos y subproductos de la reacción.
- Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos.

## ➤ II.- Cuestionario

- Clasificar los siguientes haluros de alquilo como primarios, secundarios, terciarios, alílicos o bencílicos.



- En las siguientes reacciones, escriba las estructuras de los productos de sustitución. Escriba también el mecanismo bajo el cual proceden.



- ¿Cuál de los siguientes alcoholes reaccionará más rápido frente a HBr?
  - Alcohol bencílico
  - 2-Butanol
  - 1-Metilciclohexan-1-ol
- Escriba el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica alifática entre el *t*-butanol y HCl
- Durante la reacción se forman dos fases, ¿cuál de ellas es la orgánica? Justifique
- Posterior al lavado con la disolución de  $\text{NaHCO}_3$  se forman nuevamente dos fases, ¿cuál corresponde a la orgánica? Justifique
- En un embudo de separación hay dos fases una orgánica y una acuosa, de cada una de estas hay 5 mL y se desconocen sus densidades relativas, ¿qué harías experimentalmente para identificar alguna de las fases?
- Justifique porque no es necesario calentar esta reacción.
- ¿Qué pasaría si la reacción se calienta?

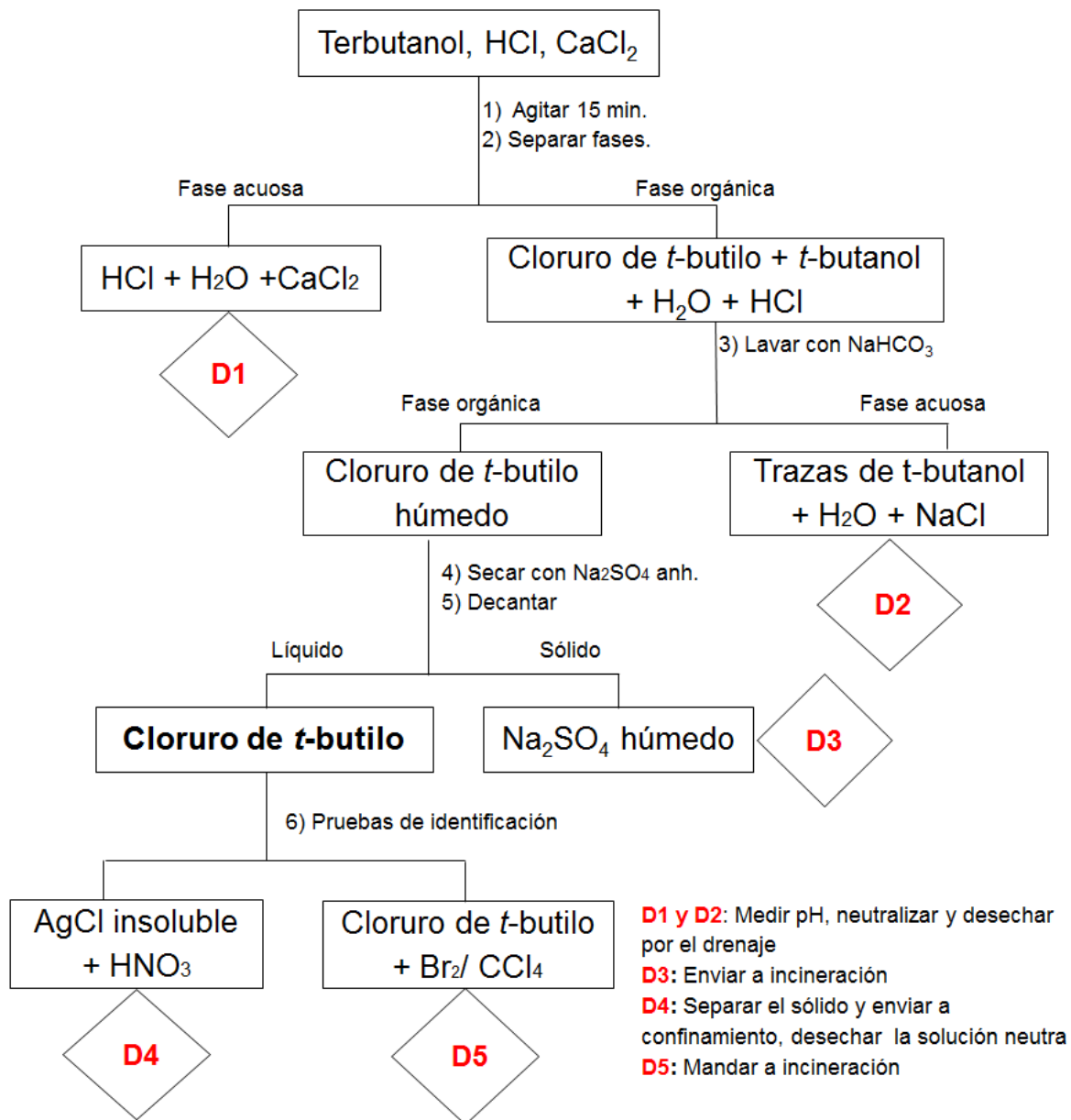
## ➤ III.- Preparación de reactivos\*

Disolución de  $\text{NaHCO}_3$  al 10% w/v. Disuelva 10 gramos de  $\text{NaHCO}_3$  en 20 mL de agua destilada y transvase a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con agua.

Disolución de  $\text{Br}_2$  1% v/v. Disuelva 1 mL de bromo en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  transfiera a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con diclorometano.

Disolución de  $\text{AgNO}_3$  al 5% w/v. Disuelva 5 gramos de  $\text{AgNO}_3$  en 20 mL de agua destilada, transfiera a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con agua.

## OBTENCIÓN DE CLORURO DE *t*-BUTILO





## HALOGENUROS DE ALQUILO

### Obtención de Bromuro de *n*-butilo S<sub>N</sub>2

Química Orgánica II (1407)



Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García

#### REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA BIMOLECULAR

##### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

Obtener un haluro de alquilo primario a partir de un alcohol primario mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular

Comprender el mecanismo y las reacciones que pueden competir durante una reacción de sustitución nucleofílica.

Identificar los haluros de alquilo obtenidos en el laboratorio mediante reacciones sencillas.

##### ➤ PROBLEMA

Las reacciones de sustitución nucleofílica, conocidas así porque cada etapa involucra la sustitución de un nucleófilo por otro, son reacciones muy comunes y versátiles en química orgánica, por ello la importancia de estudiarlas y comprender el mecanismo por el cual proceden. En toda reacción química existe una relación directa entre la velocidad a la cual ocurre la reacción y las concentraciones de los reactivos. La rapidez de una reacción de sustitución nucleofílica alifática depende también de factores como, la temperatura, el disolvente y la naturaleza del sustrato utilizado. Los alcoholes primarios generalmente se pueden transformar al haluro de alquilo correspondiente vía un mecanismo bimolecular.

En un mecanismo bimolecular, están involucradas dos especies químicas y son las responsables de su particular cinética. Estas especies reaccionan de forma concertada para alcanzar un máximo energético en un diagrama de energía. A este punto de máxima energía se le denomina estado de transición (ET) y corresponde al paso determinante de la transformación. La cinética de este mecanismo tiene ecuaciones de velocidad de segundo orden.

##### ➤ REACTIVOS

|                                            |      |                                                                         |        |
|--------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------|--------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado | 3 mL | Disolución de NaHCO <sub>3</sub> al 10% *                               | 10 mL  |
| Alcohol <i>n</i> -butílico                 | 3 mL | Disolución de Br <sub>2</sub> en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> al 1%* | 0.5 mL |
| NaBr                                       | 3 g  | Disolución de AgNO <sub>3</sub> al 5% *                                 | 0.5 mL |
| Etanol                                     | 1 mL | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anhidro                                 | 0.5 g  |

\*Ver Anexo

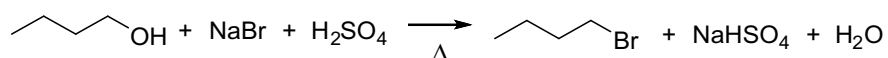
##### ➤ EQUIPO

|                   |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| Balanza analítica | Parrilla de calentamiento con agitación |
|-------------------|-----------------------------------------|

##### ➤ MATERIAL POR EQUIPO DE DOS ALUMNOS

|                                         |   |                                |   |
|-----------------------------------------|---|--------------------------------|---|
| Barra de agitación magnética            | 1 | Pipeta de 5 ml                 | 2 |
| Bomba de agua sumergible                | 1 | Portatermómetro                | 1 |
| Colector                                | 1 | Probeta graduada de 10 mL      | 1 |
| Embudo de filtración rápida             | 1 | Recipiente de peltre           | 1 |
| Embudo de separación con tapón          | 1 | Recipiente para baño de hielo  | 1 |
| Espátula                                | 1 | Refrigerante con mangueras     | 1 |
| Matraz balón de fondo plano de 25 mL    | 1 | T de destilación               | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL              | 1 | Termómetro de -10 a 400° C     | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL              | 2 | Tubo de ensaye                 | 2 |
| Nave para pesar                         | 1 | Vaso de precipitados de 10 mL  | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Vaso de precipitados de 100 mL | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez           | 3 | Grapas amarillas               | 2 |

## ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 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 NaHCO<sub>3</sub> 10%.**

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque una barra de agitación magnética, adicione 3 mL de agua y 3 g de bromuro de sodio, agite por unos minutos. Adicione 3 mL de *n*-butanol y coloque la mezcla de reacción en un baño de hielo. Adicione lentamente y con cuidado 3 mL de ácido sulfúrico concentrado; una vez terminada la adición, retire el matraz del baño de hielo. Ensamble un equipo de destilación simple\* y caliente para que se lleve a cabo la reacción y destile el producto una vez que se forme.

Durante este proceso se puede observar el progreso de la reacción por la aparición de dos fases. Reciba el destilado en un recipiente sumergido en un baño de hielo. La destilación se detiene cuando se observa que el destilado es claro y no contiene gotas aceitosas, o la temperatura de destilación sea mayor a 90°C. Lave el destilado obtenido con 5 mL de una disolución de NaHCO<sub>3</sub> al 10% (verificar que el pH no sea ácido. Si el pH es ácido, realice otro lavado con bicarbonato de sodio).

Finalmente, realice un lavado con 5 mL de agua, coloque la fase orgánica en un matraz Erlenmeyer de 10 mL y seque con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Mida el volumen obtenido y determine el rendimiento de la reacción.

### 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<sub>3</sub> al 5%, agite y observe. 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<sub>2</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, agite, observe e interprete los resultados.

## ➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2ª edición, Reverté, Barcelona; 1984, pág. 372-382.
2. Ávila Z. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, 2009, pág. 127-138
3. Bruice, P. Y., Química Orgánica 5ª edición, Pearson Educación, México 2008, pág. 352, 728-732.
4. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, 2006, pág. 158-165, 172-174, 372.
5. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, 2012, pág. 359-380.
6. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Saunders College, Philadelphia, 1988, pág. 194-198.
7. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, 1999, pág. 276-311, 521-524.

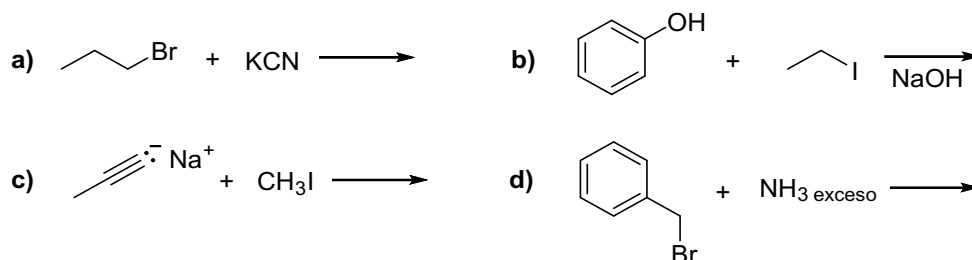
## ANEXO

### I.- Conocimientos previos

- Características del mecanismo de sustitución nucleofílica alifática bimolecular ( $S_N2$ ).
- Condiciones de reacción particulares para favorecer un mecanismo tipo  $S_N2$ .
- Utilidad industrial de la sustitución nucleofílica alifática como método de síntesis de diferentes materias primas.
- Tabla en la que se clasifiquen los nucleófilos como fuertes, moderados y débiles.
- Clasificación de grupos salientes (moléculas neutras, bases débiles y sulfonatos/fosfatos).
- Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos.

### II.- Cuestionario

- ¿Por qué la reacción para obtener bromuro de *n*-butilo es bimolecular?
- En las siguientes reacciones, dibuje las estructuras de los productos de sustitución (si los hay). Escriba también el mecanismo bajo el cual proceden.



- Prediga en cada caso, ¿cuál nucleófilo reaccionará más rápido frente a  $CH_3I$ ?
  - $OH^-/H_2O$
  - $H_2O/NH_3$
  - $SH^-/OH$
- Escriba el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica alifática entre el *n*-butanol y  $Br^-$  en medio fuertemente ácido.
- Durante la reacción se forman dos fases, ¿cuál de ellas es la orgánica? Justifique
- Posterior al lavado con la disolución de  $NaHCO_3$  se forman nuevamente dos fases, ¿cuál corresponde a la orgánica? Justifique
- En un embudo de separación hay dos fases una orgánica y una acuosa, de cada una de estas hay 5 mL y se desconocen sus densidades relativas, ¿qué harías experimentalmente para identificar alguna de las fases?
- ¿Por qué es necesario calentar esta reacción para que se lleve a cabo?
- ¿Cuál es el objetivo de destilar el producto obtenido de la mezcla de reacción?

### III.- Preparación de reactivos\*

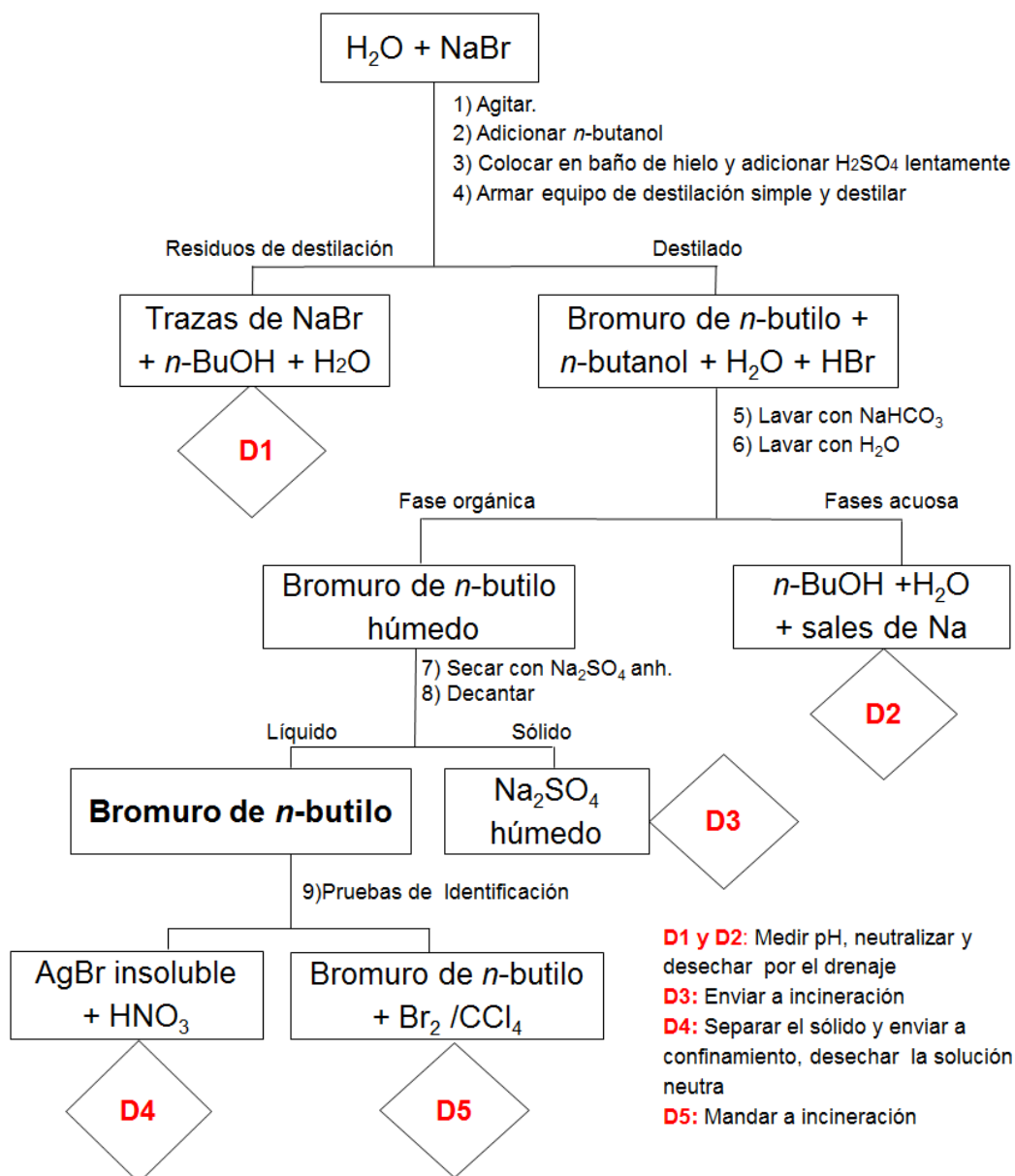
Disolución de  $NaHCO_3$  al 10% w/v. Disuelva 10 gramos de  $NaHCO_3$  en 20 mL de agua destilada y transvase a un matraz volumétrico de 100 mL y afora con agua.

Disolución de  $\text{Br}_2$  1% v/v. Disuelva 1 mL de bromo en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  transfiera a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con diclorometano.

Disolución de  $\text{AgNO}_3$  al 5% w/v. Disuelva 5 gramos de  $\text{AgNO}_3$  en 20 mL de agua destilada, transfiera a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con agua.

#### IV.- Disposición de residuos

## OBTENCIÓN DE BROMURO DE *n*-BUTILO





**ELIMINACIÓN**  
**Obtención de Ciclohexeno**  
Química Orgánica II (1407)



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

\*Ver Anexo

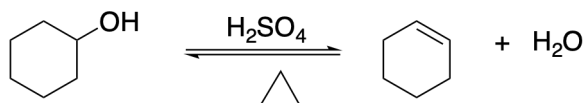
➤ **MATERIAL** por equipo

**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 filtración                    | 1 | Recipiente de plástico para el hielo | 1 |
| Embudo de separación con tapón          | 1 | Refrigerante con mangueras           | 1 |
| Espátula                                | 1 | T de destilación                     | 1 |
| Matraz de bola de fondo plano de 25 mL  | 1 | Termómetro de -10 a 260° C           | 1 |
| Matraz bola de 25 mL                    | 1 | Tubo de ensaye 13 x 100              | 2 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL              | 2 | Vaso precipitados de 50 mL           | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Vaso precipitados de 100 mL          | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez           | 3 | Grapas amarillas                     | 2 |
| Pipeta de 5 mL                          | 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

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 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 NaHCO<sub>3</sub> 10%.**

**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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O en una proporción 1:2 recién preparada. Ensamble un equipo de destilación simple.

Ponga la agitación y caliente la mezcla de reacción hasta que inicie 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>: En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas del producto y adicione una o 2 gotas de disolución de KMnO<sub>4</sub> al 0.2%. Agite, observe e interprete los resultados. Escriba las observación y la reacción que se lleva a cabo.

2. Reacción con Br<sub>2</sub> / CCl<sub>4</sub>: En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas de una disolución de Br<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub>, adiciona 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  $\text{KMnO}_4$  al 0.2%, agite, observe y anote sus resultados. En el otro una o dos gotas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y adicione una o dos gotas de  $\text{Br}_2$  en  $\text{CCl}_4$ , 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 2a edición, Reverté, Barcelona; 1984, pág. 430- 433.
2. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2a 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 2a ed., Ed. Alhambra, Madrid, 1970, pág. 69-73.
4. Carey, F. A., Química Orgánica 6a edición, McGraw-Hill Interamericana, México, 2006, pág. 212-220.
5. McMurry, J., Química Orgánica 8a edición, Cengage Learning, México, 2012, pág. 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, pág. 222-223.
7. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2a edición, Limusa-Wiley, México, 1999, pág. 404-415.
8. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5a edición, Prentice Hall, España, 2004, pág. 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**

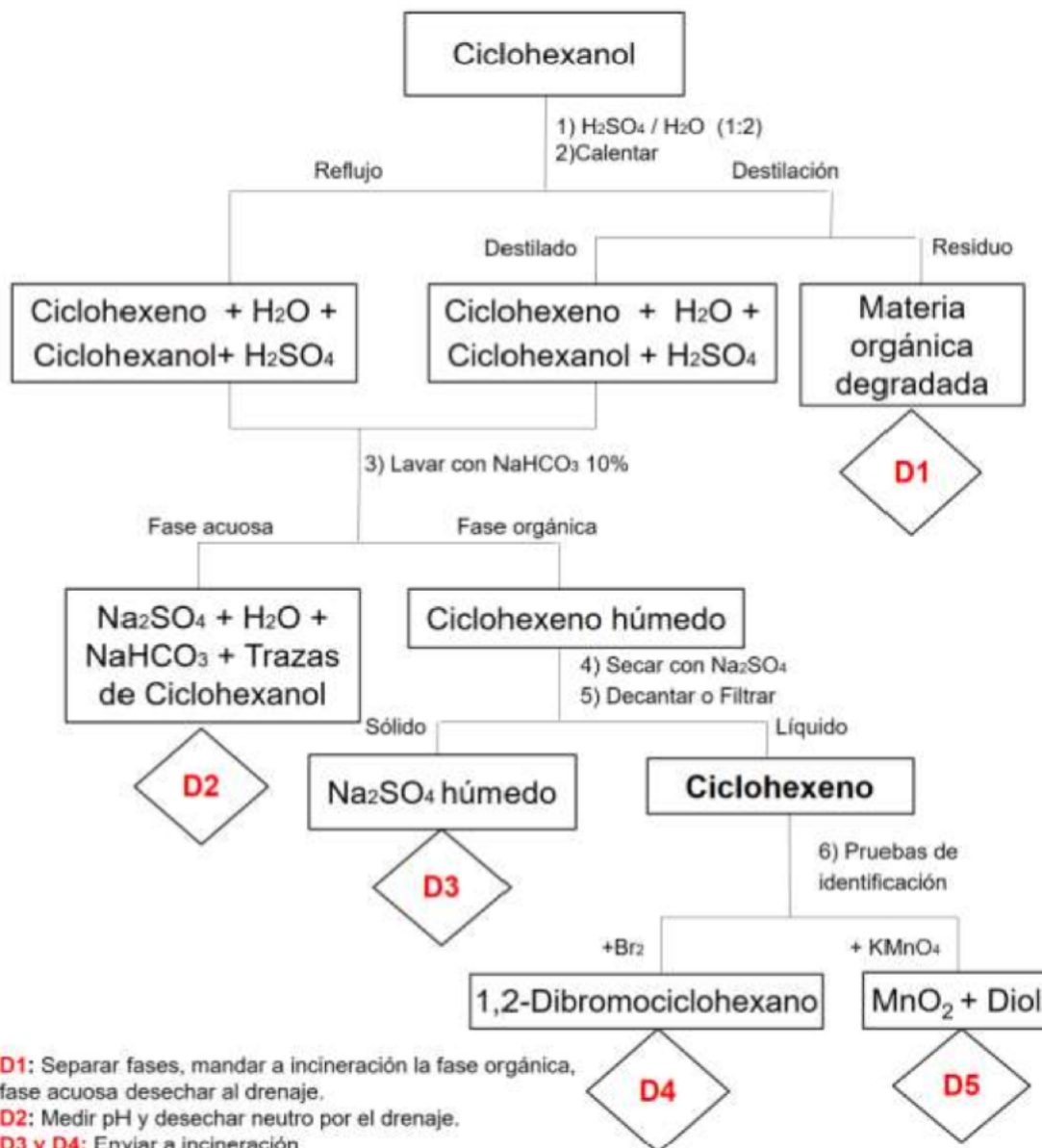
- *Para preparar 3 mL de la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  (1:2), en un baño de hielo coloque una probeta con 2 mL de agua y adicione lentamente y con mucho cuidado 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.*
- *Para 1 L de Bicarbonato de sodio al 10% en agua. En un matraz 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.*
- *Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 5 minutos para que adquiera la temperatura. Destape cuidadosamente 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).

- 1 L de una disolución de  $\text{KMnO}_4$  al 0.2% en agua. En un matraz aforado de 1 L colocar 2 g de  $\text{KMnO}_4$  y adicionar poco a poco agua en agitación constante hasta disolución total. Una vez disuelto, aforar a 1 litro de agua.

➤ **Apéndice III: Disposición de residuos**

## OBTENCIÓN DE CICLOHEXENO



**D1:** Separar fases, mandar a incineración la fase orgánica, fase acuosa desechar al drenaje.  
**D2:** Medir pH y desechar neutro por el drenaje.  
**D3 y D4:** Enviar a incineración  
**D5:** Filtrar para separar el  $\text{MnO}_2$ , la solución adsorber con carbón activado, el carbón se envía a incineración y la solución se desecha neutra por el drenaje.



## ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

### Obtención de acetato de isoamilo

Química Orgánica II (1407)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



#### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

- Preparar un éster a partir de un alcohol y un ácido carboxílico.
- Revisar algunas técnicas de laboratorio ya conocidas como son calentamiento a reflujo, extracción y destilación simple.

#### ➤ PROBLEMA

La reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un catalizador ácido es uno de los métodos habituales para la preparación de ésteres.

Tanto la esterificación como la reacción inversa, la hidrólisis de ésteres, han sido muy estudiadas con el fin de elucidar el mecanismo de este proceso reversible.

#### ➤ REACTIVOS

|                       |        |                                         |        |
|-----------------------|--------|-----------------------------------------|--------|
| Alcohol isoamílico    | 4.0 mL | Sol. de NaHCO <sub>3</sub> (5 %)        | 15 mL  |
| Ácido acético glacial | 6 mL   | Sol. saturada de NaCl                   | 1.5 mL |
| Ácido sulfúrico       | 1 mL   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anhidro | 1 g    |

\*Ver Anexo

#### ➤ EQUIPO

|                   |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| Balanza analítica | Parrilla de agitación con calentamiento |
|-------------------|-----------------------------------------|

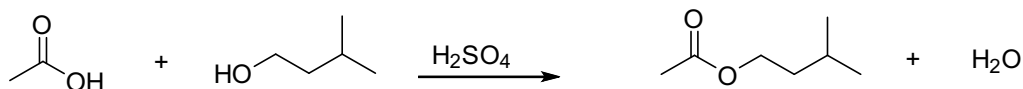
#### ➤ MATERIAL POR EQUIPO DE DOS ALUMNOS

### ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

#### Obtención de acetato de isoamilo

|                                         |   |                                   |   |
|-----------------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| Barra de agitación                      | 1 | Pipeta graduada de 1 mL           | 1 |
| Bomba de recirculación                  | 1 | Porta-termómetro                  | 1 |
| Colector de destilación                 | 1 | Probeta graduada de 10 mL         | 1 |
| Embudo de separación de 50 mL con tapón | 1 | Recipiente de peltre              | 1 |
| Espátula                                | 1 | Recipiente de plástico para hielo | 1 |
| Matraz balón de fondo plano de 50 mL    | 1 | Refrigerante con mangueras        | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL              | 2 | T de destilación                  | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Termómetro de -10 a 400°C         | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez           | 2 | Vaso de precipitados de 50 mL     | 2 |
| Pipeta graduada de 5 mL                 | 1 | Grapas amarillas                  | 2 |

#### ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 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  $\text{NaHCO}_3$  10%.**

En un matraz bola de fondo plano de 50 mL y de una boca con barra de agitación, coloque 4.0 mL de alcohol isoamílico, 6 mL de ácido acético glacial y añada, cuidadosamente y agitando, 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Conecte el condensador en posición de reflujo.

Caliente la mezcla de reacción usando la parrilla eléctrica y con agitación, manteniendo el reflujo durante 45 minutos. Pasado este tiempo suspenda el calentamiento, retire la parrilla y enfríe la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Pase la mezcla de reacción a un embudo de separación. Lave el matraz de reacción con 14 mL de agua fría y pase el agua al embudo de separación. Agite varias veces, separe la fase acuosa y deséchela. La fase orgánica contiene el éster y un poco de ácido acético, el cual puede ser removido por dos lavados sucesivos con 7.5 mL de una disolución de bicarbonato de sodio al 5%. Lave la capa orgánica con 6 mL de agua mezclados con 1.5 mL de una disolución saturada de cloruro de sodio. Deseche la capa acuosa, vierta la fase orgánica en un vaso de precipitados y seque con sulfato de sodio anhidro.

Monte un aparato de destilación simple, decante la fase orgánica al matraz bola de fondo plano de 50 mL, agregue la barra de agitación y destile. El recipiente que reciba el destilado deberá estar en un baño de hielo. Colecte la fracción que destila entre 132-134 °C y calcule rendimiento.

#### ➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1) Pavia, D., Lampman, G. M., Kriz, Jr. G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach, Thomson Brooks, California, 2007.
- 2) Solomons, T. W. G., Fundamentals of Organic Chemistry, John Wiley, New York, 1997.
- 3) Lehman, J. W., Operational Organic Chemistry: A Laboratory Course, Allyn & Bacon, Boston, 1988.
- 4) Mohring, J. R., Neckers, D. C., Laboratory Experiments in Organic Chemistry, D. van Nostrand Company, Inc., New York, 1973.

#### ➤ **ANEXO**

##### **I.- Conocimientos previos**

- a) Métodos de obtención de ésteres.
- b) Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

##### **II.- Cuestionario**

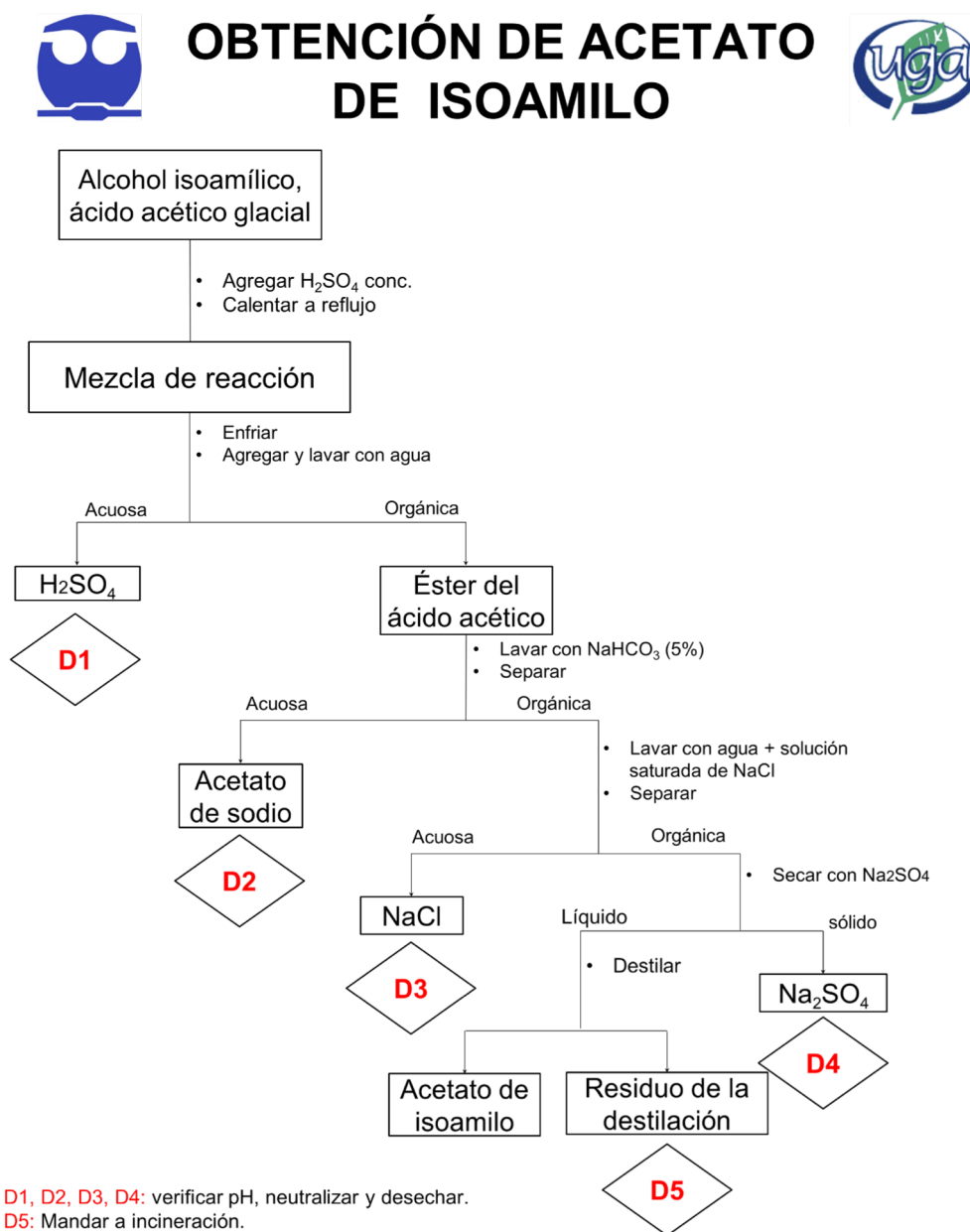
- 1) Escriba un mecanismo razonable para la formación del acetato de isoamilo.
- 2) Un método para favorecer la formación del éster, es añadir un exceso de ácido acético. Sugiera otro método que permita desplazar la reacción hacia la formación del éster.
- 3) Haga un esquema de la separación del acetato de isoamilo de la mezcla de reacción.
- 4) ¿Cuáles son los usos de los ésteres?
- 5) Asigne las bandas principales presentes en los espectros de IR a los grupos funcionales de reactivos y productos.

### III.- Preparación de reactivos\*

Disolución de  $\text{FeCl}_3$  al 3% . Disuelva 3 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 10 mL de agua destilada y transvase a un matraz volumétrico de 100 mL y afore.

Disolución de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% w/v. Disuelva 5 gramos de  $\text{NaHCO}_3$  en 20 mL de agua destilada y transvase a un matraz volumétrico de 100 mL y afore con agua. Solución de  $\text{NaCl}$  saturada. Solubilizar 100 gramos de  $\text{NaCl}$  en 150 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 400 mL y agregar agua hasta 250 mL. En caso de tener una solución homogénea adicionar 5 gramos más de  $\text{NaCl}$ .

#### ➤ Apéndice III: Disposición de residuos





**REDUCCIÓN**  
**Obtención de Difenilmetanol**  
Química Orgánica II (1407)

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 o secundario a partir del método tradicional.

➤ **PROBLEMA**

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

➤ **REACTIVOS**

|                          |        |                                      |        |
|--------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| Acetato de etilo         | 16 mL  | 2,4-dinitrofenilhidracina sol.       | 0.5 mL |
| Ácido clorhídrico al 10% | 2 mL   | Hexano                               | 9 mL   |
| Agua destilada           | 5 mL   | Metanol                              | 10 mL  |
| Cromatoplacas            | 2      | Sulfato de sodio anhidro             | 1 g    |
| Benzofenona              | 0.5 g  | Yodo revelador (2 FRASCOS POR GRUPO) | 2 g    |
| Borohidruro de sodio     | 0.25 g |                                      |        |

➤ **EQUIPO**

Balanza analítica

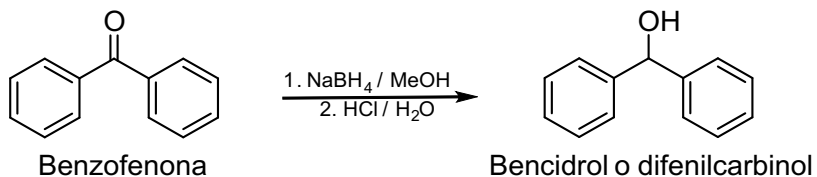
➤ **MATERIAL** por equipo

Reducción  
Obtención de difenilcarbinol

|                                        |   |                                         |   |
|----------------------------------------|---|-----------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio                     | 1 | Parrilla de calentamiento con agitación | 1 |
| Bandeja de plástico                    | 1 | Pinza de cuatro dedos con nuez          | 2 |
| Barra agitación magnética              | 1 | Pipeta graduada de 5 mL                 | 1 |
| Bomba de agua sumergible               | 1 | Pipeta Pasteur                          | 1 |
| Cámara de elución con tapa             | 1 | Pipeta de transferencia                 | 2 |
| Embudo Buchner con adaptador de hule   | 1 | Probeta graduada de 25 mL               | 1 |
| Embudo de filtración rápida            | 1 | Recipiente de peltre                    | 1 |
| Embudo de sólidos                      | 1 | Refrigerante de agua con mangueras      | 1 |
| Espátula                               | 1 | Vaso de precipitado de 30 mL            | 1 |
| Matraz balón de fondo plano de 25 mL   | 1 | Vial                                    | 2 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL             | 2 | Vidrio de reloj                         | 1 |
| Matraz Kitazato de 125 mL con manguera | 1 | Grapas amarillas                        | 2 |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**Reacción**



**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.**

#### Estequiometría

|                                   | Benzofenona | Difenilcarbinol |
|-----------------------------------|-------------|-----------------|
| Masa molar g/mol                  |             |                 |
| Densidad g/mL                     |             |                 |
| Punto de fusión o ebullición (°C) |             |                 |
| Masa (g)                          |             |                 |
| Volumen (mL)                      |             |                 |
| Cantidad de sustancia (mol)       |             |                 |

#### 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 borohidruro de sodio.

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

Para controlar la ebullición, adapte el condensador en posición de reflujo, agite durante 15 min a reflujo.

**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.**

También puede usar c.c.f. haciendo cromatopla a los 15 min para comprobar que la reacción terminó.

Añada 5 mL de agua fría y caliente 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 bencidrol.

**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 cromatopla comparativa con la materia prima y el producto, eluyendo con Hex 90: AcOEt 10.

#### ➤ 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 cromatopla?
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. 4 th Edition Longman. London 1978.

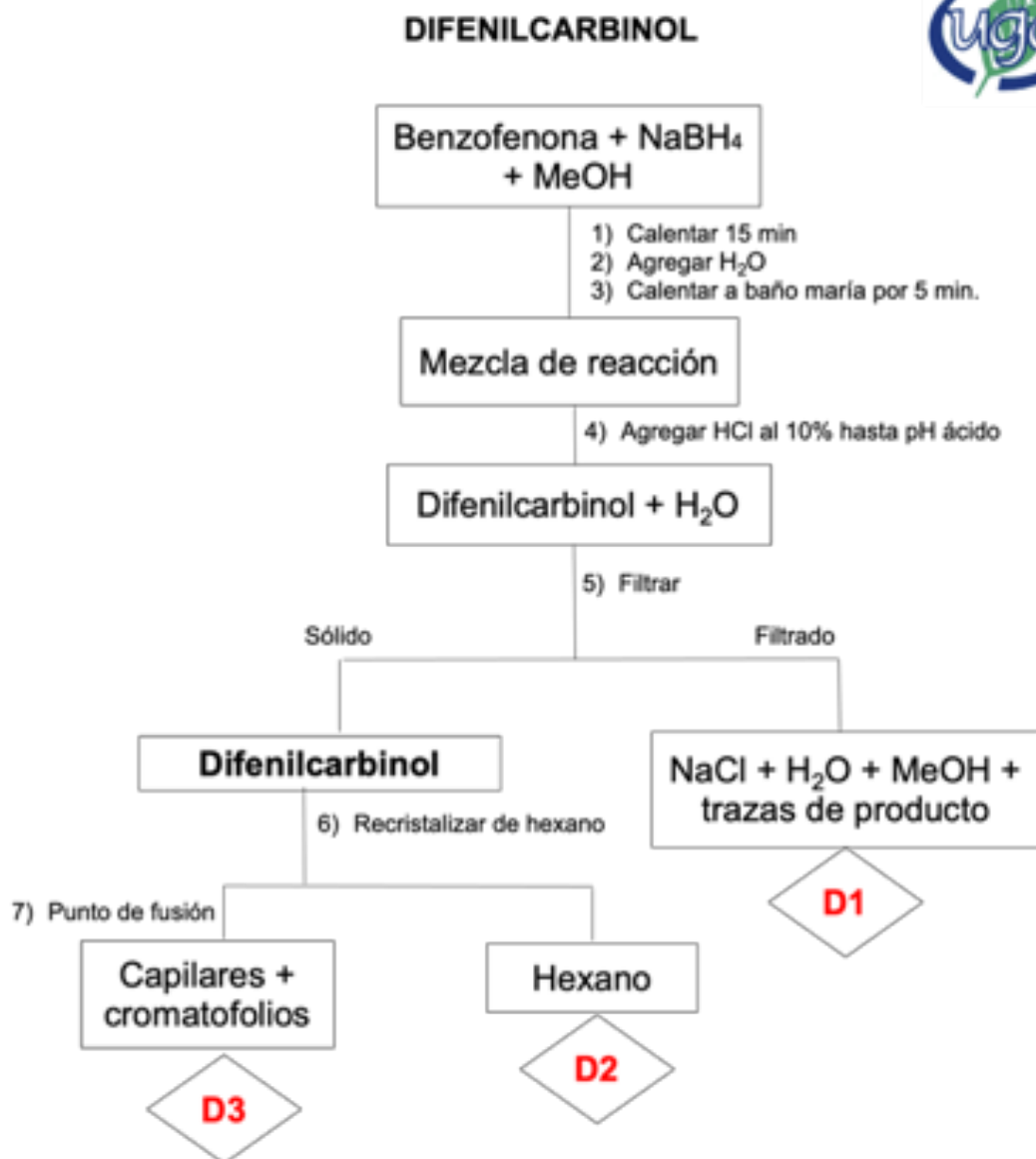
#### **Apéndice I: Conocimientos previos**

1. Obtención de alcohol por reducción del grupo carbonilo con  $\text{NaBH}_4$ .
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 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.*
- *Ácido clorhídrico al 10%. A 400 mL de agua destilada adicionar por las paredes lentamente 28.9  $\approx$  29 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 500 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



## OXIDACIÓN DE ALCOHOL

### Obtención de butiraldehído

Química Orgánica II (1407)

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

|         |                                                        |         |                            |
|---------|--------------------------------------------------------|---------|----------------------------|
| 0.95 mL | Ácido sulfúrico concentrado $\text{H}_2\text{SO}_4$    | 0.75 mL | 2,4- Dinitrofenilhidracina |
| 5 mL    | Agua destilada                                         | 3 mL    | Etanol                     |
| 1.2 mL  | <i>n</i> - butanol                                     | 0.5 g   | Sulfato de sodio anhidro   |
| 1.43 g  | Dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ |         |                            |

#### ➤ EQUIPO

Balanza analítica

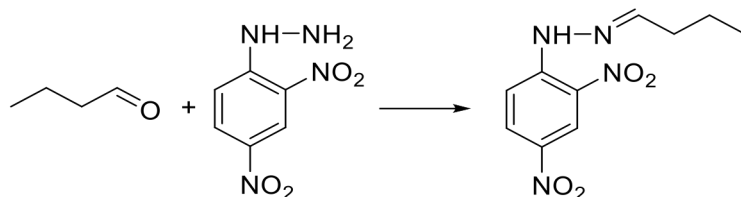
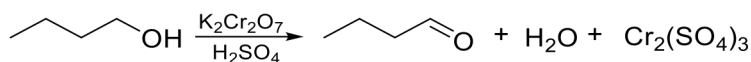
MATERIAL por equipo

#### OXIDACIÓN 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 | Pinza para tubo de ensaye            | 1 |
| Colector con oliva                               | 1 | Porta termómetro                     | 1 |
| Columna Vigreux                                  | 1 | Probeta graduada de 10 mL            | 1 |
| Embudo Buchner con adaptador de hule             | 1 | Recipiente de plástico para hielo    | 1 |
| Embudo de separación con tapón                   | 1 | Recipiente para baño María           | 1 |
| Embudo de sólidos                                | 1 | Refrigerante para agua con mangueras | 1 |
| Embudo de filtración rápida                      | 1 | T de destilación                     | 1 |
| Espátula                                         | 1 | Termómetro -10 a 400 °C              | 1 |
| Matraz de balón de fondo plano de 25 mL          | 1 | Tubo de ensayo                       | 2 |
| Matraz de bola de dos bocas fondo plano de 25 mL | 1 | Vaso de precipitados de 10 mL        | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL                       | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL        | 1 |
| Matraz Kitasato de 50 mL con manguera            | 1 | Vidrio de reloj                      | 1 |
| Parrilla de calentamiento con agitación          | 1 | Grapas amarillas                     | 2 |
| Pinza de cuatro dedos con nuez                   | 2 |                                      |   |

#### ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

##### Reacciones



**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 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 NaHCO<sub>3</sub> 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.**

#### 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)       |             |               |

#### 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 fraccionada (empezando con la columna Vigreux en posición vertical).

En un vaso de precipitados de 25 mL disolver 1.43 g de dicromato de potasio dihidratado en 4.65 mL de agua, añadir cuidadosamente y con agitación 0.95 mL de ácido sulfúrico concentrado.

**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 ebullición con la parrilla suavemente de tal forma que los vapores del alcohol lleguen a la columna de fraccionamiento. Agregar entonces **gota a gota** la solución de dicromato de potasio-ácido sulfúrico en un lapso de 15 minutos,

**Nota 2: Más o menos dos gotas por segundo.**

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

**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 colectar la fracción que destila debajo de 90 °C Pasar el destilado a un embudo de separación (limpio), retirar la fase acuosa y secar la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro medir el volumen de butiraldehído obtenido para calcular el rendimiento.

### Prueba de identificación

Agregar 1.5 mL del producto obtenido a aproximadamente 20 gotas de 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<sup>VI</sup>?, ¿Es tóxico el Cr<sup>III</sup>?, Se puede tirar al drenaje.

### ➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vogel, A. I. Textbook Practical Organic Chemistry, 3<sup>a</sup>. Edición, Editorial Longmans, Londres (1961), Páginas: 320-322.
2. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Organic Chemistry. 2<sup>a</sup> Allyn and Bacon Inc., Boston (1966)
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

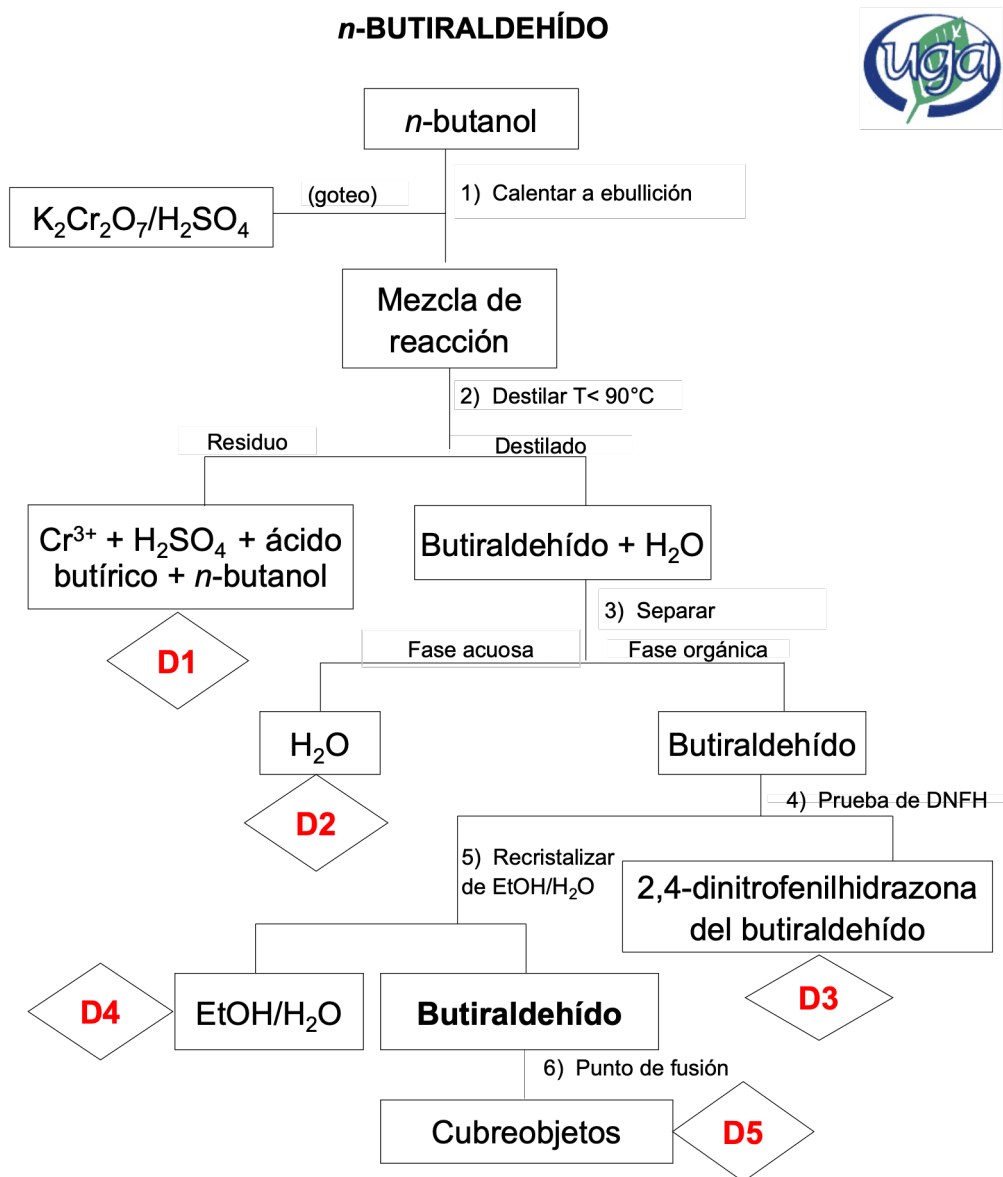
*2,4-dinitrofenilhidracina.*

**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  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ . 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.



## REACCION DE CONDENSACIÓN DEL GRUPO CARBONILO

1,5-bis(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona

Química Orgánica II (1407)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

- Ilustrar una reacción de adición nucleofílica-eliminación
- Efectuar una condensación aldólica cruzada.
- Realizar reacciones de formación de enlace C-C.
- Estudiar reacciones del grupo carbonilo

### ➤ PROBLEMA

Los aldehídos y las cetonas con hidrógenos en el carbono alfa al grupo carbonilo experimentan reacciones de condensación aldólica debido a que estos hidrógenos son ácidos. Cuando la reacción se da entre dos grupos carbonilos diferentes se llama condensación aldólica cruzada. Un problema de este tipo de reacciones es que se producen mezclas de productos, por lo cual su utilidad sintética disminuye. No obstante, las reacciones de condensación entre cetonas y aldehídos no enolizables producen un solo producto, condensaciones aldólicas cruzadas dirigidas.

### ➤ REACTIVOS

|                      |        |                     |        |
|----------------------|--------|---------------------|--------|
| Acetato de etilo     | 1 mL   | Etanol              | 15 mL  |
| Acetona              | 0.1 mL | Hexano              | 4 mL   |
| p-Metoxibenzaldehído | 0.3 mL | NaOH                | 0.15 g |
| Cromatofolios        | 2      | Solución de HCl 1:1 | 0.5 mL |

\*Ver Anexo

### ➤ EQUIPO

|                   |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| BALANZA ANALÍTICA | PARRILLA DE AGITACIÓN CON CALENTAMIENTO |
|-------------------|-----------------------------------------|

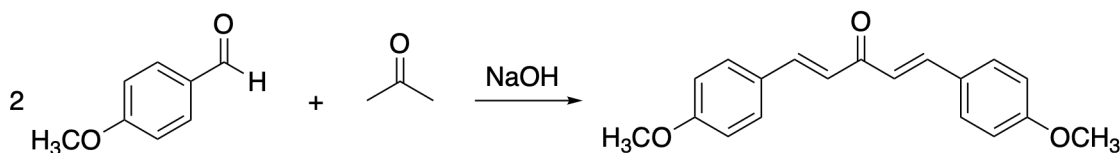
### ➤ MATERIAL POR EQUIPO DE DOS ALUMNOS

## REACCION DE CONDENSACIÓN DEL GRUPO CARBONILO

1,5-bis(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona

|                                         |   |                                   |   |
|-----------------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| Agitador de vidrio                      | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez     | 2 |
| Barra para agitación magnética          | 1 | Pipeta graduada de 5 mL           | 2 |
| Cámara de elución                       | 1 | Pipeta graduada de 1 mL           | 1 |
| Embudo Büchner con adaptador de hule    | 1 | Probeta graduada de 10 mL         | 1 |
| Embudo de filtración rápida             | 1 | Recipiente de peltre              | 1 |
| Espátula                                | 1 | Recipiente de plástico para hielo | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL              | 1 | Termómetro de -10 a 400 °C        | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL              | 2 | Vaso de precipitados de 10 mL     | 1 |
| Matraz Kitazato de 50 mL con manguera   | 1 | Vidrio de reloj                   | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Grapas amarillas                  | 2 |

## ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



### **NaOH: Es corrosivos, manéjalos con cuidado.**

En un vaso de 10 mL disuelva 0.15 g (aproximadamente) de hidróxido de sodio en 2 mL de agua. Por separado, en otro matraz Erlenmeyer, coloque 2 mL de etanol y 0.30 mL de 4-metoxibenzaldehído. Junte ambas soluciones, adicionando la solución de sosa a la del 4-metoxibenzaldehído. Caliente la reacción a 30°C y posteriormente, con agitación constante, adicione gota a gota, 0.1 mL de acetona. Continúe agitando la mezcla de reacción a 30°C durante 30 min más (para mantener la temperatura, adicione agua o hielo según el caso). Terminado el tiempo de reacción, enfríe sobre hielo. Filtre el precipitado, lave con agua fría hasta que las aguas de lavado tengan pH = 7. Seque y purifique el producto por recristalización de etanol. Si al recristalizar, la solución adquiere un color rojo-naranja, es debido a que el pH es ligeramente alcalino, por lo que debe agregar ácido clorhídrico (1:1) hasta pH = 7 y continuar con el proceso de purificación. Pese el producto obtenido, calcule el rendimiento, determine el punto de fusión y realice una cromatografía en capa fina.

## ➤ REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5a. Ed. Prentice Hall, USA, 1996.
2. Williamson, Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments, 6a Ed., Cengage Learning, USA, 2010.
3. Pavia, Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach, 4a. Ed., Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series, USA, 2006.
4. Carey, Francis A. Química Orgánica, 9a. Ed., McGraw-Hill, México, 2014.
5. Bruice, Paula Yurkanis. Química Orgánica, 5a. Ed. Prentice Hall, México, 2008.
6. Wade, L. G., JR., Química Orgánica, 7a. Ed., Pearson- Prentice Hall, México, 2014.

## ANEXO

### I.- Conocimientos previos

1. Reacciones de adición nucleofílica a grupos carbonilo.
2. Reacciones de condensación aldólica.
3. Reacciones de condensación aldólica cruzada, reacción de Claisen-Schmidt.
4. Usos de la 1,5-bis(4-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona
5. Deshidratación de aldoles en medio básico.
6. Efectos inductivos y de resonancia.
7. Conjugación de grupos carbonilo con enlaces dobles.
8. Toxicidad de reactivos y productos.

### II.- Cuestionario

1. ¿Por qué para efectuar la reacción, se debe adicionar a la disolución del 4-metoxibenzaldehído la de acetona?

2. Explique por qué en este experimento se obtiene preferentemente un producto y no una mezcla de productos.
3. ¿Por qué se pierde fácilmente agua (reacción de eliminación) en medio alcalino en el producto de adición?
4. ¿Por qué para recrystalizar el producto obtenido, la solución no debe ser alcalina?
5. ¿Qué característica tienen los hidrógenos unidos en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo?
6. ¿Cuál sería la temperatura máxima a la que se puede hacer esta reacción? ¿Por qué?
7. Indique la toxicidad de reactivos y productos.

### **III.- Preparación de reactivos:**

Solución de HCl (1:1). Coloque en un vaso de precipitados, en baño de hielo y agregué 100 mL de ácido clorhídrico, y con máximo cuidado adicione 100 mL de agua destilada.

### **IV.- Disposición de residuos**

|                                                                                   |                                                                                                                                                                         |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <b>SÍNTESIS DE WILLIAMSON</b><br><b>Obtención del ácido fenoxiacético</b><br>Química Orgánica II (1407)<br>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**

|                        |        |                                         |        |
|------------------------|--------|-----------------------------------------|--------|
| Ácido monocloroacético | 0.75 g | HCl concentrado                         | 3 mL   |
| Cromatoplaça           | 2      | HCl 1:1                                 | 3 mL   |
| Éter etílico           | 15 mL  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> al 15 % | 15 mL  |
| Fenol                  | 0.5 g  | NaOH al 33%                             | 2.5 mL |

➤ **EQUIPO**

Balanza analítica

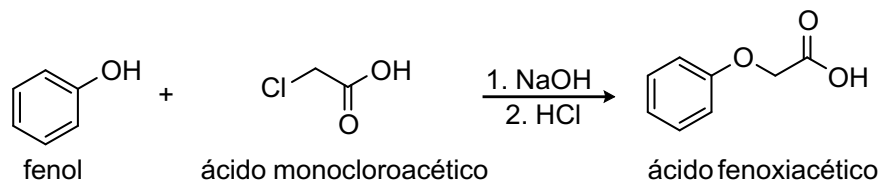
**MATERIAL** por equipo

SÍNTESIS DE WILLIAMSON  
Obtención de ácido fenoxiacético

|                                               |   |                                |   |
|-----------------------------------------------|---|--------------------------------|---|
| Agitador de vidrio                            | 1 | Pinza de cuatro dedos con nuez | 2 |
| Barra agitación magnética                     | 1 | Pipeta graduada de 5 mL        | 1 |
| Embudo Büchner con adaptador de hule          | 1 | Pipeta de transferencia        | 1 |
| Embudo de separación con tapón                | 1 | Probeta de 25 mL               | 1 |
| Embudo de sólidos                             | 1 | Recipiente de peltre           | 1 |
| Espátula                                      | 1 | Recipiente para baño María     | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 125 mL                   | 2 | Vaso de precipitados de 150 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL con tapón amarillo | 1 | Vidrio de reloj                | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL con mangueras       | 1 | Grapas amarillas               | 2 |
| Parrilla de calentamiento con agitación       | 1 |                                |   |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**Reacción**



**HCl<sub>conc</sub>: 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.**

**NaOH al 33%: Es corrosivos, manéjalos con cuidado.**

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

#### 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)       |       |                     |

#### Procedimiento

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se disuelve 0.5 g de fenol (**precaución: muy irritante**) en 2.5 mL de NaOH al 33%,

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

se tapa el matraz con tapón de corcho y se agita vigorosamente durante 5 min luego se agregan 0.75 g de ácido monocloroacético, se vuelve a tapar el matraz y se continúa la agitación por 5 minutos más. Si la mezcla se hace pastosa, puede agregarse de 1 a 3 mL de agua.

**Nota 2: Si se agrega exceso de agua, puede disolver el producto.**

Se quita el tapón y se coloca el matraz en baño María durante 30 minutos. Se enfría la solución y se diluye con 5 a 7.5 mL de agua. Se acidula con HCl concentrado hasta pH = 1

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

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

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

las porciones acuosas se colocan en Erlenmeyer de 125 mL etiquetado y los extractos etéreos se reúnen (15 mL) aprox., para realizar extracción selectiva lavando (3 X 5 mL) con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 15 %.

**Nota 5: usando 3 porciones de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 15 % cada una de 5 mL.**

Resultado 15 mL de éter con el fenol que no reacciona fase superior y en la fase acuosa las 2 sales: la del producto sal sódica de ácido fenoxiacético y la sal del hidroxiacético.

El extracto acuoso alcalino,

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

se acidula con HCl 1:1, hasta que precipite el producto.

**Nota 7: ¡PRECAUCIÓN! porque se produce espuma**

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

#### ➤ 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?

- ¿Qué sucede, si la mezcla de reacción no contiene la suficiente cantidad de hidróxido de sodio al iniciarse la reacción?
- Escriba un diagrama de separación que nos indique el proceso de purificación del ácido fenoxiacético.
- ¿Qué producto queda en el éter después de efectuar la extracción con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  acuoso?
- ¿Qué pH tiene la fracción acuosa alcalina? ¿Qué sustancia (s) contiene?
- ¿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**

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

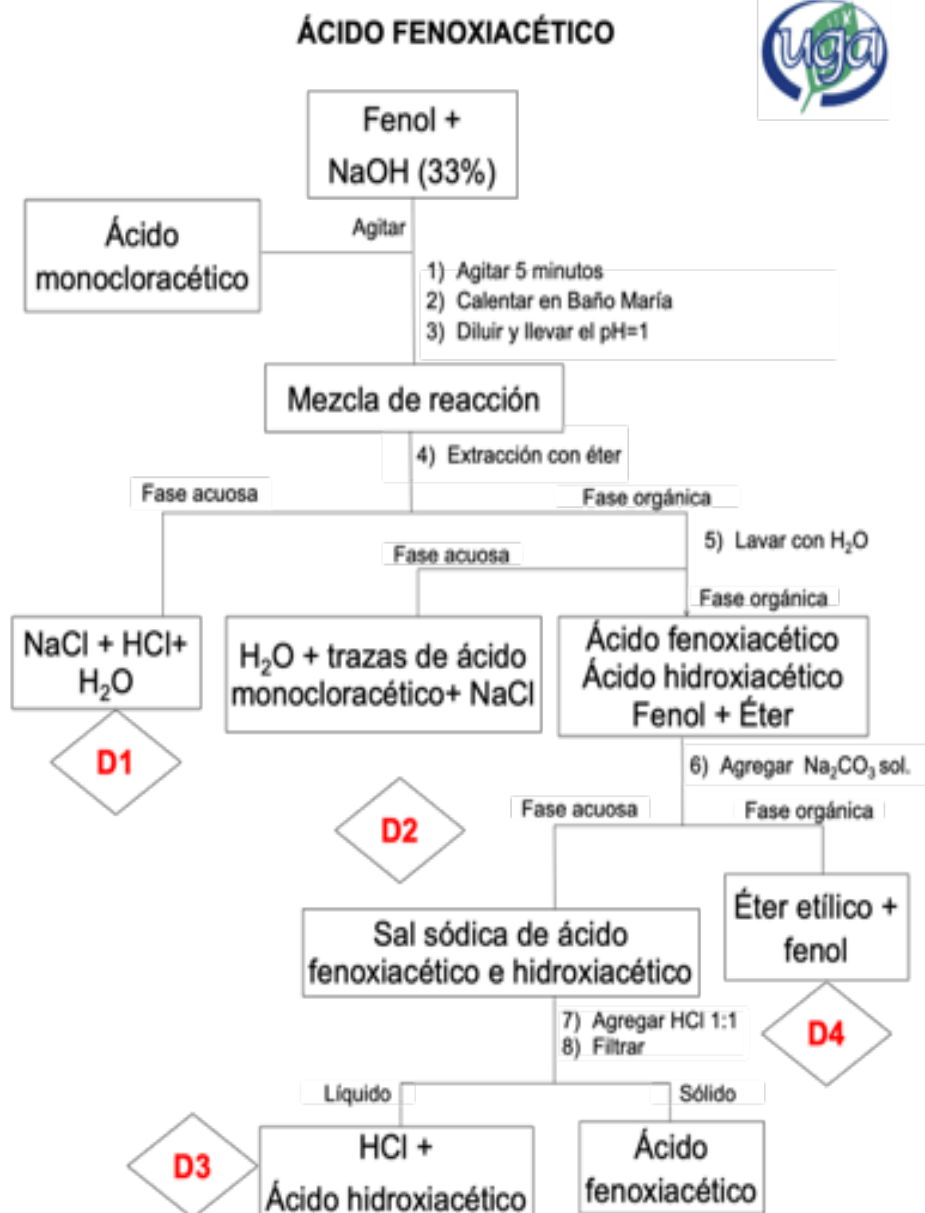
## **Apéndice I: Conocimientos previos.**

- Diferentes métodos de obtención de éteres.
- Síntesis de Williamson, condiciones de reacción.
- Acidez de fenoles y de ácidos carboxílicos.
- Propiedades químicas de reactivos y productos.
- Usos del ácido fenoxiacético.
- 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



**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*-dinitrobenzoato de metilo

Química Orgánica II (1407)

Coordinadora Dra. María del Consuelo Socorro Sandoval García



### ➤ OBJETIVOS ACADÉMICOS

- Conocer una reacción de sustitución electrofílica aromática y aplicar los conceptos de la sustitución al desarrollo experimental de la nitración del benzoato de metilo.
- Utilizar las propiedades de los grupos orientadores a la posición *meta* del anillo aromático para sintetizar un derivado disustituido.

### ➤ PROBLEMA

Al igual que los alquenos, el benceno tiene una nube de electrones  $\pi$  por encima y por debajo de los enlaces sigma. A pesar de que los electrones  $\pi$  se encuentran en un sistema aromático estable, están disponibles para reaccionar con un electrófilo fuerte y dar lugar a un carbocatión estabilizado por resonancia (también conocido como complejo sigma) en el cual se ha perdido la aromaticidad. La aromaticidad se regenera cuando el complejo sigma pierde el protón del carbono tetraédrico dando lugar a un producto de sustitución. La reacción global es la sustitución de un protón ( $H^+$ ) del anillo aromático por un electrófilo ( $E^+$ ): Sustitución electrofílica aromática ( $S_EA$ ).

### ➤ REACTIVOS

|        |                             |        |                          |
|--------|-----------------------------|--------|--------------------------|
| 0.5 mL | Ácido nítrico concentrado   | 0.5 g  | Cloruro de sodio         |
| 1 mL   | Ácido sulfúrico concentrado | 10 mL  | Metanol                  |
| 0.6 mL | Benzoato de metilo          | 0.25 g | Sulfato de sodio anhidro |

### ➤ EQUIPO

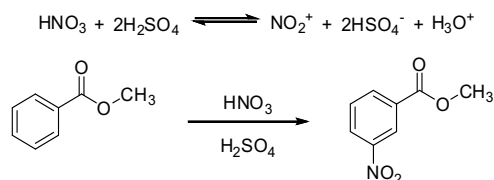
|                   |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| Balanza analítica | Parrilla de agitación con calentamiento |
|-------------------|-----------------------------------------|

### ➤ MATERIAL POR EQUIPO DE DOS ALUMNOS

#### SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA $S_EA$ Obtención de *m*-dinitrobenzoato de metilo

|                                              |   |                                   |   |
|----------------------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| Agitador de vidrio                           | 1 | Pipeta graduada de 5 mL           | 1 |
| Barra para agitación magnética               | 1 | Pipeta graduada de 1 mL           | 2 |
| Embudo Büchner con adaptador de hule         | 1 | Probeta de 10 mL                  | 1 |
| Embudo de filtración rápida 5 cm de diámetro | 1 | Recipiente de plástico para hielo | 1 |
| Espátula                                     | 1 | Recipiente de peltre              | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL                   | 1 | Termómetro de -10 a 400 °C        | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL                   | 2 | Vaso de precipitados de 50 mL     | 1 |
| Matraz Kitazato de 125 mL con manguera       | 1 | Vaso de precipitados de 25 mL     | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento      | 1 | Vidrio de reloj                   | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez                | 2 |                                   |   |

### ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



**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**

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL provisto de un agitador magnético inmerso en un baño de hielo, adicione 0.5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, manteniendo la temperatura cercana a 0 °C. Adicione 0.6 g (0.55 mL) de benzoato de metilo, en todo momento se debe cuidar que la temperatura se encuentre entre los 0–10° C (si es posible puede bajar más la temperatura con sal de grano sobre el hielo para que la reacción sea mejor). Posteriormente, adicione lentamente 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado con agitación constante y mantenga la temperatura entre 5-10°C, se pueden adicionar pequeños trozos de hielo a la mezcla de reacción para facilitar la agitación y la formación del producto.

Al término de la adición, permita que la mezcla de reacción llegue a temperatura ambiente mientras se agita en la parrilla por 15 minutos. Una vez concluido este tiempo, adicione trozos de hielo al matraz de reacción hasta observar que el producto precipita. Filtre al vacío el sólido y lave con agua helada; guarde una muestra pequeña para determinar el punto de fusión del producto crudo.

Recristalice el resto del producto de metanol, pese para calcular el rendimiento y determine el punto de fusión del producto crudo y el puro (pf producto puro = 78 °C).

➤ **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2ª edición, Reverté, Barcelona; **1984**, pág. 337-338.
2. Ávila, Z. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 176-182.
3. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica, Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 178-180.
4. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 1039.
5. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston, Massachusetts, **1988**, pág. 594-597, 602-604, 608-612.
6. Pine, S., Química Orgánica 2ª edición, McGraw-Hill, **1988**, pág. 652-656, 665-668.
7. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 773-777, 790-806.
8. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004**, 726, 728-741.

**ANEXO**

**I.- Conocimientos previos**

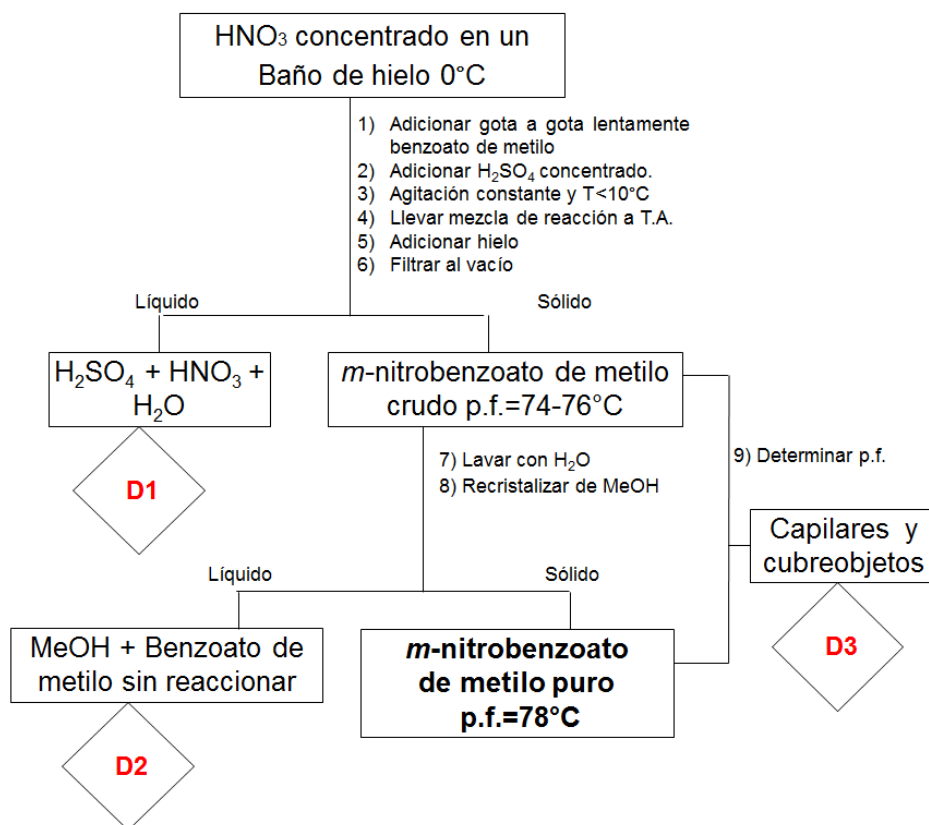
- a) Sustitución electrofílica aromática: nitración.
- b) Efecto de los grupos sustituyentes en el anillo en una reacción de sustitución electrofílica aromática.
- c) Reactividad del benzoato de metilo hacia la sustitución electrofílica aromática.
- d) Mecanismo de reacción.
- e) Condiciones experimentales necesarias para realizar la nitración.
- f) Variación en las condiciones experimentales en una nitración y sus consecuencias.
- g) Ejemplos de agentes nitrantes.
- h) Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

## II.- Cuestionario

1. Explique la formación del ión nitronio a partir de la mezcla sulfonítrica.
2. ¿Por qué es importante controlar la temperatura de la mezcla de reacción?
3. ¿Por qué el benzoato de metilo se disuelve en ácido sulfúrico concentrado? Escriba una ecuación mostrando los iones que se producen.
4. ¿Cuál sería la estructura que se esperaría del éster dinitrado, considerando los efectos directores del grupo éster y que ya se introdujo un primer grupo nitro?
5. Ordene de menor a mayor la rapidez de mononitración entre el benceno, tolueno y benzoato de metilo. Justifique

## ➤ IV.- Disposición de residuos

### OBTENCIÓN DE *m*-NITROBENZOATO DE METILO



**D1:** Diluir con agua, neutralizar y desechar al drenaje.

**D2:** Filtrar el sólido y mandar a incineración, recuperar disolvente por destilación.

**D3:** Mandar a incineración.



## SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA S<sub>N</sub>A Obtención de 2,4-Dinitrofenilhidracina

Química Orgánica II (1407)

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, 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-dinitrofenilnilina mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática? Escriba mecanismo.

### ➤ REACTIVOS

|                         |        |                      |        |
|-------------------------|--------|----------------------|--------|
| Acetato de etilo        | Piseta | Hexano               | piseta |
| Agua                    | 3 mL   | Hidrato de hidracina | 0.7 mL |
| 2,4-Dinitroclorobenceno | 0.5 g  | Placa                | 1      |
| Etanol al 96            | 8 mL   |                      |        |

### ➤ EQUIPO

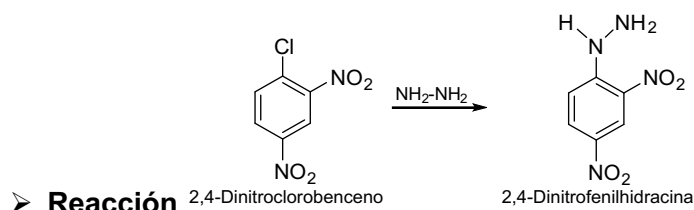
|                   |
|-------------------|
| Balanza analítica |
|-------------------|

### ➤ 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 graduada de 5 mL            | 1 |
| Bomba de agua sumergible                | 1 | Pipeta graduada de 1 mL            | 1 |
| Büchner con adaptador de hule           | 1 | Probeta de 10 mL                   | 1 |
| Cámara de elución para cromatografía    | 1 | Recipiente de peltre               | 1 |
| Embudo de filtración rápida             | 1 | Recipiente para baño María         | 1 |
| Embudo de sólidos                       | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Espátula                                | 1 | Termómetro de -10 a 400°C          | 1 |
| Frasco vial                             | 2 | Vaso de precipitado de 10 mL       | 2 |
| Matraz balón de fondo plano de 25 mL    | 1 | Vidrio de reloj                    | 1 |
| Matraz Kitasato de 50 mL con manguera   | 1 | Grapas amarillas                   | 2 |
| Parrilla de calentamiento con agitación | 1 |                                    |   |

### ➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



**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.**

#### Estequiometría

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

#### 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, 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 crudo

**Nota 1: Producto crudo es antes de lavar los cristales con agua y etanol tibio y el producto puro es después de estos lavados.**

tomar una pequeña muestra para posteriormente hacer una cromatografía en capa fina (ccf) y comparar su pureza con el producto puro.

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

Realice una ccf para determinar la pureza del producto, comparando con la muestra del producto crudo que se separó con anterioridad, además de aplicar la materia prima disuelta en etanol. Mezcla de eluyentes Hex 70 : AcOEt 30 y revelar mediante lámpara de UV.

#### ➤ CUESTIONARIO

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

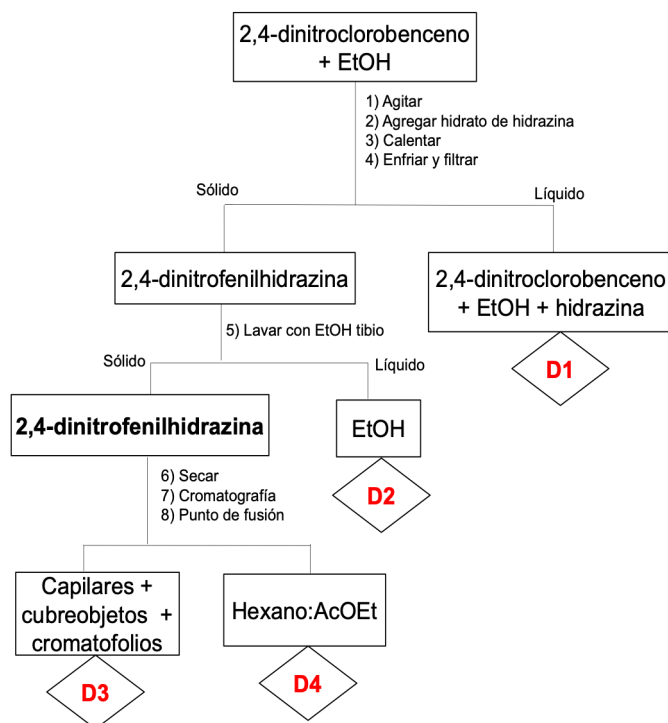
## Apéndice I: Conocimientos previos.

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.