

VI. EXPERIMENTOS

EXPERIMENTO 1

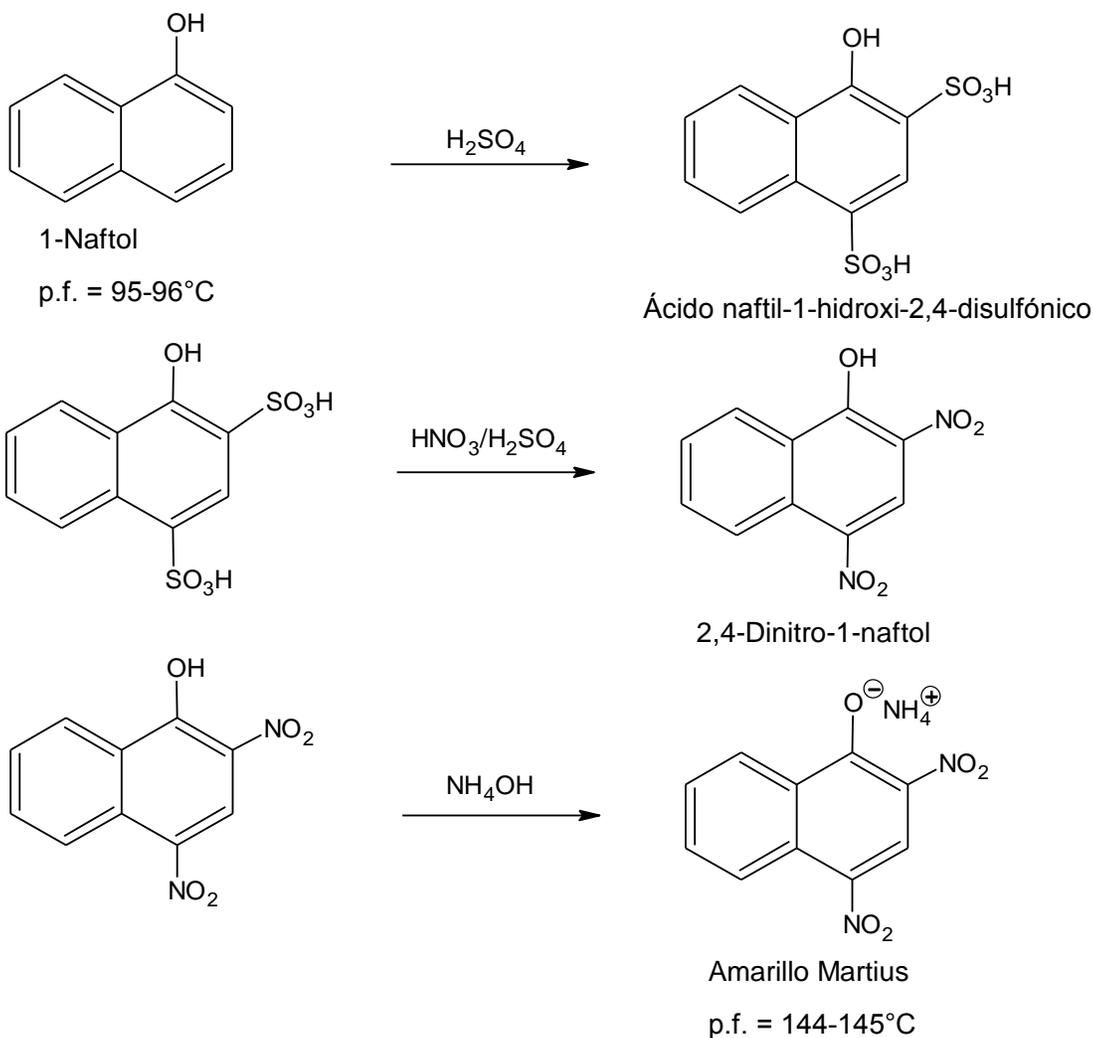
REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

OBTENCIÓN DE AMARILLO MARTIUS

OBJETIVOS

- Efectuar la sulfonación del 1-naftol para obtener un compuesto disulfonado, como un ejemplo de reacción de sustitución electrofílica aromática.
- Llevar a cabo el reemplazo de los grupos sulfónicos del compuesto disulfonado por grupos nitro, para obtener el 2,4-dinitro-1-naftol, y posteriormente hacer reaccionar a éste con hidróxido de amonio para dar lugar al colorante comercial Amarillo Martius.

REACCIONES



MATERIAL

Matraz Erlenmeyer de 25 ml	1	Recipiente de peltre	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Baño maría eléctrico	1
Pipeta graduadas de 1mL	2	Embudo de vidrio	1
Probeta graduada de 25 mL	1	Embudo Buchner con alargadera	1
Termómetro	1	Matraz Kitasato con manguera	1
Agitador de vidrio	1	Vaso de precipitados de 150 mL	1
Espátula	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	1

SUSTANCIAS

1-Naftol	0.25 g	Hidróxido de amonio concentrado	1.5 mL
Ácido sulfúrico concentrado	0.5 mL	Cloruro de amonio	0.5 g
Ácido nítrico concentrado	0.25 mL	Disolución al 2% de NH ₄ Cl	2.0 mL

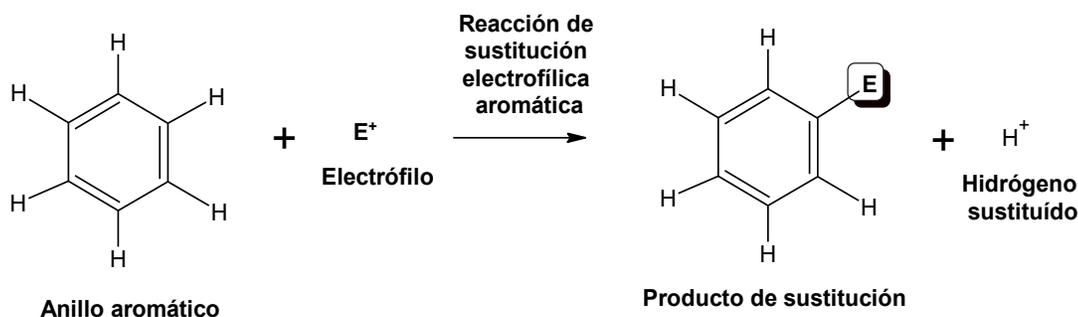
INFORMACIÓN: OBTENCIÓN DEL AMARILLO MARTIUS. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (S_EA). REACCIÓN DE SULFONACIÓN AROMÁTICA.

El Amarillo Martius es la sal de amonio del 2,4-dinitro-1-naftol, se usa como colorante antipolilla para la lana, un gramo de colorante Amarillo Martius tiñe 200 g de lana. Fue descubierto en 1868 por Karen Alexander Von Martius.

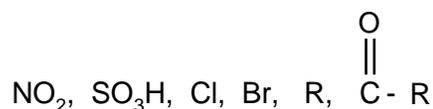
El 2,4-dinitro-1-naftol se obtiene a través de la sulfonación aromática de 1-naftol con ácido sulfúrico concentrado, y la posterior nitración "ipso" del ácido disulfónico obtenido con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico en medio acuoso; el intercambio de grupos funcionales ocurre con facilidad. La razón de introducir los grupos nitro de modo indirecto, es que el 1-naftol es extremadamente sensible a la oxidación, por lo que la nitración directa lo destruiría parcialmente.

Reacciones de sustitución electrofílica aromática (S_EA)

La reacción de sulfonación aromática ocurre a través de un mecanismo de *sustitución electrofílica aromática*, S_EA. En términos generales, la S_EA consiste en la sustitución de un hidrógeno de un compuesto aromático por una especie pobre en electrones o electrófilo, y representa la reacción más importante que sufren estos compuestos. Un anillo aromático es un sistema rico en electrones, lo cual le permite reaccionar con especies deficientes en electrones (electrófilos).



Mediante estas reacciones se pueden introducir grupos tales como:



En otras palabras, se puede nitrar, sulfonar, halogenar, alquilar y acilar respectivamente.

El mecanismo típico de la sustitución electrofílica aromática se puede visualizar en tres etapas:

- a) Formación del electrófilo.
- b) Ataque de los electrones π del anillo aromático a este electrófilo para formar un intermediario catiónico estabilizado por resonancia.
- c) Pérdida de un protón del intermediario catiónico para restablecer la aromaticidad del anillo.

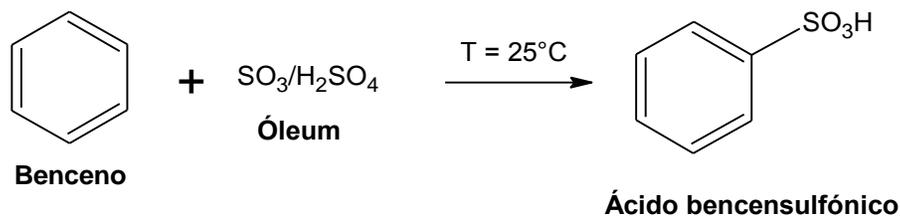
Si el anillo aromático posee un grupo **donador de electrones**, la rapidez de formación del producto de sustitución es mayor en comparación a la observada usando benceno como sustrato aromático. Por esta razón, a los grupos *electrodonadores* se les denomina **activantes** de la sustitución electrofílica aromática. El grupo hidroxilo como sustituyente en un anillo aromático, tiene un efecto activante, ya que es un grupo electrodonador y dirige la sustitución electrofílica a las posiciones orto y para.

Reacciones de sulfonación de compuestos aromáticos

En la reacción de sulfonación de compuestos aromáticos, el electrófilo es el trióxido de azufre (SO_3), una molécula neutra que se comporta como ácido de Lewis.

Los anillos aromáticos pueden sulfonarse con el reactivo óleum o con ácido sulfúrico concentrado. El óleum es una disolución de SO_3 en ácido sulfúrico; aunque es un reactivo relativamente costoso, el óleum tiene la ventaja de que lleva a cabo las sulfonaciones de compuestos aromáticos en condiciones de reacción relativamente suaves.

Ejemplo:

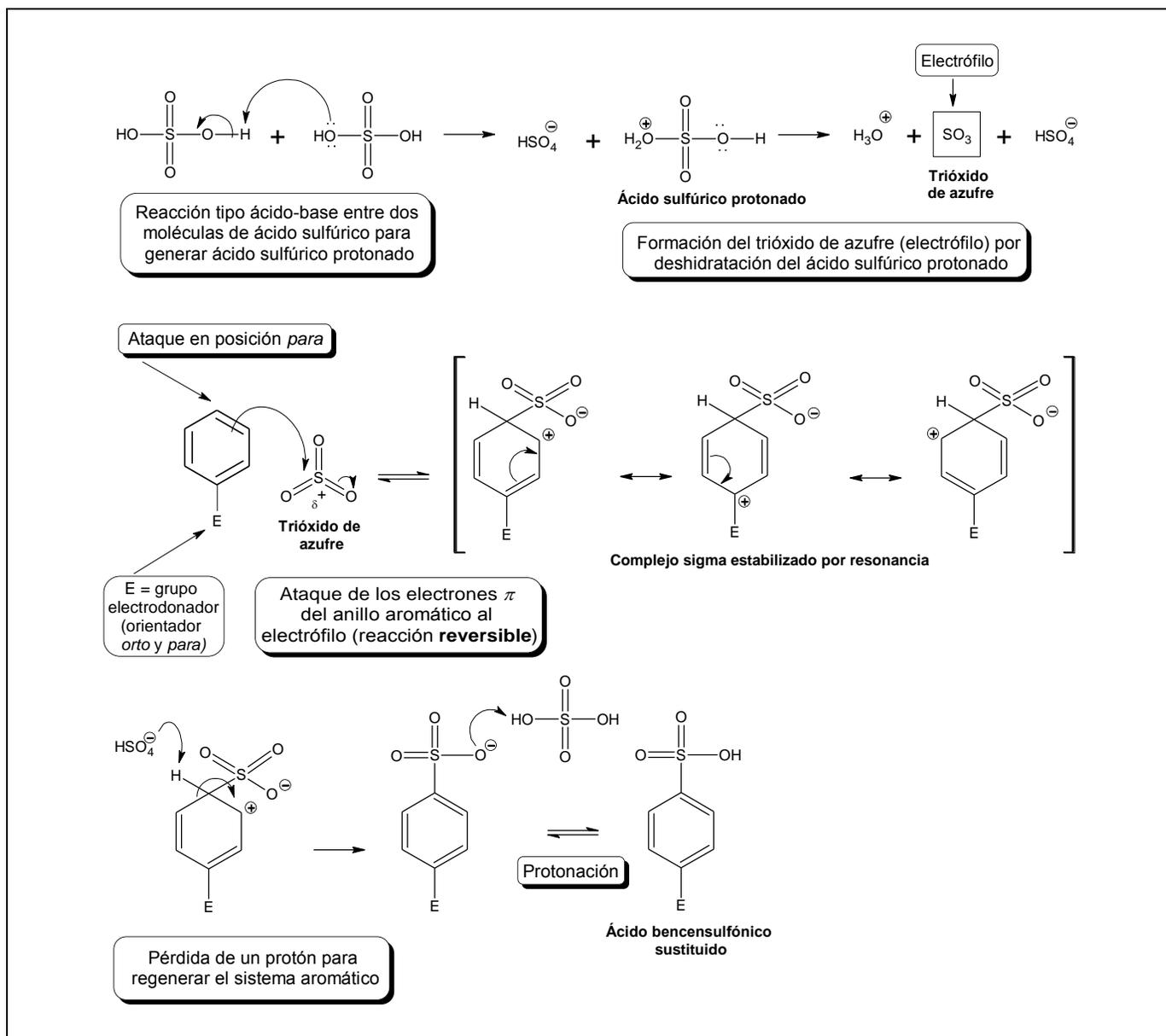


En la disolución de óleum, se genera trióxido de azufre protonado: SO_3H^+ , el cual también puede actuar como electrófilo de la sulfonación aromática.

Cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado como reactivo para la sulfonación, se requiere calentar la mezcla de reacción para generar al electrófilo (trioxido de azufre) a través de la deshidratación de ácido sulfúrico protonado. Una vez formado, el electrófilo es atacado por los electrones de la nube π del sistema aromático para formar un intermediario catiónico, el cual se estabiliza por resonancia, a este intermediario se le conoce frecuentemente como *complejo sigma*. Subsecuentemente, se lleva a cabo la desprotonación del intermediario catiónico que da lugar a la regeneración del sistema aromático.

A continuación se muestra el mecanismo de la sulfonación de un sustrato aromático activado, utilizando ácido sulfúrico concentrado.

MECANISMO DE REACCIÓN DE LA SULFONACIÓN AROMÁTICA



La reacción de sulfonación se favorece cuando se usa ácido sulfúrico concentrado, pero la desulfonación (eliminación de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$), se ve favorecida en un medio ácido acuoso diluido.

PROCEDIMIENTO (ESCALA SEMI-MICRO)

a) Obtención del ácido naftil-1-hidróxi-2,4-disulfónico

Coloque 0.25 g de 1-naftol en un matraz Erlenmeyer de 25 ml, adicione 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado y agite hasta obtener una disolución de color rojo. Caliente en baño María la mezcla de reacción con agitación constante durante 5 minutos, deje enfriar a temperatura ambiente. Agregue 1.5 mL de agua destilada y agite (*nota 1*).

b) Obtención del 2,4-dinitro-1-naftol

Enfríe la disolución anterior en baño de hielo a una temperatura de 0 a 5 °C. Adicione gota a gota y con agitación 0.25 mL de ácido nítrico concentrado, cuidando que la temperatura no sobrepase los 15 °C (reacción extremadamente exotérmica). Concluida la adición del ácido nítrico, retire la mezcla de reacción del baño de hielo; a continuación, caliente la mezcla a baño María sin dejar de agitar hasta que alcance una temperatura de alrededor de 50 °C, y manténgala a esta temperatura durante algunos minutos. Deje enfriar la mezcla a temperatura ambiente y añada 1 mL de agua, agite con una varilla de vidrio o espátula hasta obtener una pasta homogénea (*nota 2*). Filtre al vacío y lave con agua fría el sólido obtenido.

c) Formación de la sal de amonio del 2,4-dinitro-1-naftol

Transfiera el sólido a un matraz Erlenmeyer de 50 mL y añada 10 mL de agua destilada tibia, agite y adicione 2.0 mL de hidróxido de amonio concentrado. Caliente la mezcla a baño maría con agitación hasta que el sólido se disuelva lo más posible. Filtre la mezcla caliente por gravedad para eliminar subproductos sólidos; adicione al filtrado 0.5 g de cloruro de amonio, agite y enfríe en baño de hielo. Separe el precipitado obtenido (Amarillo Martius) por filtración al vacío (*nota 3*), lávelo con una disolución de cloruro de amonio al 2 % (aproximadamente con 2 mL). Determine el punto de fusión y el rendimiento del producto.

Notas:

- 1) La disolución contiene al compuesto disulfonado, no es necesario aislarlo para realizar la siguiente reacción.
- 2) El color de esta pasta puede ser amarillo o café amarillento.
- 3) El Amarillo Martius es de color naranja opaco.

ANTECEDENTES

- Reacciones de sustitución electrofílica aromática (S_EA), características y mecanismo de reacción general.
- Efecto de los sustituyentes del anillo aromático en las reacciones de sustitución electrofílica aromática (reactividad y orientación). Listado de sustituyentes activantes y desactivantes.
- Mecanismo de reacción de la obtención del ácido naftil-1-hidroxi-2,4-disulfónico.
- Colorantes orgánicos sintéticos, tipos y características estructurales de cada tipo.

CUESTIONARIO

- ¿Por qué no se nitró directamente el 1-naftol?
- ¿Por qué es necesario calentar la mezcla de 1-naftol y ácido sulfúrico concentrado?
- De haber utilizado óleum en lugar de ácido sulfúrico para realizar la sulfonación, ¿sería indispensable calentar la mezcla de reacción? Explique.
- ¿Por qué diluyó con agua la disolución del compuesto disulfonado en ácido sulfúrico antes de la adición de ácido nítrico?
- ¿Para qué adicionó el cloruro de amonio sólido a la disolución acuosa de la sal de amonio del 2,4-dinitro-1-naftol?
- ¿Qué tipo de colorante se obtuvo y para qué se usa?
- Proponga un experimento para ilustrar el uso del colorante obtenido.

BIBLIOGRAFÍA

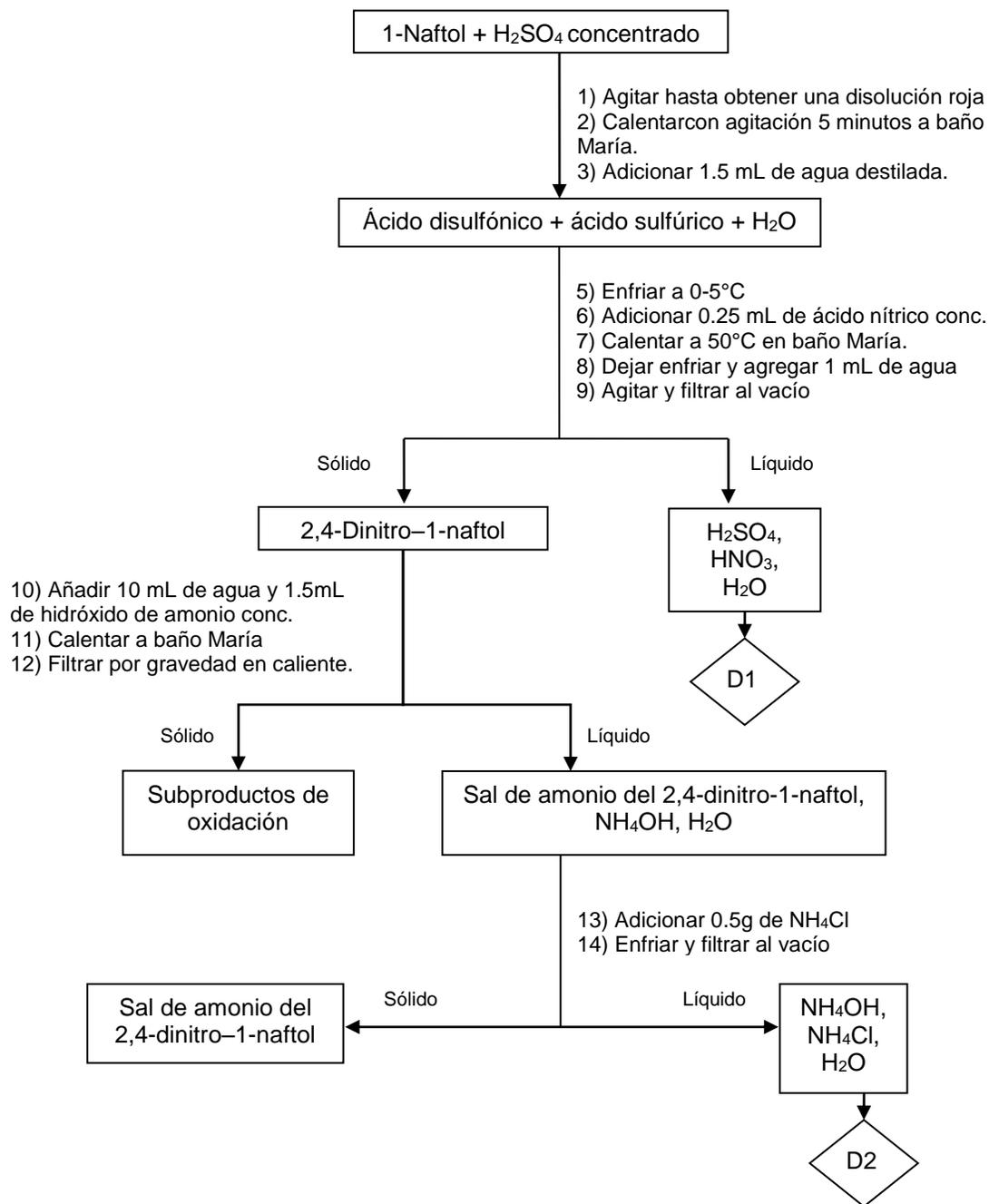
K.L. Williamson, *Macroescale and Microescale Organic Experiments*, D.C. Heath and Company, 2da. edición, Estados Unidos, 1994.

S.H. Pine, *Química Orgánica*, McGraw-Hill, 2da. edición, México, 1988.

L.G. Wade, *Química Orgánica*, Pearson Educación S.A., 5a edición, Madrid, 2004.

Colour Index Internacional: <http://www.colour-index.org/>

OBTENCIÓN DE AMARILLO MARTIUS



D1 y D2 se mezclan para neutralizarse entre sí. Determinar el pH antes de desechar.

EXPERIMENTO 2

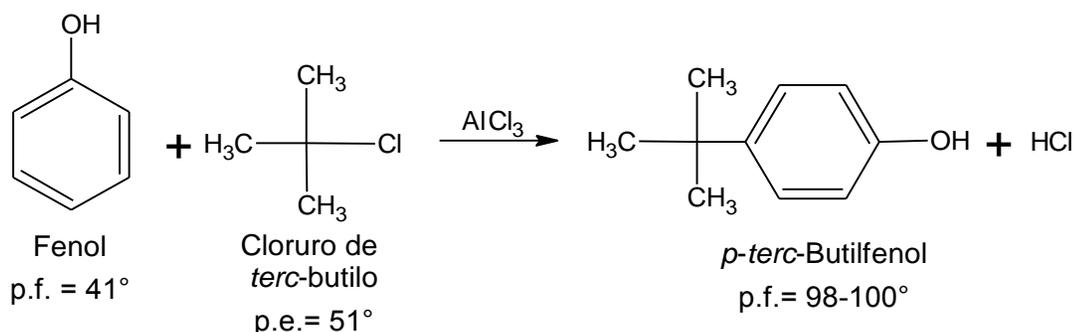
SÍNTESIS DE ARENOS POR MEDIO DE LA ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

OBTENCIÓN DE *p*-*terc*-BUTILFENOL

OBJETIVOS

- Ilustrar la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.
- Sintetizar al *p*-*terc*-butilfenol a partir de fenol y cloruro de *terc*-butilo.

REACCIÓN



MATERIAL

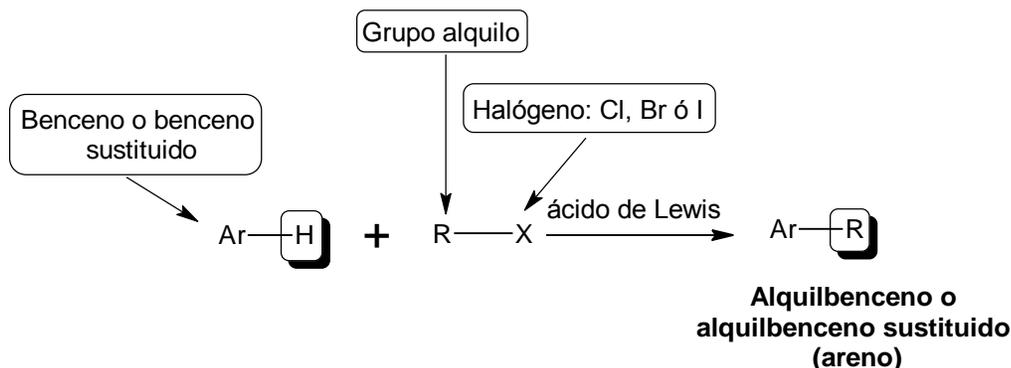
Matraz bola fondo plano de 25 mL	1	Termómetro	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1	Manguera de hule p/ conexión	1
Vidrio de reloj	1	Matraz Kitazato c/ manguera	1
Pinzas de tres dedos c/ nuez	2	Embudo Buchner c/ alargadera	1
Vaso de precipitados de 100 mL	1	Trampa de humedad	1
Agitador de vidrio	1	Pipeta graduada de 1 mL	1
Espátula	1	Embudo de vidrio	1
Tapón de corcho p/matraz de 50 mL	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2
Refrigerante c/ mangueras	1	"T" de destilación	1
Embudo de separación c/ tapón	1	Colector	1
Tubo de vidrio doblado c/tapones	1	Recipiente de peltre	1
Probeta graduada de 10 mL	1		

SUSTANCIAS

Alcohol <i>terc</i> -butílico	6.0 mL	Fenol	0.5 g
HCl concentrado	18.0 mL	Tricloruro de aluminio anhidro	0.2 g
Cloruro de calcio anhidro	2.5g	Hexano	30 mL
Disolución de carbonato de sodio al 10%		Sulfato de sodio anhidro	1.0 g
	5.0 mL	Hidróxido de sodio (lentejas)	5.0 g

INFORMACIÓN: REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DE FRIEDEL Y CRAFTS.

En 1877 en la Universidad de París, un equipo franco-americano formado por los químicos Charles Friedel y James M. Crafts, descubrió un método para unir directamente un grupo alquilo a un anillo aromático en una sola reacción, y obtener así *arenos*. Dicho método recibió el nombre de **alquilación de Friedel y Crafts**, y consiste en la reacción de benceno o ciertos bencenos sustituidos con un haluro de alquilo en presencia de un ácido de Lewis, el cual actúa como catalizador.

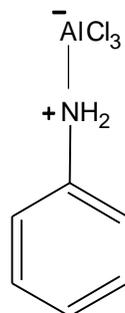


El mecanismo de esta reacción es el de una típica *sustitución electrofílica aromática*. Cuando el haluro de alquilo empleado es terciario ó secundario, el electrófilo reaccionante es un **carbocación**, generado a través de la ionización de un **complejo ácido-base** que forman inicialmente el ácido de Lewis y el haluro de alquilo. Con haluros de alquilo primarios o de metilo, el electrófilo es el complejo ácido-base de Lewis.

Entre los ácidos de Lewis más utilizados en la alquilación de Friedel-Crafts se encuentran: el tricloruro de aluminio (AlCl_3), el tricloruro de hierro (FeCl_3), el trifluoruro de boro (BF_3) y el cloruro de zinc (ZnCl_2).

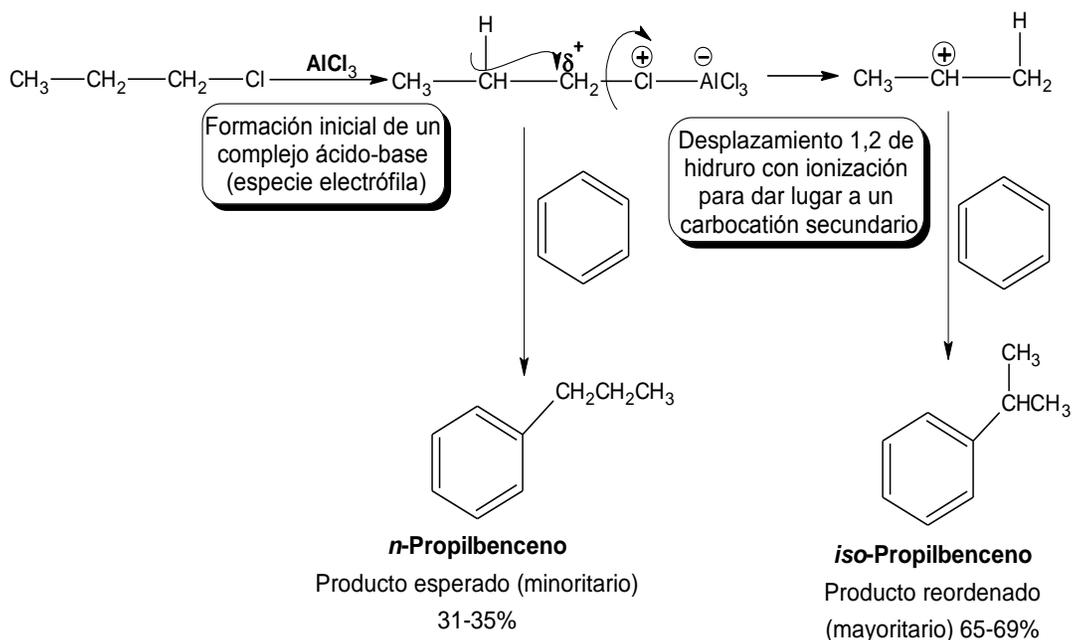
Existen varias restricciones que limitan la utilidad de esta reacción, algunas se mencionarán a continuación.

- Anillos aromáticos muy desactivados no sufren la alquilación de Friedel-Crafts, es decir, con anillos que tienen uno ó más grupos *fuertemente electroattractores* no se verifica la reacción.
- Si el anillo aromático presenta como sustituyentes grupos amina: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ o $-\text{NR}_2$, podría formarse un complejo entre el nitrógeno (fuertemente básico) y el ácido de Lewis. En tal complejo, el nitrógeno tendría una carga positiva ó parcial positiva, por lo que el anillo se desactivaría considerablemente, y en consecuencia, la reacción de Friedel-Crafts no se llevaría a cabo.



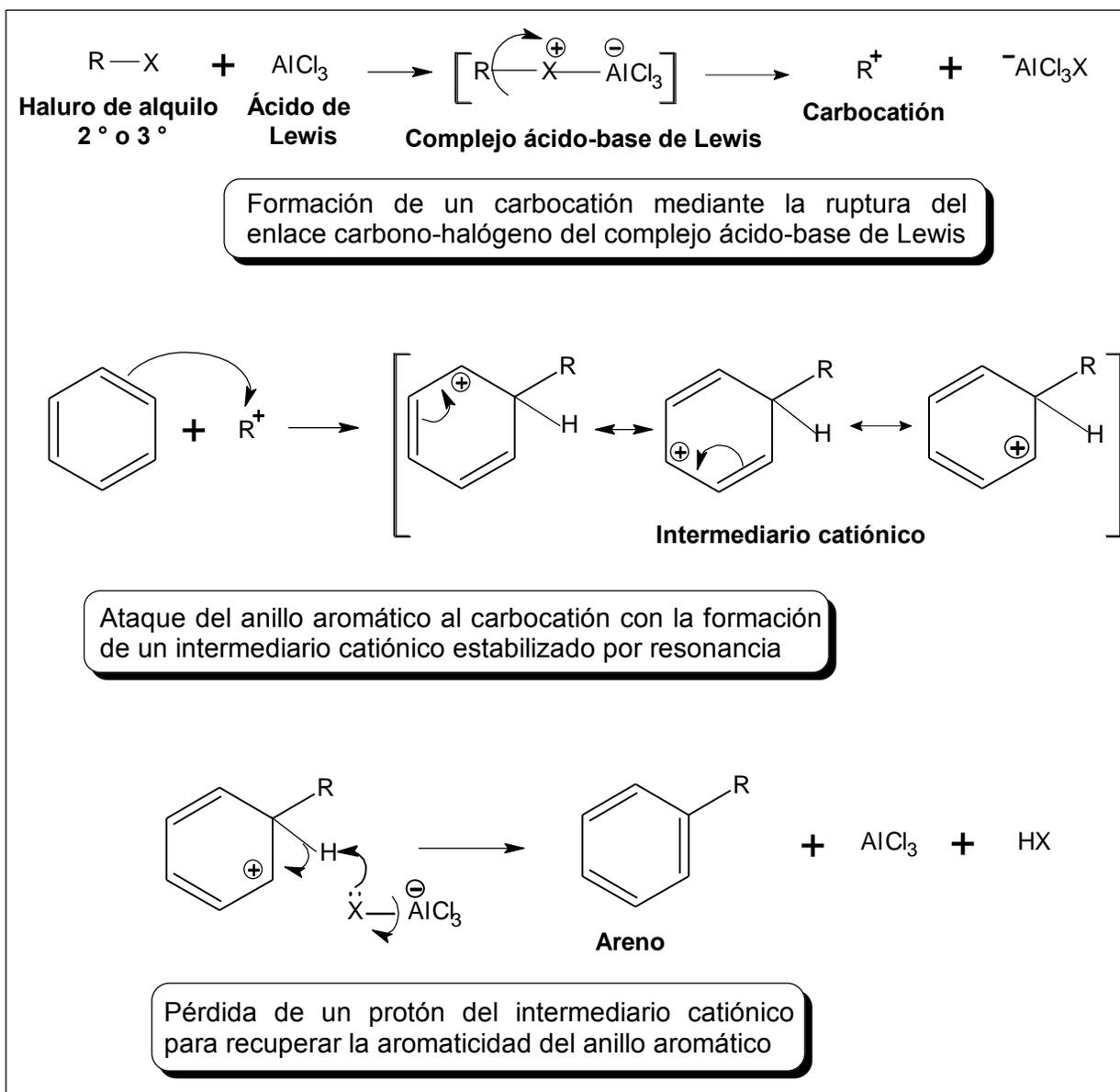
Ejemplo del complejo formado por un ácido de Lewis (AlCl_3) y un sustituyente amina

• Cuando los haluros de alquilo empleados generan carbocationes (o electrófilos análogos), propensos a sufrir **reordenamientos** mediante *desplazamientos de hidruro* o *de alquilo* para formar carbocationes más estables, se observa con frecuencia la obtención de mezclas de productos, en las que suele predominar el producto correspondiente al carbocatión más estable. Un ejemplo ilustrativo de lo anterior, lo constituye la reacción del benceno con el cloruro de *n*-propilo bajo las condiciones de Friedel-Crafts. De esta reacción se obtiene una mezcla de dos productos: el *n*-propil benceno, que es el producto esperado, y el *iso*-propilbenceno, que proviene del catión *iso*-propilo (carbocatión secundario). Este carbocatión se genera a través de un desplazamiento de hidruro, que acompaña a la ionización del enlace carbono-cloro del complejo que forma el cloruro de *n*-propilo con el AlCl_3 . El producto principal de la reacción es el *iso*-propilbenceno, lo que corresponde a la mayor estabilidad del carbocatión secundario respecto a la especie electrofílica formada inicialmente.



El mecanismo de reacción de la alquilación de Friedel-Crafts por lo general comprende tres etapas. La primera etapa consiste en la formación del electrófilo asistida por el ácido de Lewis; él electrófilo puede ser uncarbocatión si el haluro de alquilo es 3° o 2°, o un complejo ácido-base de Lewis si el haluro es 1° o de metilo. El segundo paso lo constituye el ataque del anillo aromático al electrófilo, que da lugar a un intermediario catiónico estabilizado por resonancia. Finalmente en la tercera etapa, mediante la pérdida de un protón del intermediario catiónico, se forma el areno.

MECANISMO DE ALKILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS CON HALUROS DE ALQUILO SECUNDARIOS O TERCIARIOS



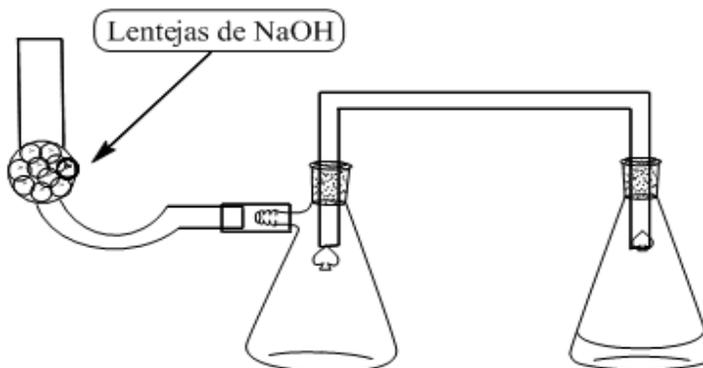
PROCEDIMIENTO

a) Obtención de cloruro de *terc*-butilo

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, mezcle cuidadosamente 6.0 mL de alcohol *terc*-butílico con 18 mL de HCl concentrado. Agregue 2.5 g de cloruro de calcio y una barra magnética, tape el matraz con un tapón de corcho y agite la mezcla de reacción vigorosamente durante 20 minutos con agitación magnética. Transfiera la mezcla a un embudo de separación, deje reposar hasta la completa separación de fases; elimine la fase inferior (HCl residual) y lave el producto (fase superior) con dos porciones de 2.5 mL c/una de disolución de carbonato de sodio al 10%. Vierta el cloruro de *terc*-butilo a un matraz Erlenmeyer y séquelo con sulfato de sodio anhidro. Decante a un matraz bola de fondo plano y adapte un sistema de destilación simple, proceda a destilar el producto; colecte la fracción que destile entre 40-43°C (cuerpo de la destilación) en una probeta seca sumergida en un baño de hielo, cuide de dejar un residuo de aproximadamente 1 mL en el matraz de destilación. Mida el volumen de cuerpo de destilación para calcular el rendimiento de reacción. Adicione sulfato de sodio anhidro al cloruro de *terc*-butilo destilado.

b) Obtención del *p-terc*-butilfenol

Monte un equipo como el que se muestra en el esquema, todo el material debe estar **completamente seco**. Se coloca algodón en la trampa de humedad para retener a las lentejas de NaOH. En el matraz Erlenmeyer de 125 mL, mezcle 0.5 g de fenol con 0.75 mL de cloruro de *terc*-butilo recién destilado y seco, **tape** y agite hasta la disolución total del fenol. Adicione a la disolución aproximadamente 0.2 g de tricloruro de aluminio anhidro (2 espátulas) **en la campana**, tape inmediatamente. Agite con cuidado; se observará un burbujeo que se debe al desprendimiento de HCl, si tal burbujeo es violento, sumerja el matraz de reacción en un baño de hielo. Conforme avance la reacción se observará la solidificación de la mezcla; una vez que esta haya solidificado por completo y ya no se observe ningún burbujeo (de 15 a 25 minutos aproximadamente), destape el matraz de reacción en la campana, introdúzcalo en un baño de hielo, adicione 6.0 mL de agua destilada y agite con una varilla de vidrio; se observará el producto como un sólido blanco ó rosado (*nota*), pulverice éste con la varilla o con la espátula. Separe el producto por filtración al vacío, lávelo con agua fría y déjelo secar durante 5 minutos aproximadamente. Transfiera el sólido a un matraz Erlenmeyer y recrystalícelo de hexano. Determine el punto de fusión del producto purificado y el rendimiento de reacción.



Esquema

Nota: Si en lugar de un sólido se observa un líquido oleoso, adicione de 20 a 25 mL de hexano, transfiera la mezcla a un embudo de separación y elimine la fase acuosa (fase inferior), vierta la fase orgánica a un matraz Erlenmeyer y séquela con sulfato de sodio anhidro, decante a otro matraz Erlenmeyer y enfríe en baño de hielo para que cristalice el producto.

ANTECEDENTES

- Reacción de alquilación de Friedel y Crafts, características, condiciones de reacción y aplicaciones.
- Limitaciones de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.
- Mecanismo de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts con los reactantes que se utilizarán en el experimento.

CUESTIONARIO

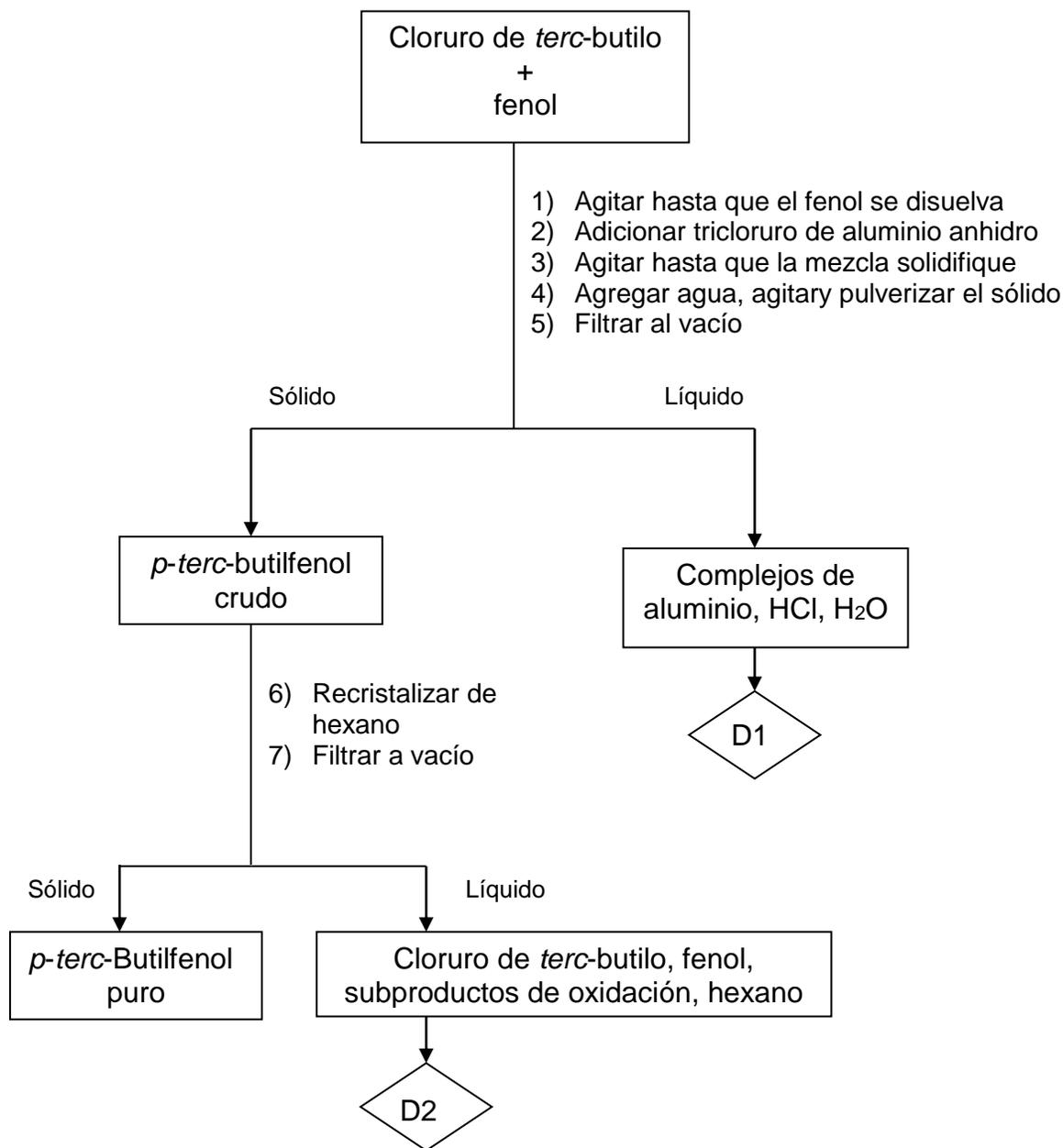
- Calcule la relación molar entre el tricloruro de aluminio y el fenol, y basándose en el mecanismo de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts, explique dicha relación.
- Calcule la relación molar entre el cloruro de *terc*-butilo y el fenol, y explíquela.
- ¿Por qué el material debía estar completamente seco? Explique utilizando reacciones.
- Explique el origen del HCl que se desprendió durante la reacción efectuada.
- Además del *p-terc*-butilfenol ¿podría obtener otros productos orgánicos? ¿Por qué?
- Si utilizara ácido benzoico en lugar de fenol ¿qué producto(s) orgánico(s) obtendría? ¿Por qué?
- ¿Podría utilizar clorobenceno en lugar de cloruro de *terc*-butilo? ¿Por qué?

BIBLIOGRAFÍA

J.A. Moore y L.D. Dalrymple, *Experimental Methods in Organic Chemistry*. W. B. Saunders, 2da. edición, Estados Unidos, 1976.

T.L. Jacobs, W.E. Trucer y G.R. Robertson, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, McMillan Publishing Company, 5ta. edición, Estados Unidos, 1974.

OBTENCIÓN DE *p-terc*-BUTILFENOL



D1: Neutralizar y desechar al drenaje con abundante agua

D2: Recuperar el disolvente y el cloruro de *terc*-butilo por destilación. Incinerar el residuo.

EXPERIMENTO 3

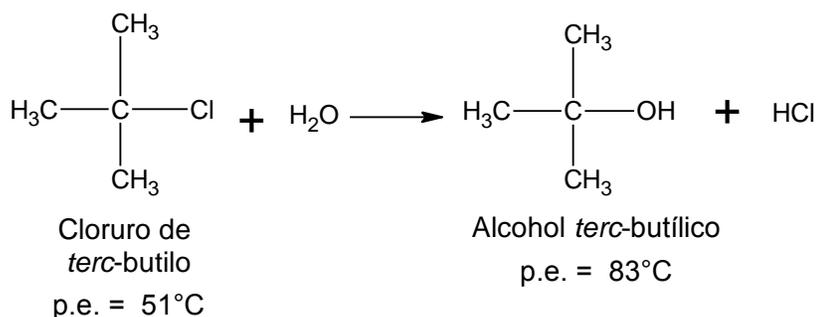
REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA UNIMOLECULAR

CINÉTICA QUÍMICA DE LA HIDRÓLISIS
DEL CLORURO DE *terc*-BUTILO

OBJETIVOS

- Determinar la cinética de la reacción de hidrólisis de un haluro de alquilo terciario, en la cual el disolvente es una mezcla agua-etanol de composición variable.
- Determinar cuál es la composición de la mezcla agua-etanol necesaria para que la rapidez de la hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo sea máxima.

REACCIÓN



MATERIAL

Embudo de separación con tapón	1	Matraz bola fondo plano	1
Termómetro	1	"T" de destilación	1
Recipiente de peltre	1	Refrigerante c/mangueras	1
Portatermómetro	1	Colector	1
Vaso de precipitados de 150 mL	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Matraz aforado de 100 mL	1	Matraz Erlenmeyer de 125 mL	5
Pipeta volumétrica de 10 mL	1	Pinzas de 3 dedos c/nuez	2
Bureta graduada de 50 mL	1	Pipeta volumétrica de 1 mL	1
Embudo de vidrio	1	Tapón de corcho p/matraz Erlemeyer	1
Espátula	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1
Parrilla c/agitación con magneto	1		1

SUSTANCIAS

Alcohol <i>terc</i> -butílico	6 mL	Disolución de carbonato de sodio al 10%	5.0 mL
HCl concentrado	18mL	Sulfato de sodio anhidro	1.0 g
Cloruro de calcio anhidro	5.0 g	Agua destilada	40 mL
Disolución de fenoltaleína	1.0 mL	Etanol 96°	70 mL
NaOH 0.05N	25 mL		

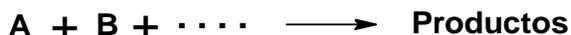
INFORMACIÓN: CINÉTICA QUÍMICA. REACCIONES DE *SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA UNIMOLECULAR (S_N1)*.

Un mecanismo de reacción es la descripción detallada, paso a paso, del proceso de conversión de reactivos a productos. La herramienta más útil y sencilla para elucidar mecanismos de reacción es la aplicación de la **cinética química**.

La cinética química estudia la rapidez con que se llevan a cabo las reacciones químicas y los factores de los cuales depende dicha rapidez, entre estos se pueden mencionar la concentración de los reactivos, la temperatura, la presión y el medio de reacción. A través de un estudio sistemático del efecto de dichos factores sobre la rapidez, se puede obtener información respecto al mecanismo de la reacción de interés. La rapidez se puede determinar midiendo el aumento de la concentración de los productos en función del tiempo, o bien, la disminución de los reactivos con el tiempo.

Uno de los objetivos de la investigación cinética de una determinada reacción, es encontrar una expresión matemática que indique la relación entre la concentración de los reactivos y la rapidez de la reacción, a esta expresión se le denomina **ecuación de rapidez** o *ley de rapidez*. Cada reacción tiene su propia ecuación de rapidez la cual debe ser determinada *experimentalmente*.

Considérese la siguiente ecuación química general:



La rapidez de reacción usualmente es proporcional a las concentraciones de los reactivos ([A], [B],...) cada una elevada a una potencia (α , β , ...), de modo que la ecuación de rapidez general se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mathbf{Rapidez = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots}$$

La constante de proporcionalidad **k** se denomina **constante de rapidez**, su valor es independiente de las concentraciones, pero depende de la temperatura, presión y medio de reacción. Los exponentes α , β , etc., se conocen como **órdenes de reacción individuales** e indican la relación de la rapidez de reacción con la concentración de cada uno de los reactivos: el exponente α es el orden de reacción con respecto a la concentración del reactante A, β es el orden de reacción con respecto al reactante B, y así sucesivamente. Los órdenes de reacción pueden ser enteros o fraccionarios, y pueden tener un valor de cero, **no** tienen ninguna relación con los coeficientes estequiométricos. La suma de los órdenes de reacción individuales se conoce como **orden total de la reacción**.

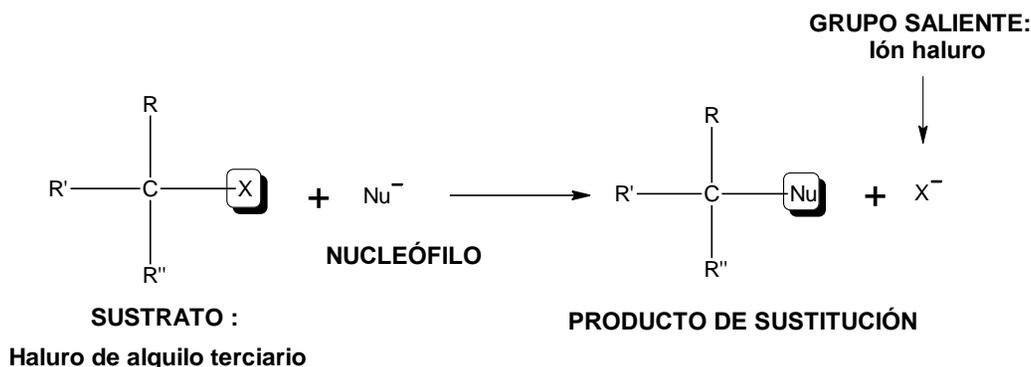
$$\mathbf{Orden\ total\ de\ reacción = \alpha + \beta + \dots}$$

El valor de los órdenes de reacción individuales y del orden de reacción total debe ser determinado *experimentalmente*.

Con la ecuación de rapidez y los resultados del estudio de la dependencia de la rapidez con los parámetros del sistema, es posible llegar a la elucidación del mecanismo de la reacción.

Reacciones de sustitución nucleofílica unimolecular (S_N1)

Las reacciones de los haluros de alquilo **terciarios** con *nucleófilos* para dar lugar a productos de sustitución, se caracterizan por tener una ecuación de rapidez de orden total de uno, es decir, de **primer orden**.



La ecuación de rapidez es:

$$\text{Rapidez} = k [\text{haluro de alquilo terciario}]$$

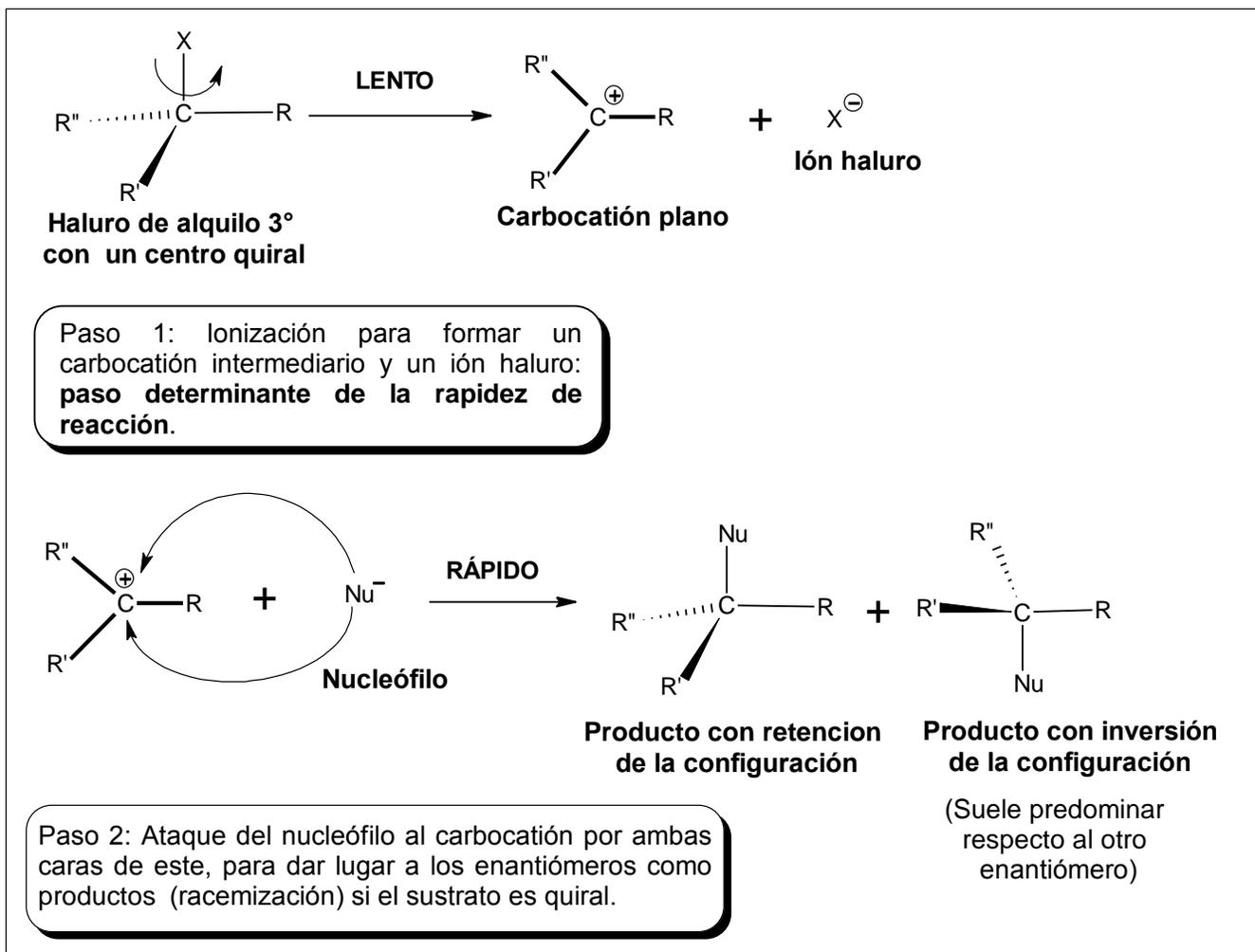
La ecuación es de primer orden respecto a la concentración del haluro de alquilo, y de orden cero respecto a la concentración del nucleófilo ([nucleófilo] elevada al exponente cero), lo cual significa que la rapidez de reacción **no** depende de la concentración del nucleófilo, sólo depende de la concentración del haluro de alquilo.

La ley de rapidez de primer orden es una evidencia de que el mecanismo de estas reacciones involucra un paso determinante de la rapidez (o paso lento) que implica sólo a **una** especie: el haluro de alquilo (el sustrato), y que el nucleófilo debe reaccionar **después** del paso determinante de la rapidez. El mecanismo de sustitución que se encuentra sustentado por la cinética descrita y por otras evidencias experimentales, se denomina **sustitución nucleofílica alifática unimolecular** : S_N1 . El término *unimolecular* significa que sólo **una** molécula experimenta una transformación en el paso determinante de la rapidez de reacción.

El mecanismo S_N1 es un proceso de dos pasos. El primer paso consiste en la ionización del haluro de alquilo para formar un **carbocatión** intermediario y un ión haluro (grupo saliente), este es el paso lento o paso determinante de la rapidez. En el segundo paso, el nucleófilo ataca al carbocatión para dar lugar al producto de sustitución. Como el nucleófilo no participa en el paso lento, la rapidez de la reacción es independiente de la fuerza y de la concentración del nucleófilo.

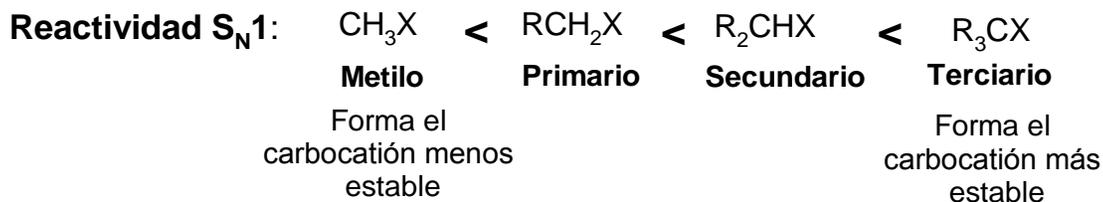
Las reacciones S_N1 **no** son estereoespecíficas. Si el carbono central del haluro de alquilo es quiral (unido a cuatro sustituyentes diferentes), al ionizarse formará un carbocatión plano y aquiral, el cual podrá ser atacado por el nucleófilo por cualquiera de sus caras, dando lugar a una **mezcla de enantiómeros** constituida por el producto que presenta retención de la configuración y el producto que presenta inversión de la configuración; a tal proceso se le conoce como **racemización**. En la mezcla de enantiómeros obtenida, generalmente predomina el producto que presenta inversión de la configuración. En el siguiente esquema se muestra el mecanismo de una reacción de sustitución nucleofílica unimolecular en la que el sustrato es un haluro de alquilo terciario quiral.

MECANISMO DE REACCIÓN S_N1



Ya que en el paso determinante de la rapidez de reacción del mecanismo S_N1 se forma un carbocatión, la rapidez depende de la estabilidad de éste. Los grupos alquilo unidos directamente al carbono con carga positiva estabilizan al carbocatión, por lo que el orden de estabilidad creciente de los carbocationes es: **metilo < primario < secundario < terciario**. El orden de reactividad de los haluros de alquilo (y en general de los sustratos) en las reacciones S_N1 es el mismo que el orden de estabilidad de los carbocationes intermediarios: cuanto más

estable es el carbocatión, más rápido se forma y por lo tanto es más reactivo el haluro de alquilo que lo genera.



Dado que el paso determinante de la rapidez implica la formación de dos iones, las reacciones S_N1 se ven favorecidas por disolventes de elevada polaridad que estabilizan a los iones intermediarios mediante **solvatación**. Los disolventes polares próticos como el agua y los alcoholes son muy efectivos en la solvatación de los iones.

PROCEDIMIENTO

a) Obtención de cloruro de *terc*-butilo

Coloque en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, 6 mL de alcohol *terc*-butílico y 18 mL de HCl concentrado, tape con un tapón de corcho y agite, agregue 2.5 g de cloruro de calcio, vuelva a tapar y mezcle con agitación magnética vigorosa durante 20 minutos. Transfiera la mezcla a un embudo de separación y déjela reposar hasta la completa separación de las fases; elimine la fase inferior (fase correspondiente al HCl residual). Lave dos veces el cloruro de *terc*-butilo (fase superior) con 2.5 mL de carbonato de sodio al 10%. Transfíralo a un matraz Erlenmeyer y séquelo con sulfato de sodio anhidro. Purifique el producto por destilación simple, colecte la fracción que destile entre 40 – 43°C (cuerpo de la destilación) en una probeta introducida en un baño de hielo; cuide de dejar un residuo de aproximadamente 1 mL en el matraz de destilación. Mida el volumen de cloruro de *terc*-butilo destilado y calcule el rendimiento de reacción.

b) Hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo

La hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo se llevará a cabo usando mezclas de agua-etanol (agua destilada y etanol de 96°) de diferente composición, de acuerdo al siguiente cuadro:

% Agua v/v	% Etanol v/v
20	80
40	60
50	50
60	40
80	20

c) Determinación de la constante de rapidez de la hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo

Coloque 1 mL de cloruro de *terc*-butilo recién destilado y seco con pipeta volumétrica en un matraz aforado de 100 mL, afore con la mezcla agua-etanol asignada, tape, agite y empiece a contar el tiempo de reacción. Tome alícuotas de 10 mL con pipeta volumétrica y cada 2 minutos titúlelas con NaOH 0.05 N, usando fenolftaleína como indicador. Cuando la disolución vire a rosa y se mantenga 30 segundos aproximadamente, la titulación habrá terminado. Realice un total de 8 a 10 titulaciones y anote los resultados en el cuadro siguiente.

Tiempo de reacción <i>t</i> (segundos)	Volumen de NaOH(mL)	<i>x</i> = concentración de los productos de la hidrólisis	<i>a-x</i>	$\frac{a}{a-x}$	$\log \frac{a}{a-x}$
120					
240					
360					
480					
600					
720					
840					
960					
1080					
1200					

Donde:

a = concentración inicial de cloruro de *terc*-butilo (sustrato) en moles/litro:

$$\frac{1 \text{ mL (volumen de sustrato)} \times 0.85 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \text{ (densidad del sustrato)}}{92 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ (peso molecular del sustrato)} \times 0.1 \text{ L}} = 0.092 \text{ mol/L}$$

x = concentración en mol/L de los productos de la hidrólisis en el tiempo **t**. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$x = \frac{\text{mL disolución de NaOH} \times 0.05 \text{ N (concentración de disolución de NaOH)}}{10 \text{ mL (volumen de la alícuota)}}$$

Calcule el valor de la constante de rapidez **k** por método gráfico, utilizando la ecuación integrada de la ecuación de rapidez de una reacción de primer orden.

Ecuación integrada:

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.3} t$$

Para tal propósito, construya la gráfica de **log a/a-x** vs **t** (en segundos), calcule el valor de la pendiente **m** de la línea recta obtenida, y determine el valor de **k**.

$$k = 2.3 \times m$$

Con los datos experimentales de todo el grupo, grafique **k** vs la composición de las mezclas agua-etanol. Formule conclusiones en base al comportamiento de dicha gráfica, y a la información bibliográfica respecto al **efecto del disolvente** en las reacciones S_N1 y respecto a la **solubilidad** de los haluros de alquilo.

ANTECEDENTES

- Cinética Química, definición e importancia.
- Ecuación de rapidez o ley de rapidez general, órdenes de reacción individuales, orden de reacción total y constante de rapidez.
- Efecto de la temperatura en la rapidez de una reacción (ecuación de Arrhenius).
- Ecuaciones diferenciales para las cinéticas de reacción de 1er y 2do orden total.
- Reacciones de sustitución nucleofílica unimolecular (S_N1), características, mecanismo, cinética, reactividad relativa de los sustratos, estereoquímica y efecto del disolvente.
- Mecanismos de reacción de la obtención del cloruro de *terc*-butilo a partir de alcohol *terc*-butílico, y de la hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo.

CUESTIONARIO

- ¿De qué variables depende la rapidez de una reacción?
- En el estudio cinético realizado, ¿qué parámetros se mantuvieron constantes y cuales se modificaron? ¿Cuál era el propósito de lo anterior?
- ¿Qué cálculos realizó para preparar la mezcla agua-etanol asignada?
- ¿Por qué la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y no a una temperatura elevada?
- ¿Cómo detectó que la reacción de hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo se estaba llevando a cabo?
- ¿Cómo sería la rapidez de la reacción si se utilizara como disolvente sólo agua?, ¿cómo sería si se utilizara sólo etanol técnico? Explique.
- Con base en los resultados experimentales de todo el grupo ¿cómo varió la rapidez de la reacción de hidrólisis al ir incrementándose el porcentaje de agua de las mezclas agua-etanol? ¿Con qué composición agua-etanol la rapidez de la reacción fue más alta?
- Explique estos resultados basándose en la competencia entre el efecto del disolvente en las reacciones S_N1 y la solubilidad en agua de los haluros de alquilo.

BIBLIOGRAFÍA

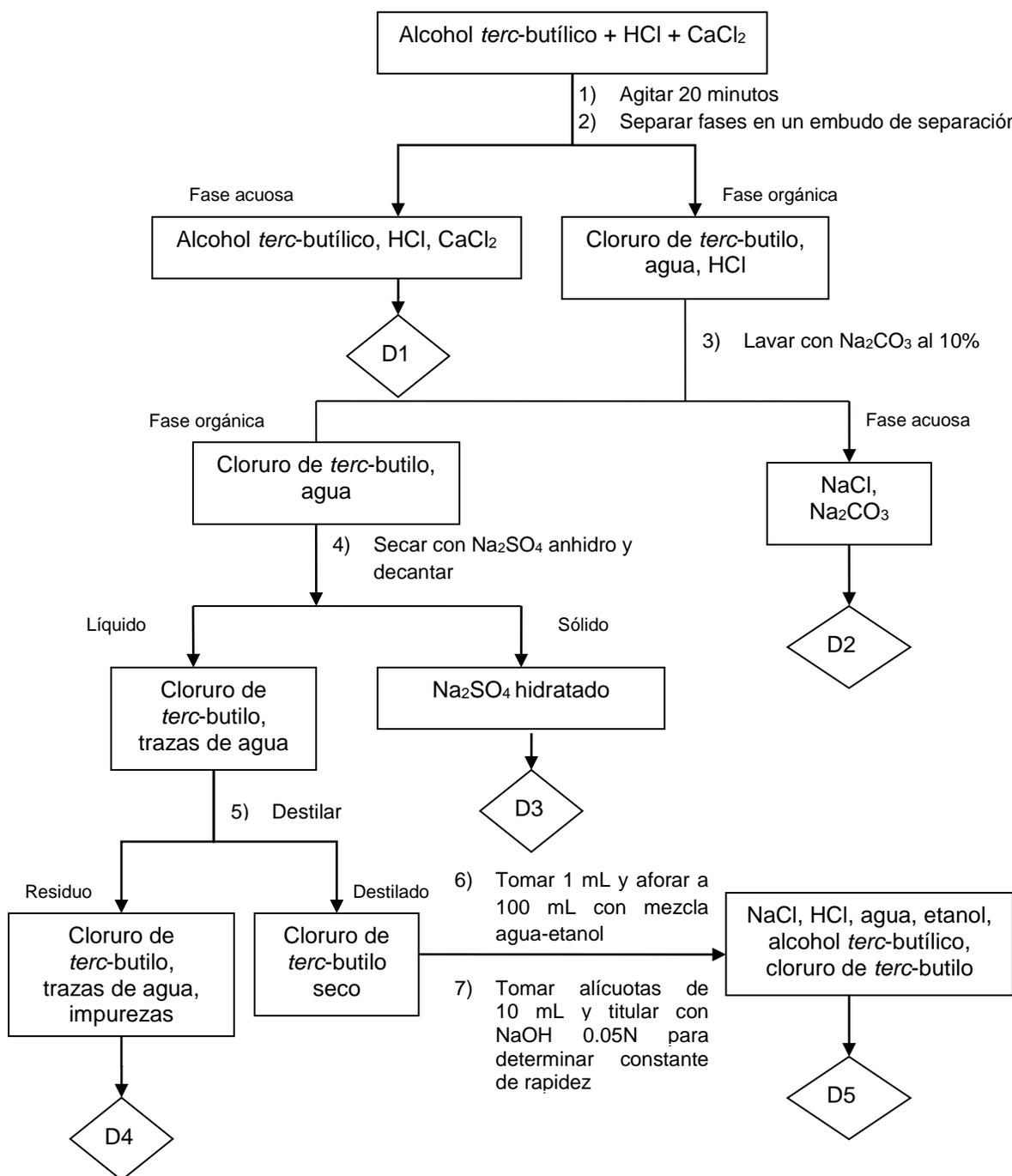
K.J. Laidler, *Cinética de Reacciones*, Vol. 1, Alhambra, 2da. edición, España, 1972.

R.T. Morrison y R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, 6ta. edición, Estados Unidos, 1992.

L.G. Wade, *Química Orgánica*, Pearson Educación S.A., 5a edición, Madrid, 2004.

J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 3ra. edición, Estados Unidos, 1992.

OBTENCIÓN E HIDRÓLISIS DE CLORURO DE *tert*-BUTILO



D1: Neutralizar, destilar el alcohol *tert*-butílico y desechar el residuo por el drenaje

D2: Neutralizar y desechar por el drenaje.

D3: Secar y mandar a incineración.

D4: Destilar el cloruro de *tert*-butilo y mandar a incineración el residuo.

D5: Neutralizar; recuperar el cloruro de *tert*-butilo, el etanol y el alcohol *tert*-butílico por destilación, desechar el residuo por el drenaje.

EXPERIMENTO 4

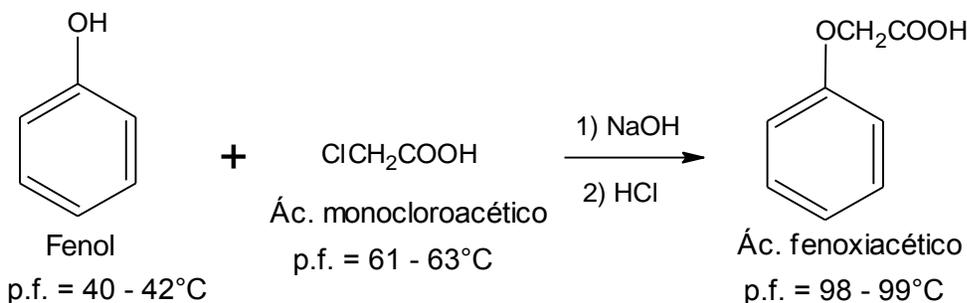
OBTENCIÓN DE ÉTERES POR MEDIO DE LA
SÍNTESIS DE WILLIAMSON

OBTENCIÓN DE ÁCIDO FENOXIACÉTICO

OBJETIVOS

- Preparar un éter mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular.
- Distinguir las propiedades ácido-base de fenoles y ácidos carboxílicos.
- Observar el cambio que ocurre en el rendimiento del éter al variar la concentración de uno de los reactivos y el tiempo de calentamiento.

REACCIÓN



MATERIAL

Recipiente de peltre	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2
Matraz bola fondo plano de 25 mL	1	Vaso de precipitados de 100 mL	1
Agitador de vidrio	1	Embudo Buchner con alargadera	1
Probeta graduada de 25 mL	1	Matraz Kitasato con manguera	1
Pinzas de 3 dedos c/nuez	1	Embudo de separación con tapón	1
Vidrio de reloj	1	Espátula	1
Pipeta graduada de 5 mL	1	Refrigerante con mangueras	1
Parilla con agitación magnética	1	Tapón de corcho para matraz bola	1
Barra de agitación magnética	1	Embudo de vidrio	1

SUSTANCIAS

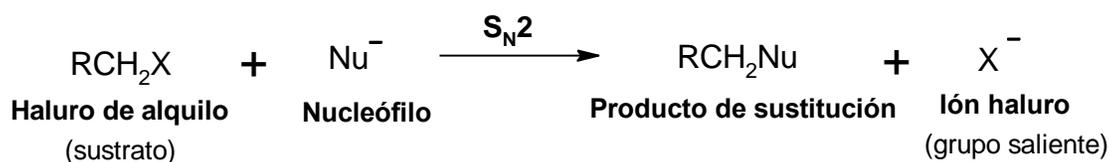
Fenol	0.5 g	HCl concentrado	3mL
Ácido monocloroacético	0.5 g	Éter etílico	10 mL
Disolución de NaOH al 33 %	3.0 mL	Disolución de carbonato de sodio al 15%	8mL

INFORMACIÓN: REACCIONES DE *SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA BIMOLECULAR*(S_N2).
 SÍNTESIS DE ÉTERES DE WILLIAMSON

Uno de los métodos más eficaces para preparar **éteres** es la **síntesis de Williamson**, que consiste en la reacción entre un haluro de alquilo y un ión alcóxido (RO^-) ó un ión fenóxido (ArO^-). Esta reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de *sustitución nucleofílica bimolecular*, S_N2 .

Reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2)

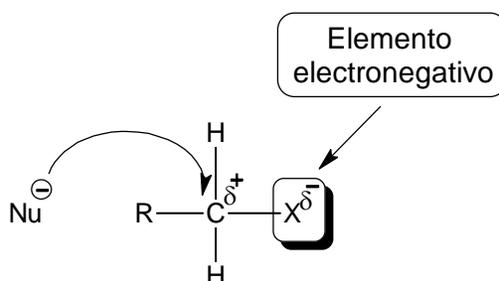
Las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular entre un haluro de alquilo (sustrato) y un nucleófilo, normalmente tienen una ecuación de rapidez de **segundo orden** total; de primer orden respecto a la concentración del sustrato y de primer orden respecto a la concentración del nucleófilo, lo cual significa que la rapidez de este tipo de reacciones depende de la concentración de *ambos* reactantes.



$$\text{Rapidez} = k [RCH_2X] [Nu^-]$$

Esta cinética sustenta un mecanismo de reacción en el cual se lleva a cabo una interacción entre una molécula de sustrato y una molécula de nucleófilo en **un** sólo paso, que determina la rapidez de reacción. El término bimolecular se refiere a que en el paso determinante de la rapidez (el único paso de este mecanismo), están implicadas **dos** moléculas que colisionan.

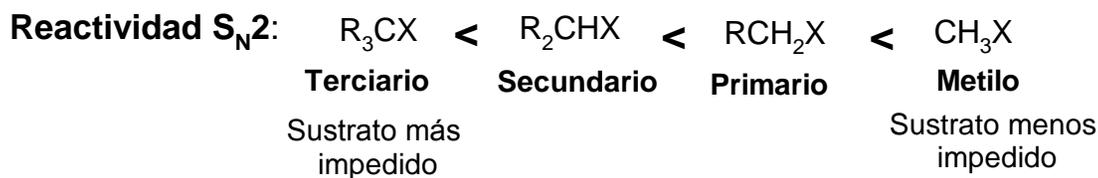
En el haluro de alquilo, el átomo de carbono al cual se encuentra unido el halógeno es **electrofílico**, debido a que la densidad electrónica del enlace C-X es atraída por el elemento electronegativo, dejando al carbono con una carga parcial positiva que lo hace propenso a ser atacado por un nucleófilo, el cual forma un nuevo enlace covalente con él desplazando a un ión haluro (grupo saliente).



Como se mencionó anteriormente, el mecanismo tipo S_N2 es un proceso de un sólo paso sin intermediarios; el enlace entre el nucleófilo y el carbono electrofílico comienza a

formarse a la vez que el enlace entre el carbono y el grupo saliente empieza a romperse. En el estado de transición correspondiente, el enlace del carbono con el nucleófilo está parcialmente formado, y el enlace con el grupo saliente está parcialmente roto.

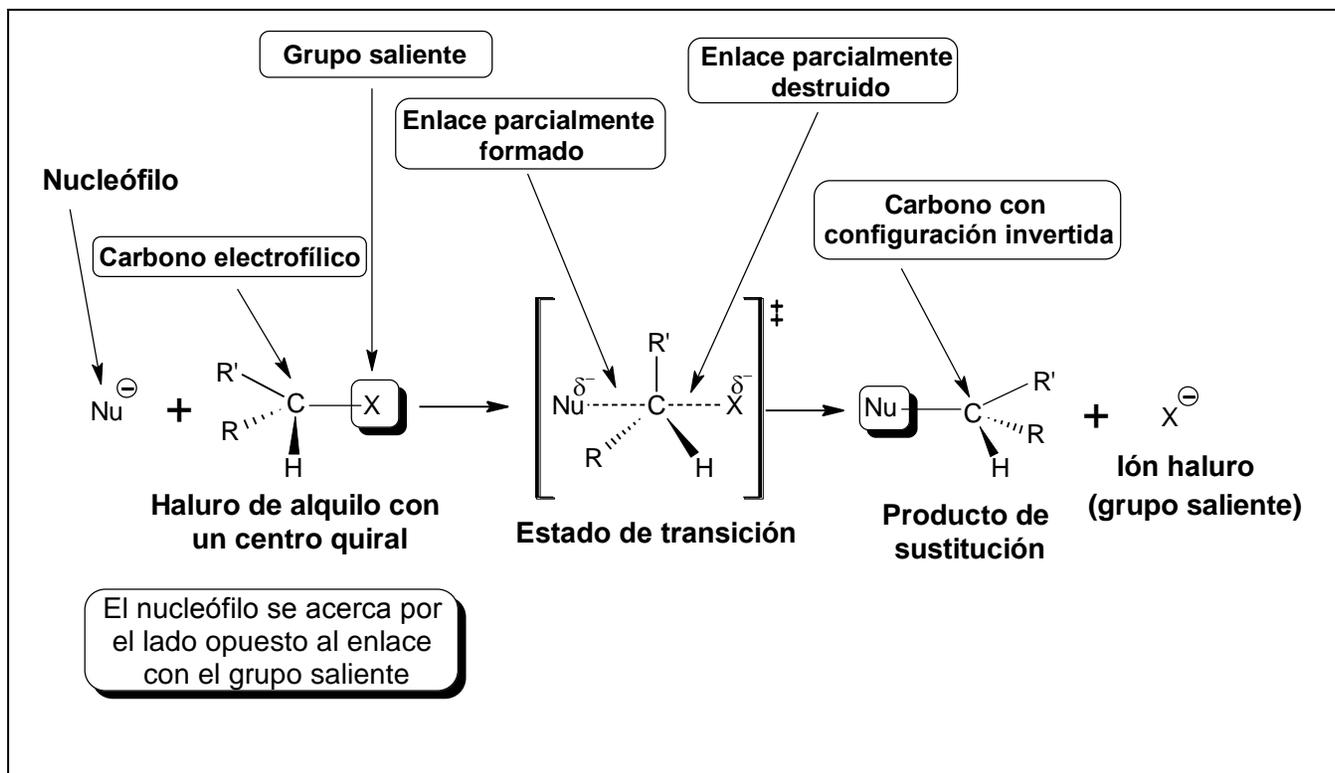
En este mecanismo, el nucleófilo ataca al carbono electrofílico por el lado posterior respecto al enlace con el grupo saliente, lo que trae como consecuencia que este tipo de reacción sea muy sensible al impedimento estérico; si al átomo de carbono están unidos grupos voluminosos, al nucleófilo se le dificulta acercarse y atacarlo. Es por esta razón que entre mayor número de grupos alquilo se encuentren enlazados al carbono electrofílico, la rapidez de las reacciones S_N2 es menor, y por lo tanto, la reactividad de los haluros de alquilo aumenta conforme disminuye el número de grupos alquilo.



Las reacciones S_N2 son estereoespecíficas: si el carbono electrofílico es quiral (asimétrico), el ataque nucleofílico por la parte posterior al grupo saliente da lugar a un producto donde el carbono tiene una configuración opuesta a la que tenía originalmente en el sustrato, a este resultado se le conoce como ***inversión completa de la configuración***.

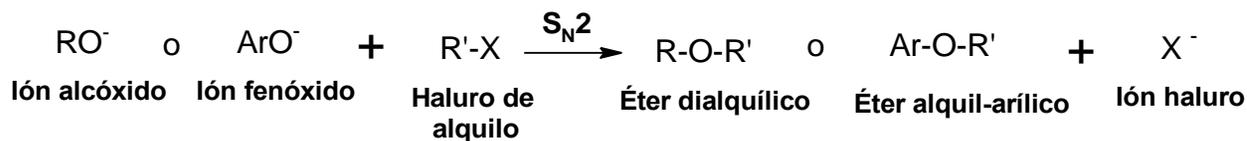
En el esquema siguiente se muestra el desplazamiento nucleofílico sobre un haluro de alquilo quiral mediante un mecanismo S_N2 , incluyendo al estado de transición.

MECANISMO DE REACCIÓN S_N2



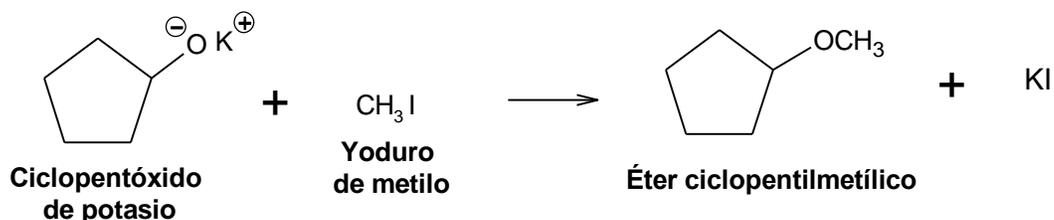
Síntesis de Williamson

Como se mencionó con anterioridad, la síntesis de éteres de Williamson consiste en un desplazamiento tipo S_N2 de un ión haluro por un ión alcóxido o fenóxido, que actúa como el nucleófilo de la reacción.



Este método de síntesis es mucho más eficiente cuando los sustratos son haluros de metilo y haluros de alquilo primarios. Aunque se descubrió en 1850, la síntesis de Williamson sigue siendo el mejor método para obtener éteres simétricos y asimétricos.

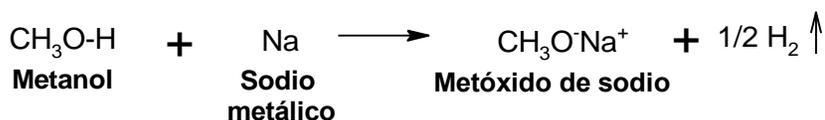
Ejemplo:



Los alcóxidos y los fenóxidos se preparan mediante la extracción del protón del grupo hidroxilo de alcoholes y fenoles respectivamente.

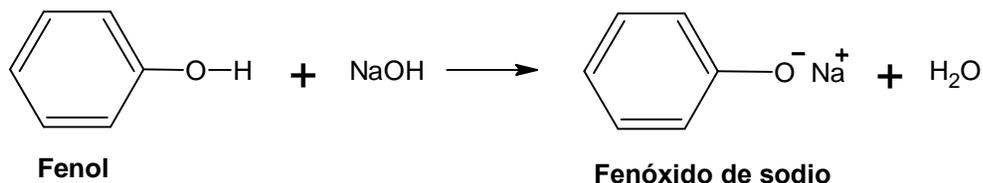
Los alcoholes alifáticos ($R\text{-OH}$) son ácidos muy débiles, el NaOH y el KOH no son bases lo suficientemente fuertes para remover el protón del hidroxilo de los alcoholes. Los alcóxidos generalmente se obtienen a través de la reacción de alcoholes con sodio o potasio metálico; ésta es una reacción de oxidación-reducción que genera alcóxido de sodio o de potasio, e hidrógeno gaseoso. Se logra el mismo resultado con el uso de hidruro de sodio (NaH) o hidruro de potasio (KH).

Ejemplo:



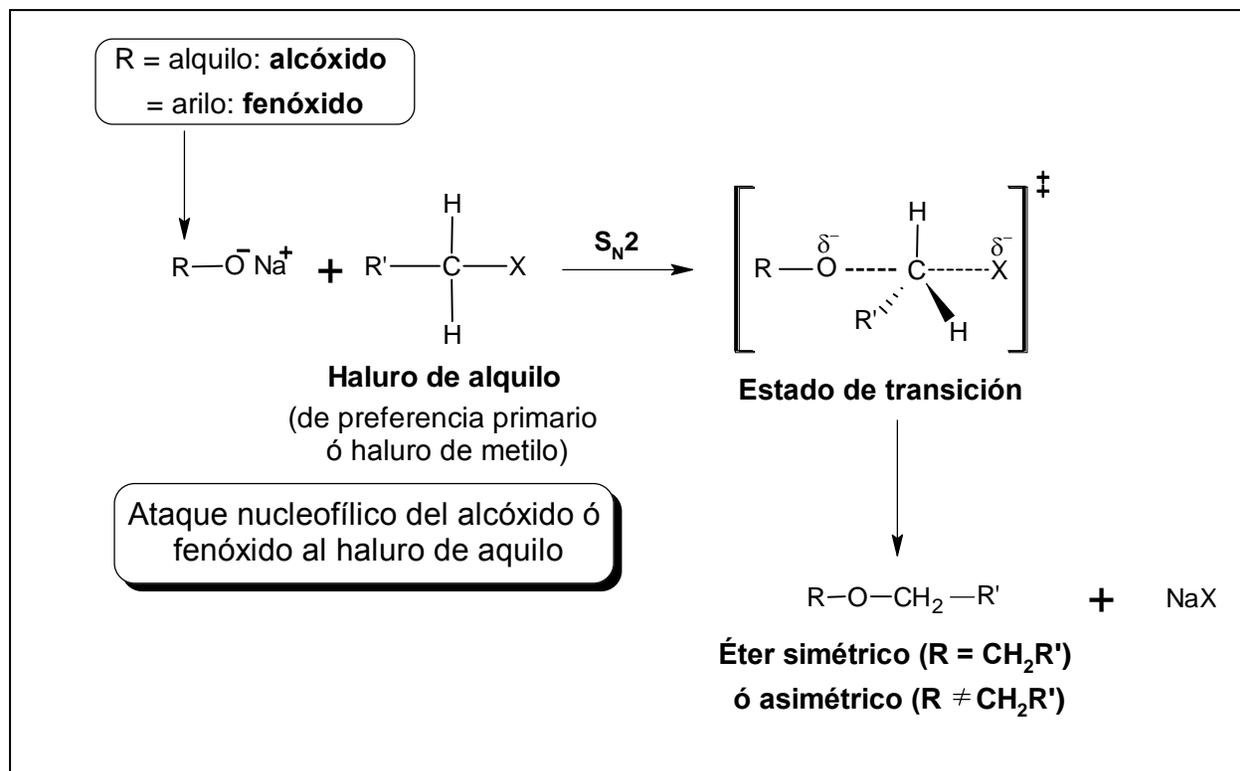
Los fenoles (Ar-OH) son considerablemente más ácidos que los alcoholes alifáticos, por lo que los fenóxidos correspondientes pueden ser preparados fácilmente a través de la reacción de los fenoles con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en solución acuosa.

Ejemplo:



La síntesis de Williamson presenta todas las características normales de las reacciones tipo S_N2. Se prefieren como sustratos los haluros de alquilo primarios y los haluros de metilo, porque con sustratos más impedidos, la disminución en la rapidez de la sustitución nucleofílica, favorece la competencia de reacciones de **eliminación** para dar lugar a alquenos como productos. Esto se debe a que los alcóxidos y fenóxidos además de comportarse como nucleófilos, también pueden comportarse como bases fuertes y abstraer un protón del haluro de alquilo, lo que lleva a la formación de los productos de eliminación. Con haluros de alquilo secundarios, se obtiene frecuentemente una mayor proporción de productos de eliminación (alquenos) que de sustitución (éteres), y con haluros terciarios se observan sólo productos de eliminación. Por esta razón, si se pretende obtener un éter dialquílico asimétrico mediante síntesis de Williamson, se debe partir del alcóxido más impedido y el haluro de alquilo menos impedido estéricamente, y no a la inversa.

MECANISMO DE REACCIÓN DE LA SÍNTESIS DE WILLIAMSON



PROCEDIMIENTO

Con el fin de observar el efecto de la cantidad de hidróxido de sodio y del tiempo (t) de calentamiento sobre el rendimiento de la reacción, la obtención de ácido fenoxiacético se llevará a cabo a diferentes condiciones de reacción de acuerdo con el siguiente cuadro:

t de calentamiento (minutos)			
Disol. NaOH al 33% m/v (mL)	10	15	20
Cantidad estequiométrica			
1.0			
1.5			
2.0			
2.5			

En un matraz bola de fondo plano, mezcle 0.5 g de fenol (*nota 1*) con la cantidad asignada de disolución de NaOH al 33% m/v; introduzca un magneto, tape el matraz con un tapón de corcho y agite vigorosamente con agitación magnética durante 1 minuto. Remueva el tapón de corcho, agregue 0.5 g de ácido monocloroacético, adapte un refrigerante en posición de reflujo (*nota 2*), y caliente a reflujo con agitación magnética durante el tiempo asignado (*nota 3*). Deje enfriar la mezcla de reacción, adicione 5 mL de agua destilada y agite, acidule con HCl concentrado hasta pH = 1 (*nota 4*). Vierta la mezcla en un embudo de separación y lleve a cabo el aislamiento del producto mediante el siguiente proceso:

- Realice una extracción múltiple con éter etílico, usando dos porciones de 5 mL cada una; junte los extractos orgánicos en el embudo de separación.
- Lave la fase orgánica dos veces, usando 5 mL de agua en cada lavado.
- Extraiga la fracción orgánica con disolución de Na₂CO₃ al 15%, usando dos porciones de 4.0 mL cada una; colecte los extractos acuosos en un matraz Erlenmeyer limpio.
- Enfríe la fase acuosa con un baño de hielo, acidúlela con HCl concentrado hasta un pH de 1 (*nota 3*), manténgala en el baño de hielo unos minutos para promover la precipitación completa del producto. Separe el sólido por filtración al vacío, lávelo con agua destilada y déjelo secar.

Determine punto de fusión y rendimiento del producto seco. Registre sus resultados en el cuadro. Con los datos de todo el grupo, grafique el % de rendimiento vs la cantidad de NaOH, y el % de rendimiento vs el tiempo de reacción. Determine la cantidad de NaOH y el tiempo de reacción necesarios para obtener el máximo rendimiento de ácido fenoxiacético.

Notas:

- PRECAUCIÓN, el fenol es muy irritante.
- No olvide untar un poco de grasa en la junta del refrigerante
- Si durante el calentamiento la mezcla de reacción se hace pastosa, adicione de 1 a 2 mL de agua destilada.
- La adición del HCl debe ser gota a gota y realizarse en la campana.

ANTECEDENTES

- Reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2), características, mecanismo, cinética, reactividad relativa de los sustratos y estereoquímica.
- Métodos de obtención de éteres.
- Síntesis de Williamson, características y condiciones de reacción.
- Acidez relativa de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos.

CUESTIONARIO

- En la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular realizada, ¿cuál es la especie que actúa como nucleófilo? ¿Cómo se formó? Escriba la ecuación de la reacción de obtención del nucleófilo.
- Desarrolle el cálculo para determinar la cantidad teórica de hidróxido de sodio al 33% m/v que se requiere, para que la reacción de obtención de ácido fenoxiacético se lleve a cabo cuantitativamente.
- ¿Qué sucede si se utiliza una cantidad de hidróxido de sodio menor que la cantidad anteriormente calculada?
- Realice un diagrama de flujo del proceso de aislamiento del ácido fenoxiacético a partir de la mezcla de reacción.
- En el proceso de aislamiento del ácido fenoxiacético, se llevó a cabo una extracción ácido-base utilizando Na_2CO_3 al 15% como disolvente activo, ¿qué pasaría si en lugar de este disolvente se utilizara una disolución diluida de NaOH?
- Con base en los resultados experimentales de todo el grupo, indique cuáles son las condiciones de reacción necesarias para obtener el rendimiento más alto de ácido fenoxiacético. Explique estos resultados.

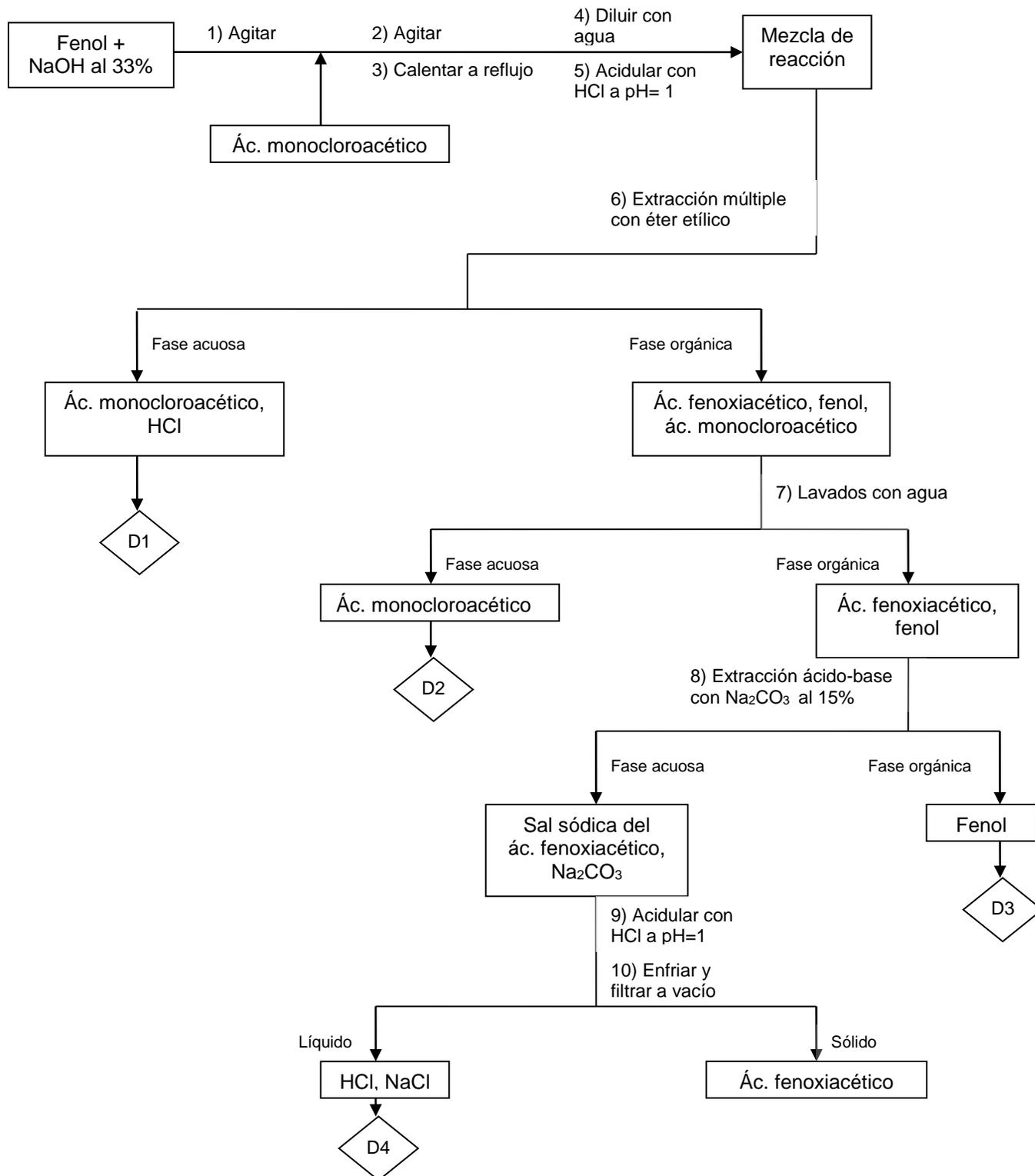
BIBLIOGRAFÍA

R.T. Morrison y R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, 6ta. edición, Estados Unidos, 1992.

L.G. Wade, *Química Orgánica*, Pearson Educación S.A., 5a edición, Madrid, 2004.

J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 3ra. edición, Estados Unidos, 1992.

OBTENCIÓN DEL ÁCIDO FENOXIACÉTICO



D1, D2, D4: Neutralizar y desechar por el drenaje con abundante agua

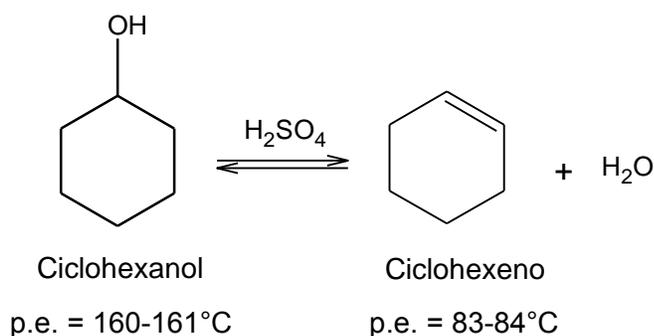
D3: Separar los sólidos por filtración, recuperar el disolvente por destilación. El residuo de la destilación se envía a incineración.

EXPERIMENTO 5
REACCIONES DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES
OBTENCIÓN DE CICLOHEXENO

OBJETIVOS

- a) Preparar un alqueno mediante la deshidratación catalítica de un alcohol.
- b) Comprender la influencia de los factores experimentales sobre una reacción reversible.

REACCIÓN



MATERIAL

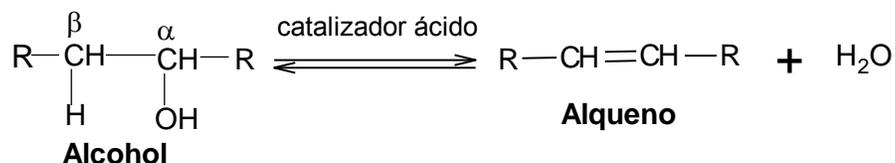
Matraz bola fondo plano de 25 mL	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Matraz bola fondo redondo 25 mL	1	Pipeta graduada de 5.0 mL	1
"T" de destilación	1	Pipeta graduada de 1.0 ml	2
Refrigerante con mangueras	1	Tapón monohoradado	1
Embudo de separación con tapón	1	Termómetro	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Portatermómetro	1
Matraz Kitazato	1	Agitador de vidrio	1
"T" de vacío	1	Pinzas de tres dedos con nuez	3
Vaso de precipitados 100 mL	1	Tubo de ensayo	2
Espátula	1	Recipiente de peltre	1
Parilla con agitación magnética	1	Manguera de hule con	
Barra de agitación magnética	1	tubo de vidrio de 20 cm	1

SUSTANCIAS

Ciclohexanol	4.0 mL	Disolución de NaHCO ₃ al 5%	6 mL
Ácido sulfúrico concentrado	0.25 mL	Disolución acuosa de KMnO ₄ al 0.2%	15.5 mL
Cloruro de sodio	0.5 g	Disolución de Br ₂ en CH ₂ Cl ₂	0.5 mL
Sulfato de sodio anhidro	1.0 g	Bicarbonato de sodio	1.0 g

INFORMACIÓN. DESHIDRATACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOLES. REACCIONES DE ELIMINACIÓN UNIMOLECULAR (E1)

Para preparar alquenos, se usa con frecuencia el método de **deshidratación catalítica de alcoholes**. La palabra deshidratación significa literalmente “pérdida de agua”; los elementos del agua (OH eH) se eliminan de carbonos adyacentes (carbonos α y β), por lo que ésta reacción es una **eliminación β** o eliminación 1,2.

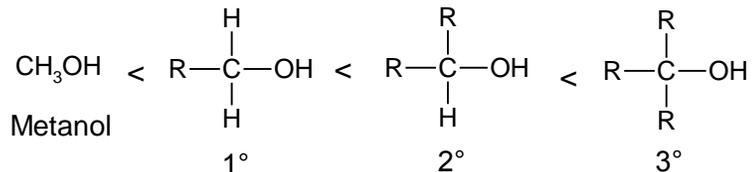


Se requiere de un catalizador ácido para que se lleve a cabo la reacción de deshidratación, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico son los catalizadores que se utilizan con más frecuencia. Dado que la reacción es **reversible**, se utilizan ácidos *concentrados*, ya que estos favorecen el desplazamiento del equilibrio hacia los productos; el exceso de agua desplaza el equilibrio de la reacción a favor del alcohol. La reacción también puede ser desplazada hacia la derecha mediante la remoción de los productos conforme se van generando; los alquenos tienen un punto de ebullición más bajo que los alcoholes de partida, por lo que es posible eliminar el alqueno y el agua de la mezcla de reacción al tiempo que se forman, mediante una **destilación**.

La deshidratación de alcoholes **secundarios y terciarios** procede a través de un mecanismo que involucra carbocationes intermediarios, dicho mecanismo consiste en tres etapas. La primera etapa es una reacción ácido-base, que implica la transferencia de un protón del catalizador ácido al oxígeno del grupo hidroxilo del alcohol, con lo cual este grupo se convierte en un buen grupo saliente. En la segunda etapa ocurre la ruptura heterolítica del enlace carbono-oxígeno del alcohol protonado, lo que da lugar a un **carbocación** y a una molécula de agua. La etapa tres es otra reacción ácido-base, en la cual el agua, actuando como **base débil**, extrae un protón de un carbono adyacente al carbono con la carga positiva, los electrones que conformaban el enlace sigma carbono-hidrógeno, generan un nuevo enlace pi entre los dos átomos de carbono adyacentes, formándose así el alqueno.

En este mecanismo, la etapa más lenta ó paso determinante de la rapidez de reacción es la etapa 2: la disociación del alcohol protonado para formar un carbocación intermediario. Esta etapa es unimolecular porque implica a sólo una especie: el alcohol protonado; es por esta razón que al proceso de deshidratación total se le considera como un mecanismo de **eliminación unimolecular (E1)**.

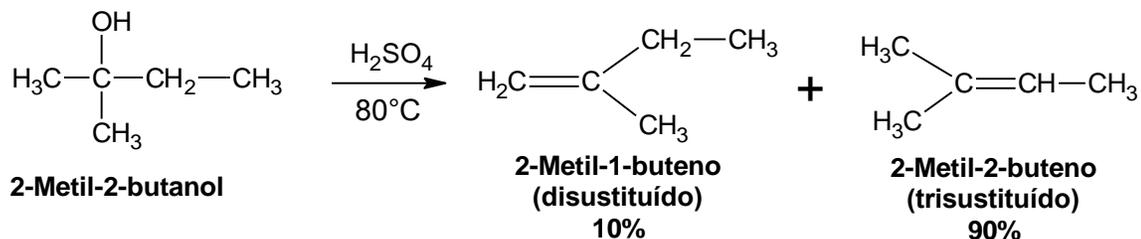
Dado que en este tipo de mecanismo la base participa hasta después del paso limitante de la rapidez, las reacciones E1 siguen una ley de rapidez de **primer orden** total, la rapidez es proporcional a la concentración del sustrato pero no a la concentración de la base.

Facilidad de deshidratación de los alcoholes


Como en otras reacciones donde intervienen carbocationes intermediarios, en las reacciones de deshidratación de alcoholes 2arios y 3arios pueden producirse *reordenamientos* de los carbocationes inicialmente formados, para dar lugar a carbocationes **más estables**, de esta manera, en estas reacciones se abre la posibilidad a la formación de alquenos a partir de dos carbocationes diferentes.

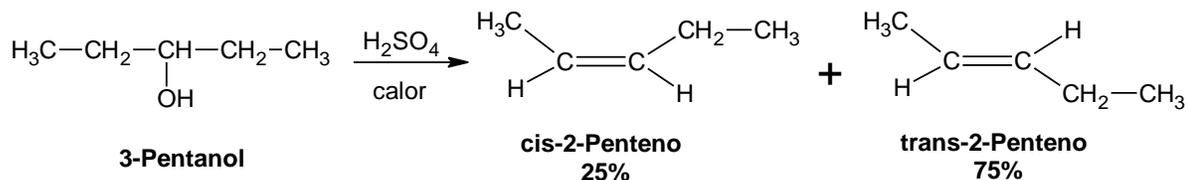
La reacción de deshidratación de alcoholes es **regioselectiva**, lo que significa que si a partir de la deshidratación de un alcohol se pueden formar dos o más alquenos, uno de ellos se obtendrá en mayor cantidad que los otros. Dicha regioselectividad sigue la regla general conocida como **regla de Saytzeff**, la cual enuncia que: “**en las reacciones de eliminación β de alcoholes, el producto predominante es el alqueno más sustituido**”. En general, entre más sustituido sea un alqueno, será termodinámicamente más estable.

Ejemplo:



Además de ser regioselectiva, la reacción de deshidratación de alcoholes es **estereoselectiva**, es decir, cuando puede dar lugar a dos alquenos estereoisómeros, el más estable se obtiene en mayor proporción que el otro.

Ejemplo:



Como se observa en este ejemplo, por lo general el alqueno trans (o E) se forma en mayor cantidad que su estereoisómero cis (o Z).

Notas:

- 1) Cuide de **no** sumergir el tubo de vidrio dentro de la disolución de KMnO_4 , el extremo del tubo debe apenas rozar la superficie de la disolución.
- 2) Deje enfriar por completo el equipo de destilación antes de desmontar. Retire primero el matraz de bola con el destilado.

Método B. Por reflujo directo.

En un matraz bola de fondo plano, coloque 4.0 mL de ciclohexanol, agregue gota a gota y agitando 0.25 mL de ácido sulfúrico concentrado, introduzca un magneto, coloque el matraz sobre una parrilla y adapte un sistema de reflujo. Caliente la mezcla de reacción a reflujo con agitación magnética, durante 30 minutos.

Deje enfriar por completo la mezcla de reacción y vacíela cuidadosamente a un vaso de precipitados que contenga una suspensión de 1.0 g de bicarbonato de sodio en 5.0 mL de agua, agite suavemente. Decante la mezcla a un embudo de separación y elimine la fase acuosa. Lave la fase orgánica con disolución de bicarbonato de sodio al 5%, empleando 2 porciones de 3 mL cada una. Transfiera la fase orgánica a un matraz Erlenmeyer y séquela con sulfato de sodio anhidro.

Decante el producto a una probeta limpia y seca, mida el volumen y calcule el rendimiento de la reacción. Realice las pruebas de insaturación.

Pruebas de insaturación

1) *Reacción con $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$*

En un tubo de ensayo coloque 0.5 mL de disolución de bromo en diclorometano, agregue aproximadamente 0.5 mL de producto y agite. Observe y registre los resultados. Escriba la reacción que se lleva a cabo.

2) *Reacción con $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$*

En un tubo de ensayo coloque 0.5 mL de disolución acuosa de permanganato de potasio, adicione aproximadamente 0.5 mL de producto y agite. Observe y registre los resultados. Escriba la reacción que se lleva a cabo.

Con los resultados obtenidos, complete el siguiente cuadro.

Método	Apariencia del producto	Volumen obtenido (mL)	Rendimiento obtenido (%)
A			
B			

ANTECEDENTES

- Reacción de deshidratación catalítica de alcoholes secundarios y terciarios para obtener alquenos, características, condiciones de reacción, mecanismo de reacción, reactividad relativa respecto al alcohol.
- Condiciones experimentales necesarias para desplazar la reacción reversible de deshidratación de alcoholes hacia la formación del alqueno.
- Reacciones utilizadas para la identificación de dobles enlaces (pruebas de insaturación), ecuaciones de reacción completas, condiciones de reacción y cambios físicos observados.

CUESTIONARIO

- ¿Qué es una reacción reversible? ¿Cómo se puede desplazar hacia los productos?
- ¿Por qué entre más sustituido sea un alcohol, se efectúa más fácilmente la reacción de deshidratación catalítica?
- Si a partir de la reacción de deshidratación de un alcohol, es posible obtener dos o más alquenos ¿cuál se formará en mayor proporción? ¿Por qué?
- Escriba algunas reacciones de deshidratación catalítica de alcoholes con utilidad sintética.
- Desarrolle el mecanismo de reacción de la obtención de ciclohexeno a partir de ciclohexanol.
- Escriba las ecuaciones de reacción completas de las dos pruebas de insaturación efectuadas. Indique la apariencia de los productos obtenidos en dichas pruebas.
- ¿Con cuál de los dos métodos realizados se alcanzó un mayor rendimiento de ciclohexeno? ¿Con que método se obtuvo un producto de mejor calidad? Explique la razón de tales resultados.

BIBLIOGRAFÍA

R.Q. Brewster, C.A Vander Werf y W.E. Mc. Ewen, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2a. edición, Alhambra, Madrid, 1979.

A.I.Vogel, *A textbook of Practical Organic Chemistry*, 5a. edición, Longmans Scientific and Technical, New York, 1989.

D.L.Pavia, G.M. Lampman y G.S.Kriz, *Introduction to Organic Laboratory Techniques*, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1976.

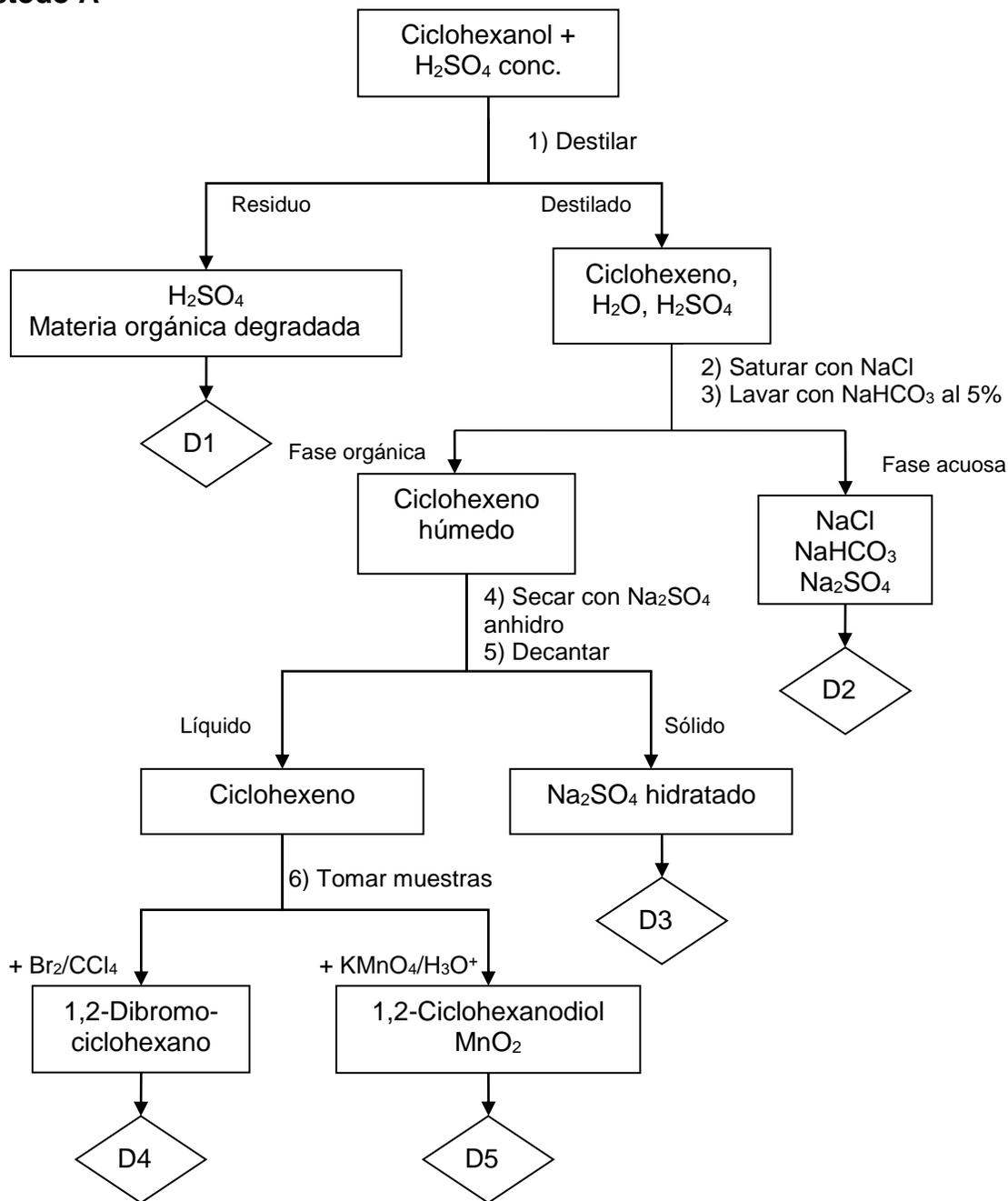
J.W. Lehman, *Operational Organic Chemistry*, 3er. ed., Prentice Hall, New Jersey, 1999.

J.R. Mohring, C.N. Hammond, T.C. Morrily D.C.Neckers, *Experimental Organic Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 1997.

F. A.Carey, *Química Orgánica*, 3a. edición, Mc Graw Hil, Madrid, 1999.

OBTENCIÓN DE CICLOHEXENO

Método A



D1: Separar fases, mandar a incineración la fase orgánica, utilizar la fase acuosa para neutralizar D2.

D2: Neutralizar con fase acuosa de D1, medir pH antes de desechar por el drenaje.

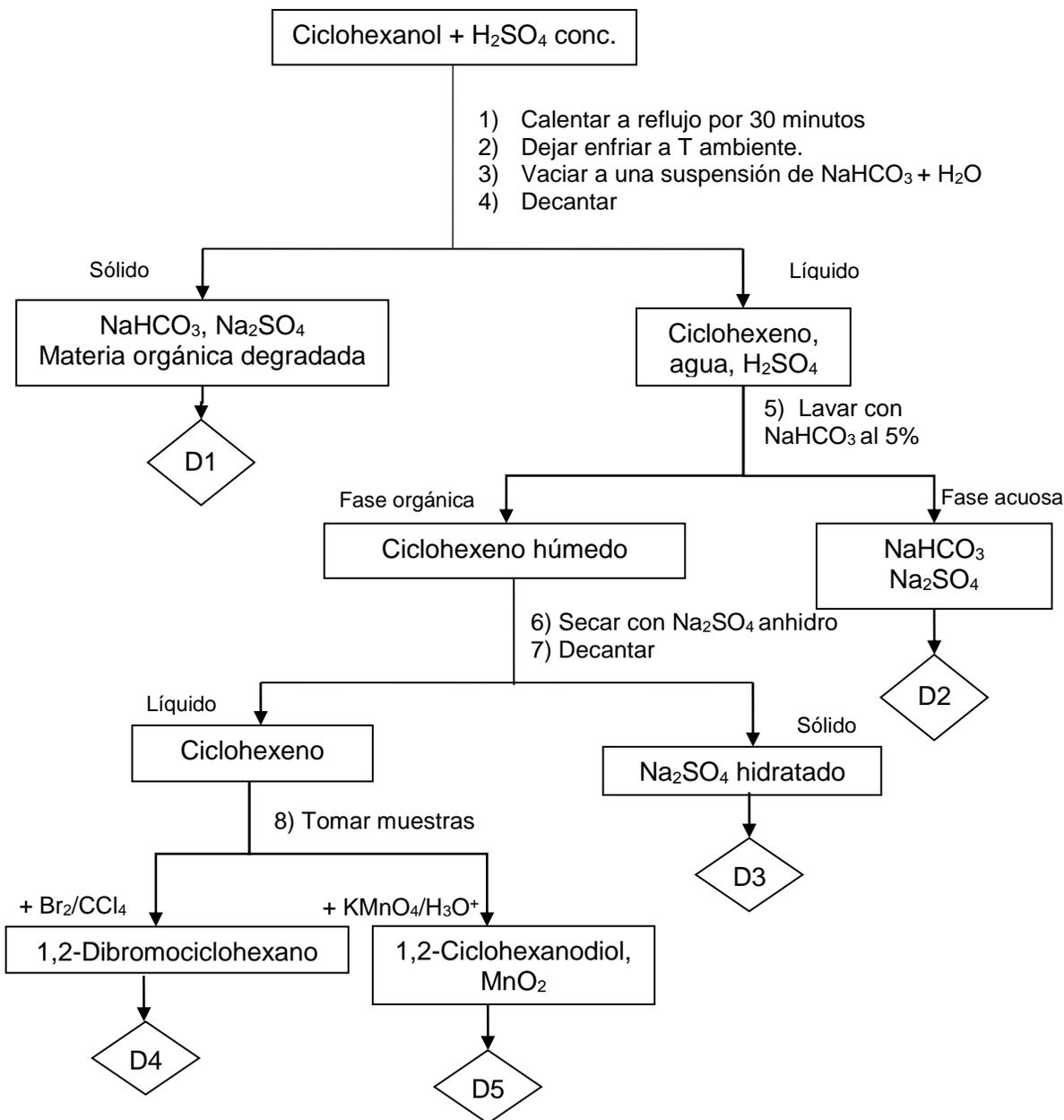
D3: Secar.

D4: Destilar el disolvente, mandar a incineración el residuo.

D5: Filtrar, confinar el sólido (MnO_2), neutralizar el filtrado y desechar por el drenaje.

OBTENCIÓN DE CICLOHEXENO

Método B



D1: Filtrar, mandar a incineración el sólido. Neutralizar el filtrado y desechar por el drenaje.

D2: Neutralizar y desechar por el drenaje.

D3: Secar.

D4: Destilar para recuperar el disolvente, mandar a incineración el residuo.

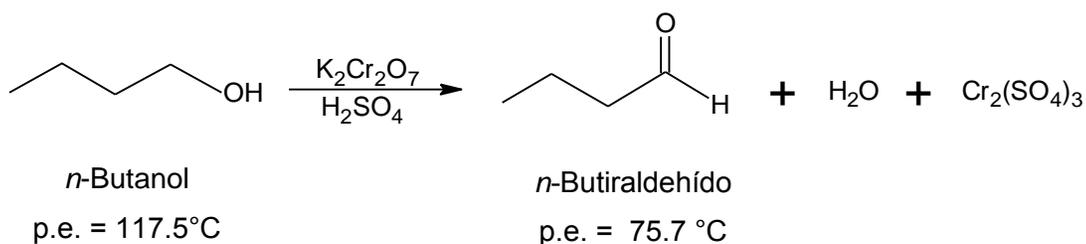
D5: Filtrar, confinar el MnO₂, neutralizar el filtrado y desecharlo por el drenaje.

EXPERIMENTO 6A
REACCIONES DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES
OBTENCIÓN DE *n*-BUTIRALDEHÍDO

OBJETIVOS

- a) Ejemplificar la reacción de obtención de aldehídos alifáticos mediante la oxidación de alcoholes.
- b) Identificar al aldehído obtenido a través de la formación y caracterización de un derivado.

REACCIÓN



MATERIAL (escala macro)

Matraz bola fondo plano de 25 mL	1	Barra magnética	1
Refrigerante con mangueras	1	Embudo de separación con tapón	1
"T" de destilación	1	Pipeta graduada de 5 mL	2
Colector	1	Matraz Kitasato con manguera	1
Embudo de vidrio	1	Embudo Buchner con alargadera	1
Espátula	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2
Tubo de ensayo	1	Portatermómetro	1
Pinzas de tres dedos con nuez	2	Probeta graduada de 10 mL	1
Recipiente de peltre	1	Recipiente de plástico	1
Bomba de agua sumergible	1	Termómetro	1
Parilla con agitación magnética	1	Vaso de precipitados de 50 mL	1
Varilla de vidrio	1		

SUSTANCIAS (escala macro)

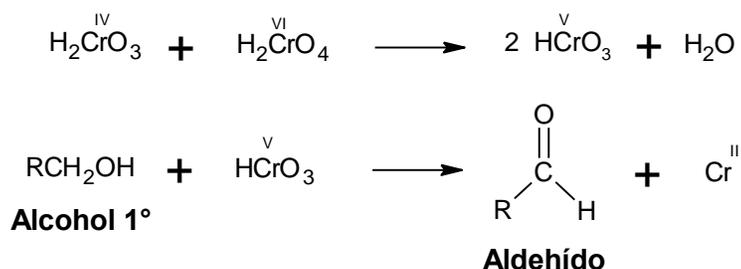
Dicromato de potasio	1.9 g	Ácido sulfúrico concentrado	1.3 mL
<i>n</i> -Butanol	1.6 mL	Disolución etanólica ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina	0.5 mL

INFORMACIÓN: REACCIONES DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES.

y trióxido de cromo, éste último resultado de la deshidratación promovida por ácido del ácido crómico (vía 2). El cromo en el cromatoéster conserva el estado de oxidación de VI.

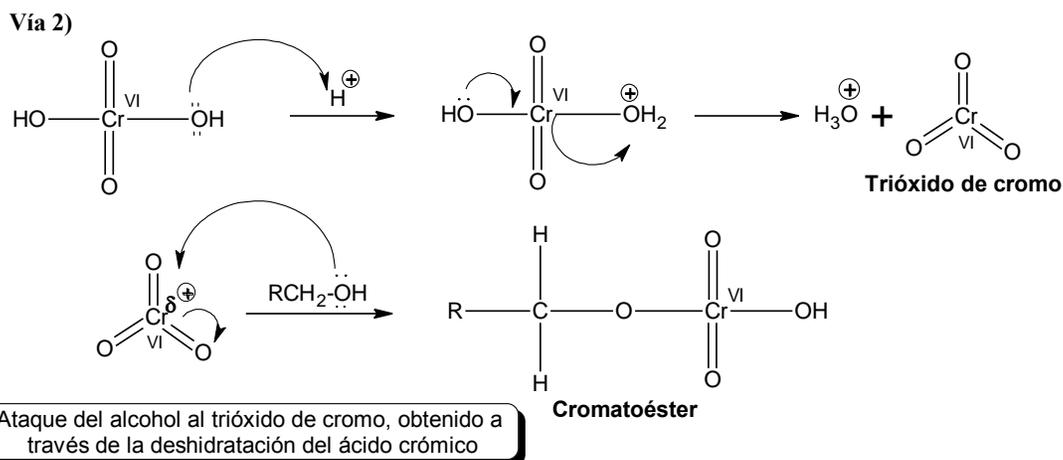
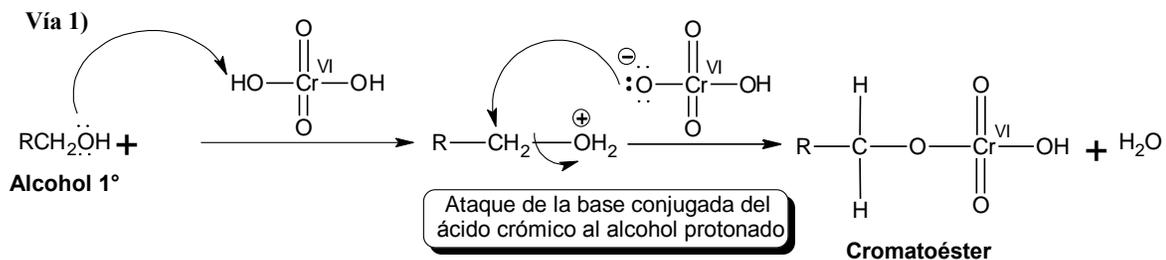
La formación del producto a partir del cromatoéster puede llevarse a cabo a través de dos mecanismos alternativos: *eliminación bimolecular* o *eliminación unimolecular concertada*. El primero de estos mecanismos consiste inicialmente en la abstracción de un protón del cromatoéster por una base, junto con la eliminación del ión HCrO_3^- ; subsecuentemente se lleva a cabo la protonación de dicho ión para formar el compuesto H_2CrO_3 , en el cual el cromo tiene un estado de oxidación de IV (mecanismo **a**). El segundo mecanismo consiste en una abstracción intramolecular del protón por parte de uno de los oxígenos enlazados al cromo, eliminándose al mismo tiempo la especie H_2CrO_3 (mecanismo **b**).

El derivado de cromo IV formado (H_2CrO_3), reacciona rápidamente con la especie de cromo VI (H_2CrO_4) para producir dos equivalentes de un compuesto de cromo V (HCrO_3), el cual tiene también la capacidad de oxidar alcoholes. Al final se obtiene un derivado de cromo III.



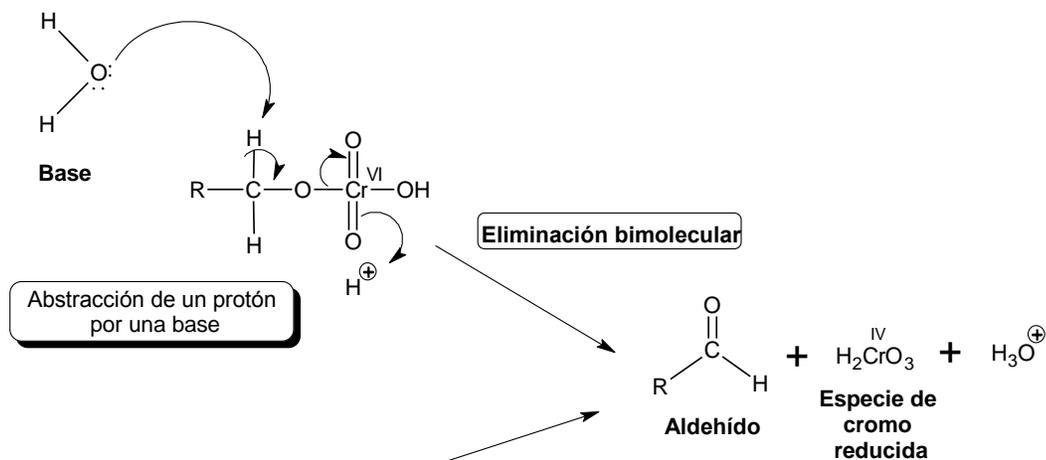
MECANISMO DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES PRIMARIOS CON ÁCIDO CRÓMICO
BALANCEO DE REACCIONES ORGÁNICAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1.- Formación del cromatoéster

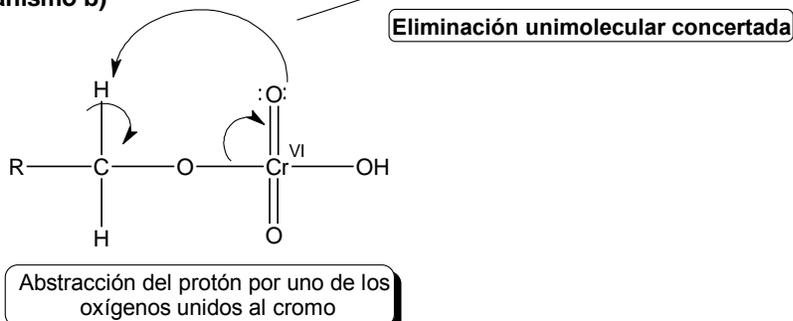


2.- Formación del aldehído a partir del cromatoéster

Mecanismo a)



Mecanismo b)



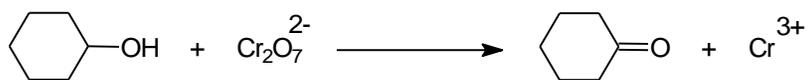
Se puede determinar si un compuesto inorgánico ha sufrido una oxidación o una reducción, simplemente analizando el estado de oxidación de los átomos; por ejemplo, se puede ver fácilmente que la conversión de un compuesto de Fe^{3+} a un compuesto de Fe^{2+} es una reducción, en la cual el ión Fe ha ganado un electrón. En contraste, cuando un compuesto orgánico es oxidado o reducido, el cambio en el número de electrones no siempre es fácil de observar. Una de las técnicas más utilizadas para balancear las reacciones de oxidación-reducción de compuestos orgánicos, es el método de semi-reacciones o de medias-reacciones.

Método de medias-reacciones

Para balancear la ecuación de una reacción redox por medio de la técnica de medias-reacciones, primeramente se debe dividir la ecuación de la reacción promedio en dos ecuaciones separadas, una para la media-reacción de oxidación y la otra para la media-reacción de reducción. Estas dos ecuaciones son balanceadas independientemente, compensando con electrones, moléculas de agua e iones hidrógeno (si el medio de reacción es ácido) ó iones hidróxido (si el medio de reacción es básico). El último paso de la técnica consiste en la adición de las dos ecuaciones de medias-reacciones, para obtener la ecuación balanceada de la reacción de oxidación-reducción.

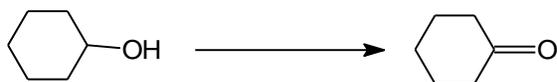
Para ilustrar esta técnica, se mostrará el balanceo de la ecuación de la reacción de oxidación del ciclohexanol a ciclohexanona mediante dicromato de sodio en medio ácido.

Ecuación para la reacción promedio no balanceada:



Esta ecuación se divide en las ecuaciones de las medias-reacciones de oxidación y de reducción.

Ecuación para la media-reacción de oxidación no balanceada:



Ecuación para la media-reacción de reducción no balanceada:



Al analizar la media-reacción de reducción, se deduce que a partir de un ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se obtienen dos iones Cr^{3+} . Los átomos de oxígeno del ión dicromato se compensan adicionando 7 moléculas de H_2O al lado derecho de la ecuación:



Para balancear los átomos de hidrógeno, se adicionan 14 H⁺ al lado izquierdo de la ecuación:



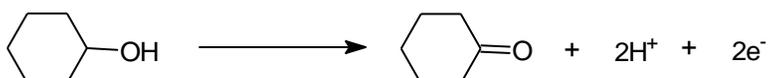
Ahora, el número de átomos en la media-reacción está balanceado, más no así las cargas, para balancear éstas, se añaden 6 electrones al lado izquierdo de la ecuación:



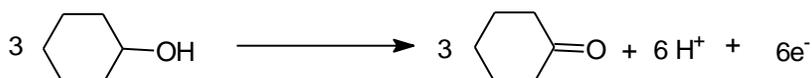
Respecto a la media-reacción de oxidación, se determina por inspección que el alcohol al oxidarse a cetona pierde dos hidrógenos, por lo que se adicionan 2 H⁺ al lado derecho de la ecuación. Si lo anterior no resulta claro, escriba la estructura completa del ciclohexanol y la ciclohexanona, donde se muestren todos los átomos de carbono e hidrógeno.



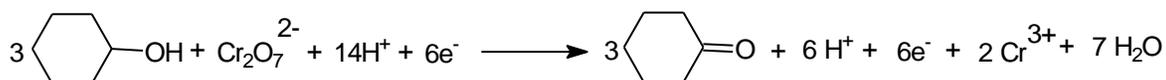
Para balancear las cargas, se añaden 2 e⁻ al lado derecho de la ecuación:



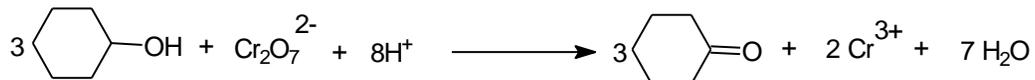
El siguiente paso consiste en igualar el número de electrones de las dos medias-reacciones. En la media-reacción de reducción se ganan 6 electrones, mientras que en la media-reacción de oxidación 2 electrones se pierden, para igualar el número de electrones, se multiplica por 3 la media-reacción de oxidación:



En seguida, las dos medias-reacciones se suman:



Cancelando términos, se obtiene finalmente la ecuación balanceada de la reacción:



PROCEDIMIENTO (escala macro)

En un vaso de precipitados de 50 mL, mezcle 1.9 g de dicromato de potasio con 10 mL de agua. Añada gota a gota y con agitación 1.3 mL de ácido sulfúrico concentrado (la reacción es exotérmica). Si al enfriarse esta mezcla precipita dicromato de potasio, caliente suavemente hasta que se disuelva.

Coloque en un matraz bola fondo plano de 25 mL, 1.6 mL de *n*-butanol y una barra magnética. Introduzca el matraz en un baño de hielo, adicione lentamente y con suave agitación magnética, la disolución anterior. Una vez adicionada toda la disolución, retire el matraz del baño de hielo y adapte un sistema de destilación simple.

Caliente moderadamente con agitación magnética; colecte en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, sumergido en un baño de hielo, la fracción que destile a una temperatura menor de 90°C. Vierta dicho destilado en un embudo de separación y separe las fases; seque la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, decántela a una probeta graduada limpia y seca, y mida el volumen de *n*-butiraldehído obtenido para calcular el rendimiento de la reacción.

En un tubo de ensayo, coloque 0.5 mL de disolución etanólica ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina, adicione algunas gotas del producto, agite vigorosamente y deje reposar la mezcla durante unos minutos en un baño de hielo. Separe por filtración al vacío el sólido formado (derivado del *n*-butiraldehído), y purifíquelo mediante recristalización por par de disolventes etanol-agua. Determine el punto de fusión del derivado purificado y compárelo con el punto de fusión reportado en la bibliografía de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del *n*-butiraldehído.

OBTENCIÓN DE *n*-BUTIRALDEHÍDO

Escala semi-micro

MATERIAL

Tubo de ensayo	2	Tubo de vidrio doblado en "L"	1
Pipeta graduada de 5 mL	1	Vaso de precipitados de 150 mL	1
Embudo Buchner con alargadera	1	Recipiente de peltre	1
Matraz Kitasato con manguera	1	Mechero con manguera	1
Espátula	1	Anillo metálico	1
Pinzas p/tubo de ensayo	1	Tela de alambre con asbesto	1
Pinzas de tres dedos con nuez	1	Tapón monohoradado para tubo de ensayo	1
Pipeta graduada de 1.0 mL	2		

SUSTANCIAS

<i>n</i> -Butanol	0.6 mL	Ácido sulfúrico concentrado	0.4 mL
Agua destilada	2.0 mL	Disolución metanólica ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina	0.5 mL
Dicromato de potasio	0.7 g		

PROCEDIMIENTO

En un tubo de ensayo coloque 0.7 g de dicromato de potasio, adicione 2 mL de agua y 0.4 mL de ácido sulfúrico concentrado, agite vigorosamente y agregue piedras de ebullición. Añada 0.6 mL de *n*-butanol, agite y de **inmediato** tape con un tapón adaptado a un tubo de desprendimiento en forma de "L", introduzca éste dentro de otro tubo de ensayo sumergido en un baño de hielo (ver esquema).

Con un mechero sobre tela de asbesto, caliente suavemente la mezcla de reacción a ebullición moderada, mantenga el calentamiento de manera que se lleve a cabo una destilación constante hasta obtener por lo menos 1 mL aproximadamente de destilado. El *n*-butiraldehído codestila con el agua, por lo que se obtendrán dos fases.

Adicione al destilado, sumergido dentro del baño de hielo, una disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina gota a gota y con agitación, hasta observar la formación de un precipitado amarillo, agite vigorosamente (*nota*); mantenga unos minutos en el baño de hielo. Separe el sólido (derivado del *n*-butiraldehído) por filtración al vacío, lávelo con etanol helado y determine su punto de fusión. Compare éste último con el punto de fusión reportado en la bibliografía de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del *n*-butiraldehído.



Esquema

Nota: Verifique que el pH sea de 1-2 con papel indicador, de no ser así, adicione 1 gota de H₂SO₄ concentrado.

ANTECEDENTES

- Métodos de obtención de aldehídos y cetonas mediante oxidación de alcoholes.
- Diferentes agentes oxidantes de alcoholes con su uso específico.
- Obtención industrial del *n*-butiraldehído. Usos de este compuesto.
- Reacciones utilizadas para la identificación de aldehídos y cetonas, ecuaciones de reacción, cambios físicos observados.

CUESTIONARIO

- Escriba la ecuación balanceada de la reacción de oxidación-reducción efectuada.
- ¿El método empleado en este experimento se puede utilizar para oxidar a todos los alcoholes 1arios para obtener aldehídos? Explique.
- ¿En qué hechos se basa para asegurar que el alcohol se oxidó?
- ¿Qué podría ocurrir si no se hubiera destilado el producto al mismo tiempo que se llevaba a cabo la oxidación del *n*-butanol?
- ¿Cómo identificó al producto obtenido? ¿Qué otro tipo de compuestos se pueden identificar con este método?

BIBLIOGRAFÍA

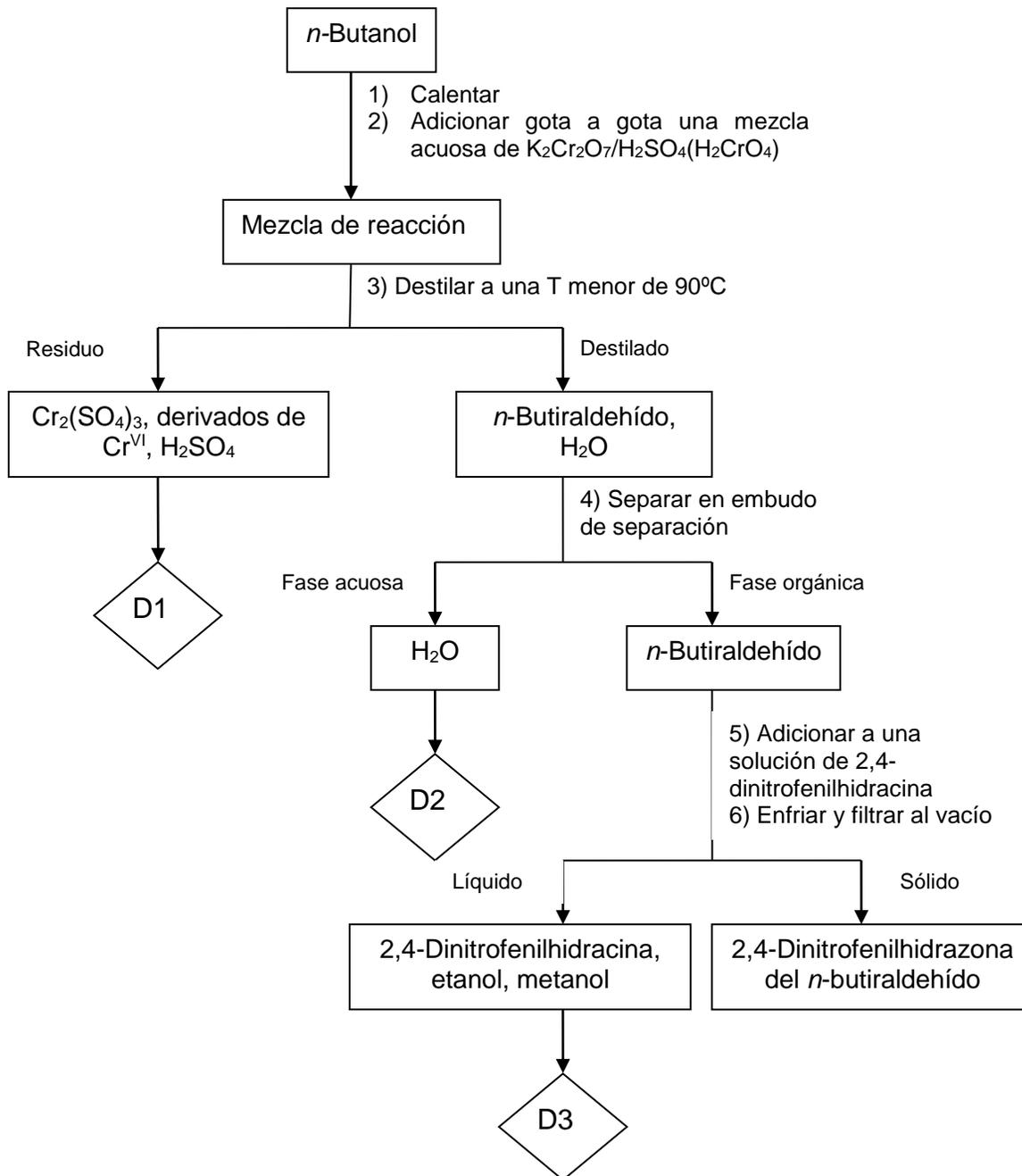
A.I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, 4ta. edición, Londres, 1978.

G. Brieger, *Química Orgánica Moderna. Curso Práctico de Laboratorio*, Ediciones del Castillo S. A., España, 1970.

R.T. Morrison y R.N. Boyd, *Química Orgánica*, Prentice Hall, 6ta. edición, Estados Unidos, 1992.

A.S. Wingrove y R.L. Caret, *Química Orgánica*, 1era. edición, Harla, 1984.

**OBTENCIÓN DE *n*-BUTIRALDEHÍDO
(Escala macro)**

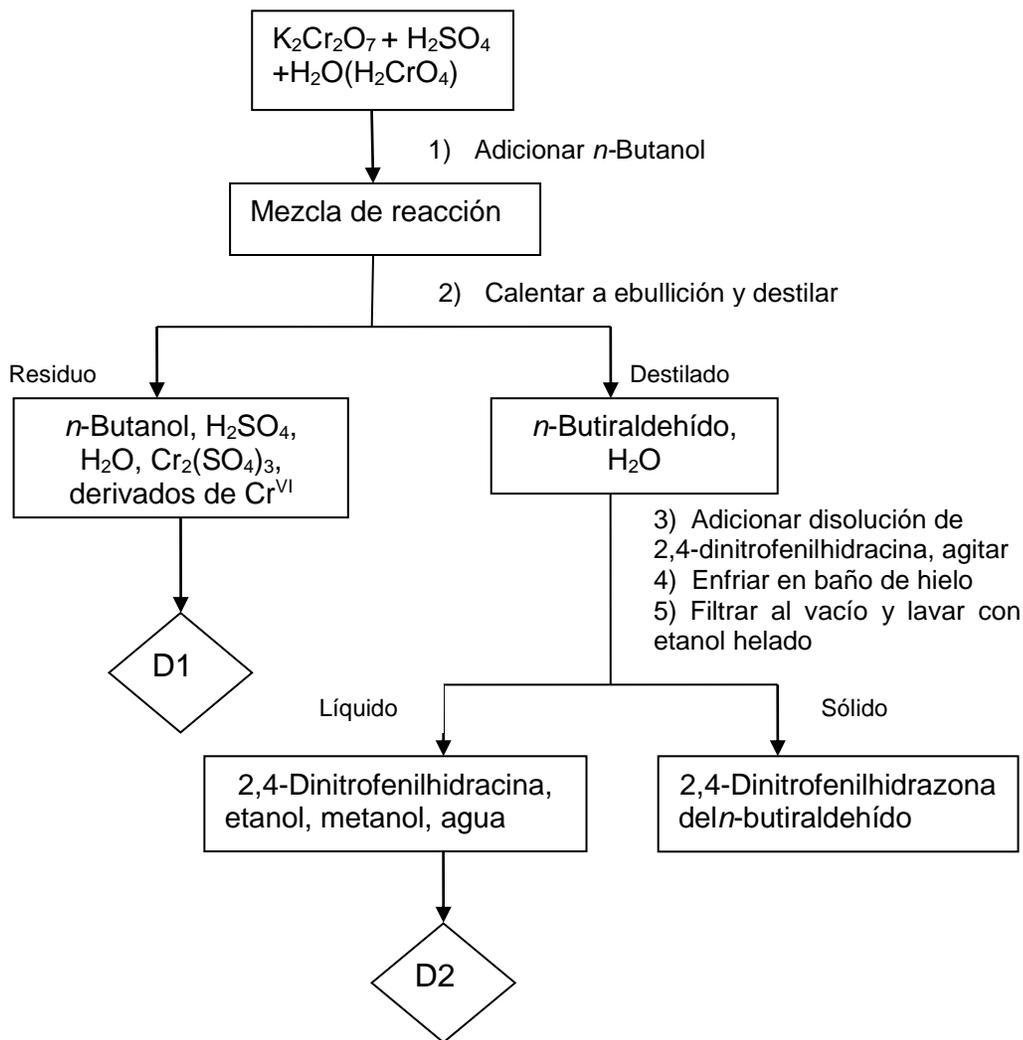


D1: Agregar bisulfito de sodio para pasar el Cr (VI) a Cr (III). Precipitar con disolución de NaOH, filtrar para separar el hidróxido de cromo, repetir la operación hasta que ya no se obtenga precipitado. El filtrado se neutraliza y se desecha por el drenaje. El Cr(OH)₃ se manda a confinamiento controlado.

D2: Verificar pH antes de desechar por el drenaje.

D3: Filtrar, mandar los sólidos a incineración, tratar el filtrado con carbón activado hasta la eliminación del color naranja, recuperar el etanol por destilación y mandar el residuo a incineración.

**OBTENCIÓN DE *n*-BUTIRALDEHÍDO
(Escala semi-micro)**



D1: Agregar bisulfito de sodio para pasar el Cr (VI) a Cr (III). Precipitar con disolución de NaOH, filtrar para separar el hidróxido de cromo, repetir la operación hasta que ya no se obtenga precipitado. El filtrado se neutraliza y se desecha por el drenaje. El Cr(OH)₃ se manda a confinamiento controlado.

D2: Filtrar, mandar los sólidos a incineración, tratar el filtrado con carbón activado hasta la eliminación del color naranja, recuperar el etanol por destilación y mandar el residuo a incineración.

EXPERIMENTO 6B

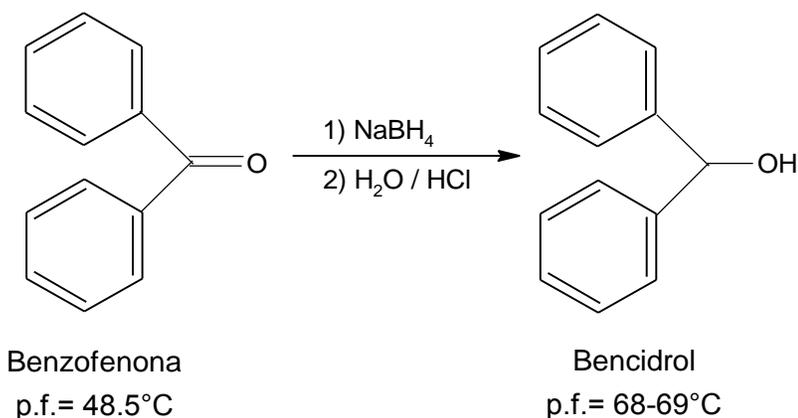
REACCIONES DE REDUCCIÓN DE CETONAS A ALCOHOLES

OBTENCIÓN DE BENCIDROL

OBJETIVOS

- Obtener un alcohol secundario a través de la reducción del grupo carbonilo de una cetona.
- Seguir el curso de la reacción mediante pruebas de identificación del grupo carbonilo de aldehídos y cetonas, y/o cromatografía en capa fina.

REACCIÓN



MATERIAL (escala macro)

Matraz bola fondo plano de 50 mL	1	Portaobjetos	2
Refrigerante con mangueras	1	Frasco para cromatografía	1
Probeta graduada de 25 mL	1	Parilla con agitación magnética	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Pipeta graduada de 5 mL	2	Matraz Kitasato con manguera	1
Embudo Buchner con alargadera	1	Espátula	1
Vidrio de reloj	1	Embudo de vidrio	1
Bomba de agua sumergible	1	Recipiente de peltre	1
Barra magnética	1		

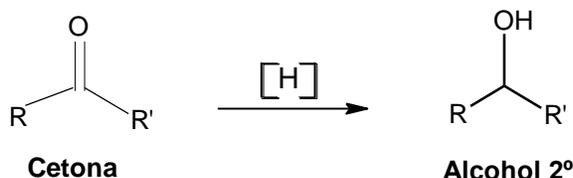
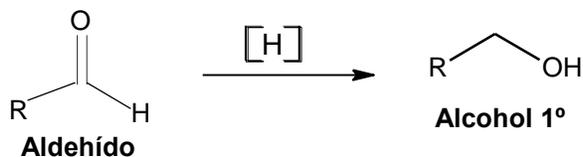
SUSTANCIAS (escala macro)

Benzofenona	0.5 g	Ácido clorhídrico al 10%	5 mL
Borohidruro de sodio	0.3 g	Sílica gel para cromatografía	
Etanol o metanol	15 mL	en capa fina	5 g
Disolución etanólica de		Hexano	50 mL
2,4-dinitrofenilhidracina	1.0 mL	Acetato de etilo	10 mL

INFORMACIÓN: REDUCCIÓN DE ALDEHÍDOS Y CETONAS A ALCOHOLES.
REACCIONES DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICA.

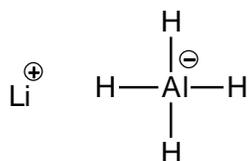
Una reacción de **reducción** orgánica lleva al aumento en el número de enlaces carbono-hidrógeno, y/o a la disminución en el número de enlaces carbono-oxígeno.

Uno de los métodos más importantes para obtener alcoholes, consiste en la reducción del grupo carbonilo de aldehídos y cetonas. Los aldehídos pueden ser reducidos a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios.

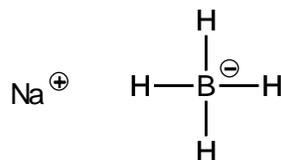


[H] = Agente reductor

La reducción de una cetona o un aldehído a alcohol, implica la adición de dos átomos de hidrógeno al enlace C=O. Entre los agentes reductores más empleados para este propósito, se encuentran el hidruro doble de litio y aluminio (LiAlH₄) y el borohidruro de sodio (NaBH₄), a los cuales se les denomina hidruros complejos.



Hidruro de litio y aluminio



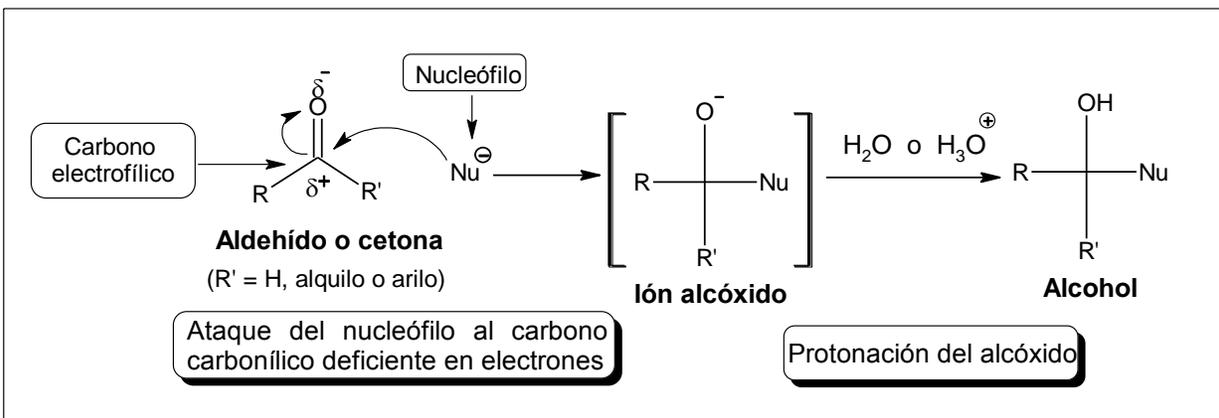
Borohidruro de sodio

Estos reactivos funcionan como **donadores de iones hidruro (H⁻)**; reducen a los compuestos carbonílicos a través de una reacción de **adición nucleofílica**, en la cual el ión hidruro actúa como nucleófilo.

Las reacciones de adición nucleofílica son las reacciones más importantes que experimentan los aldehídos y cetonas; consisten en el ataque de un **nucleófilo** al carbono del grupo carbonilo. El doble enlace carbonílico se encuentra polarizado debido a la elevada electronegatividad del oxígeno respecto al átomo de carbono, de esta manera, el carbono lleva una carga parcial positiva, y el oxígeno una carga parcial negativa. Debido a su carácter electrofílico, el carbono es propenso a ser atacado por un nucleófilo, que utiliza un par de electrones para formar un nuevo enlace con el carbono; al efectuarse dicho ataque, dos electrones del doble enlace carbonílico se desplazan hacia el átomo de oxígeno, formándose de este modo un **ión alcóxido**. Posteriormente este ión es protonado, ya sea

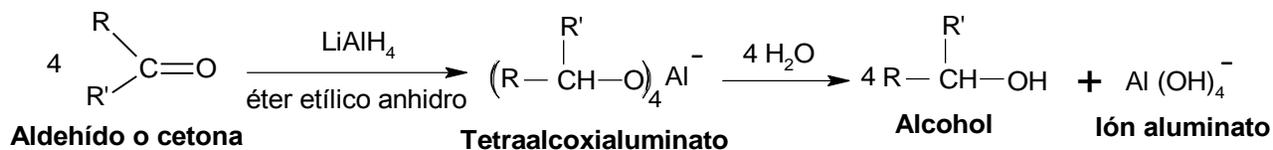
por un ácido débil presente en el medio de reacción como agua o alcohol, o bien, por agua o un ácido fuerte diluido adicionados en una etapa subsecuente, para dar lugar así a un alcohol (o derivado).

MECANISMO DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A ALDEHÍDOS Y CETONAS



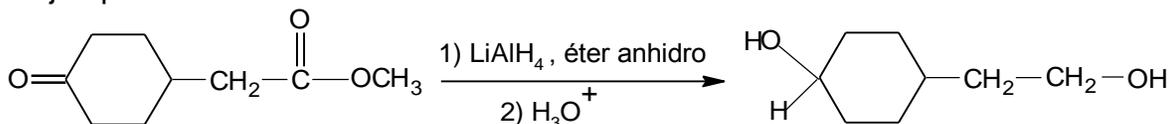
Las reacciones de reducción con $LiAlH_4$ y con $NaBH_4$ se llevan a cabo a través de este mecanismo; el átomo de aluminio o de boro cede un ión hidruro, que es el nucleófilo que ataca al carbono carbonílico.

El hidruro de litio y aluminio es un potente reductor, reacciona violentamente con el agua y los alcoholes, por lo que debe usarse en disolventes apróticos anhidros como el éter etílico o tetrahidrofurano anhidros. Inicialmente como producto de la reducción se obtiene tetraalcoxialuminato, y a éste en una etapa posterior, se le adiciona cuidadosamente agua o una disolución acuosa de ácido para transformarlo en alcohol.



El hidruro de litio y aluminio no sólo reduce fácilmente a los carbonilos de los aldehídos y cetonas, sino que también reduce grupos carbonilo menos reactivos: los de los ácidos carboxílicos, ésteres y otros derivados de acilo. El $LiAlH_4$ reduce las cetonas a alcoholes secundarios, y los aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres a alcoholes primarios.

Ejemplo:

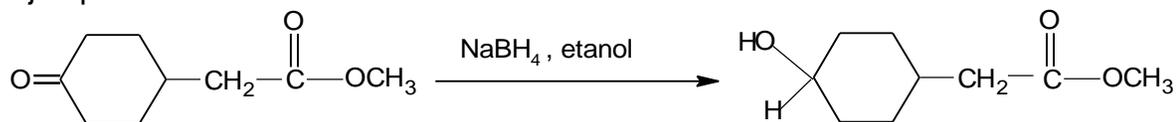


El borohidruro de sodio es un agente reductor mucho más suave que el hidruro de litio y aluminio, por lo que prácticamente sólo es capaz de reaccionar con los compuestos carbonílicos más reactivos, que son los aldehídos y las cetonas, por lo tanto, al $NaBH_4$ se le considera un **reductor selectivo** de aldehídos y cetonas. El borohidruro de sodio reduce

los aldehídos a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios. Es un reactivo altamente seguro y fácil de manejar; las reacciones se llevan a cabo en agua o un alcohol como disolvente. La reacción de reducción se puede efectuar, simplemente agregando el NaBH_4 a una disolución acuosa o alcohólica del aldehído o cetona; los rendimientos de productos generalmente son elevados.

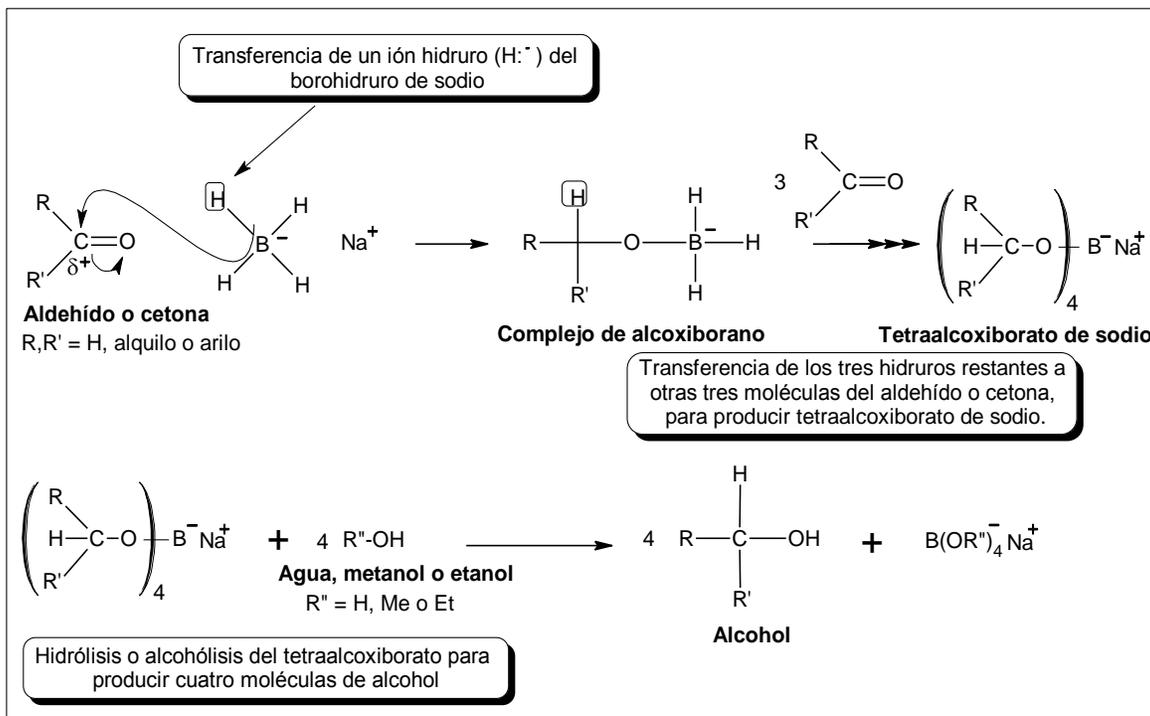
Dado que el NaBH_4 no reduce a los ácidos carboxílicos ni a los ésteres, es posible reducir un aldehído o una cetona en presencia de un ácido carboxílico o de un éster, utilizando borohidruro de sodio.

Ejemplo:



El mecanismo mediante el cual el borohidruro de sodio reduce a un aldehído o cetona a un alcohol, inicia con la transferencia de un ión hidruro (nucleófilo) desde el átomo de boro hasta al carbono electrofílico del grupo carbonilo, generándose así un ión alcóxido que se estabiliza mediante la unión con el boro del borano producido (ácido de Lewis), de esta manera se forma un complejo de alcoxiborano. Debido a que este complejo todavía contiene tres hidruros que pueden ser donados, la reacción de adición nucleofílica se repite con otras tres moléculas más del aldehído o cetona, obteniéndose tetraalcoxiborato de sodio. Esta sal experimenta una hidrólisis o una alcoholólisis, dependiendo del disolvente utilizado, para formar finalmente cuatro moléculas del alcohol correspondiente.

MECANISMO DE REACCIÓN



PROCEDIMIENTO (escala macro)

En un matraz bola fondo plano de 50 mL coloque 0.5 g de benzofenona y una barra magnética, adicione 15 mL de metanol o etanol y agite magnéticamente hasta que la benzofenona se disuelva por completo; adicione poco a poco y agitando suavemente, 0.3 g de borohidruro de sodio. Adapte un sistema de reflujo y caliente con agitación magnética. El curso de la reacción se puede seguir de dos maneras:

1. Haciendo una cromatografía en capa fina comparativa cada cinco minutos de la mezcla de reacción y un testigo de benzofenona, hasta que se observe la desaparición de esta última en la mezcla.
2. Haciendo pruebas a la gota sobre un vidrio de reloj, de la mezcla de reacción con una disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina cada cinco minutos, hasta que **no** se observe un precipitado color naranja, lo cual indica que no hay benzofenona en la mezcla de reacción.

Una vez comprobado el término de la reacción, retire el refrigerante, añada 5 mL de agua destilada, y caliente moderadamente con agitación magnética durante 5 minutos. Deje enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y transfírela a un matraz Erlenmeyer de 50 mL; adicione ácido clorhídrico al 10% hasta alcanzar un pH ácido (2-4). Enfríe en baño de hielo y separe el sólido formado por filtración al vacío. Determine el punto de fusión del producto crudo y el rendimiento de la reacción. Purifique el producto mediante recristalización simple con hexano, calcule nuevamente el rendimiento y determine el punto de fusión del bencidrol purificado.

OBTENCIÓN DE BENCIDROL

Escala semi-micro

MATERIAL

Tubo de ensayo	1	Pinza de tres dedos con nuez	1
Pipeta graduada de 5 mL	2	Matraz Kitasato con manguera	1
Espátula	1	Embudo Buchner c/alargadera	1
Vidrio de reloj	1	Pinza para tubo de ensayo	1

SUSTANCIAS

Benzofenona	0.16 g	Disolución metanólica de	
Metanol	4 mL	2,4-dinitrofenilhidracina	1.0 mL
Borohidruro de sodio	0.1 g	Ácido clorhídrico al 10%	1.0 mL

PROCEDIMIENTO

Coloque 0.16 g de benzofenona en un tubo de ensayo, agregue 4 mL de metanol y agite hasta la disolución completa de la benzofenona. Agregue poco a poco y agitando, 0.1 g de borohidruro de sodio, adicione piedras de ebullición y caliente a baño maría (*nota*). Cada cinco minutos, realice una prueba a la gota sobre un vidrio de reloj de la mezcla de reacción y disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina, hasta que **no** se forme un precipitado color naranja, lo que indica que toda la benzofenona ha reaccionado.

Adicione 4 mL de agua destilada y agite, acidule con ácido clorhídrico al 10% hasta pH ácido (2-4). Enfríe en baño de hielo, separe el sólido formado por filtración al vacío y lávelo con agua. Determine punto de fusión y rendimiento.

Nota: Cuide que el agua del baño maría no ebulle. Si se reduce demasiado el volumen de la mezcla de reacción, compense la pérdida con metanol.

ANTECEDENTES

- a) Métodos de obtención de alcoholes por reducción de grupos carbonilo.
- b) Diferentes tipos de agentes reductores de grupos carbonilo a alcoholes, características y uso específico.
- c) Reductores selectivos de aldehídos y cetonas, características y ejemplos de reacciones de reducción empleando estos agentes reductores.

CUESTIONARIO

1. En el experimento efectuado, ¿cuál es la finalidad de efectuar las pruebas con la disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina?
2. ¿Cómo se podría seguir el curso de la reacción mediante cromatografía en capa fina?
3. Escriba algunas reacciones de reducción de grupos carbonilo a alcoholes con utilidad sintética e industrial.

BIBLIOGRAFÍA

T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 5ta. edición, Estados Unidos, 1992.

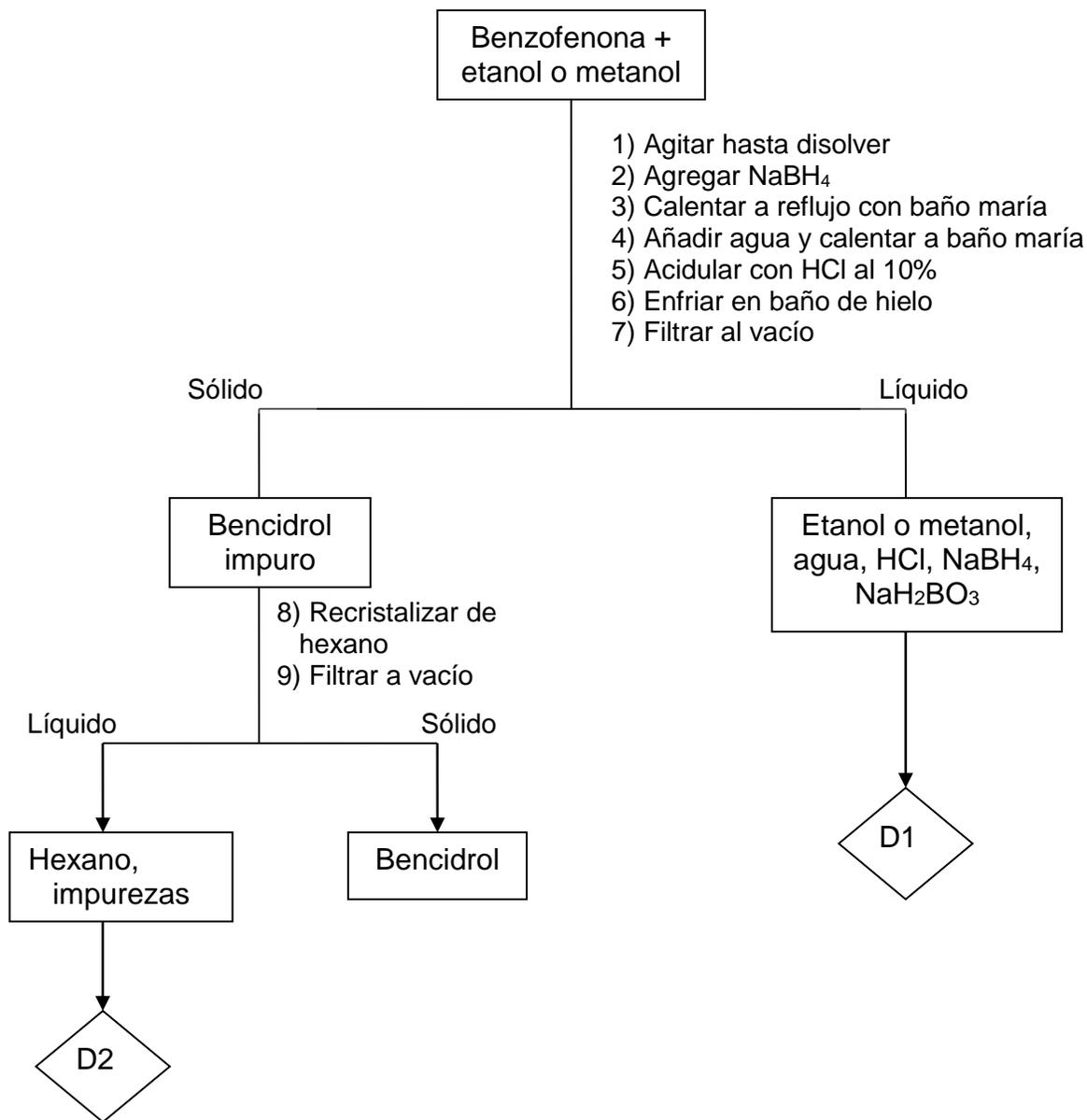
A. Streitwieser y C. Heathcock, *Química Orgánica*, Editorial Interamericana, México, 1979.

F.A. Carey y R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*, Plenum Press, 3ra. edición, Estados Unidos, 1990.

A.I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, 4ta. edición, Londres, 1978.

J. McMurry, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 3ra. edición, Estados Unidos, 1992.

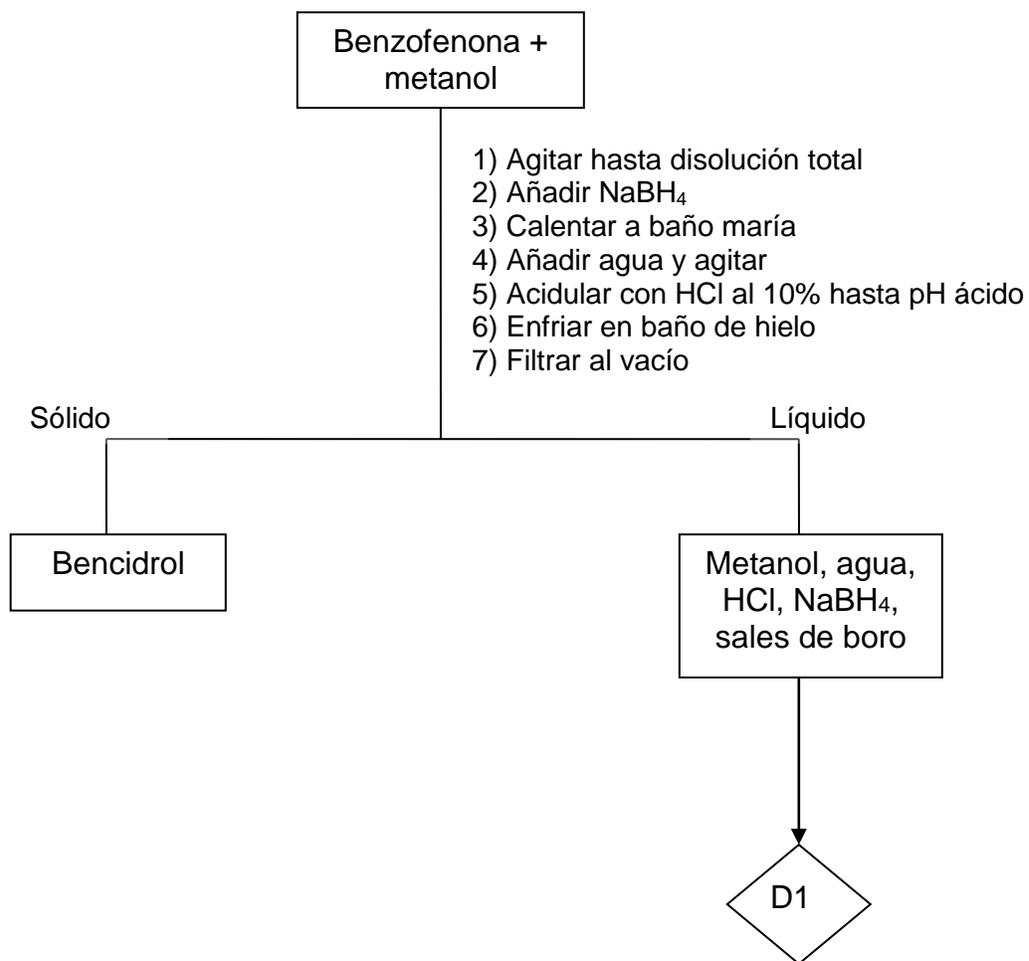
**OBTENCIÓN DE BENCIDROL
(Escala macro)**



D1: Filtrar, mandar los sólidos a incineración, neutralizar el filtrado, recuperar el disolvente orgánico por destilación y mandar el residuo a incineración.

D2: Destilar el hexano, mandar el residuo a incineración.

**OBTENCIÓN DE BENCIDROL
(Escala semi-micro)**



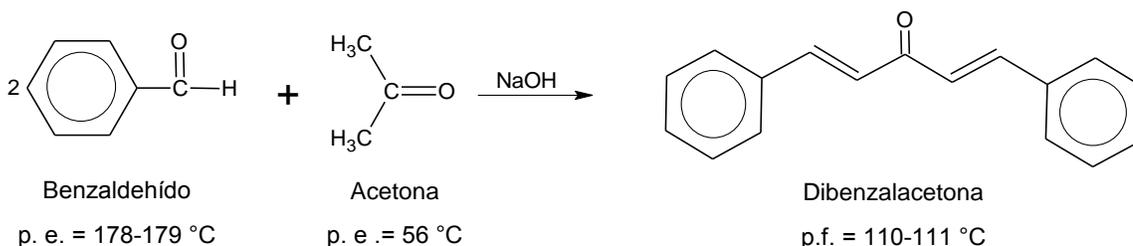
D1: Filtrar, mandar los sólidos a incineración, neutralizar el filtrado, recuperar el disolvente orgánico por destilación y mandar el residuo a incineración.

EXPERIMENTO 7
REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA
OBTENCIÓN DE DIBENZALACETONA

OBJETIVOS

- a) Obtener la dibenzalacetona, un producto de uso comercial, mediante una condensación aldólica cruzada.
- b) Determinar el orden en que los reactantes deben adicionarse para obtener el mayor rendimiento posible.

REACCIÓN



MATERIAL

Vaso de precipitados de 100 mL	1	Embudo de vidrio	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Vidrio de reloj	1
Termómetro	1	Espátula	1
Probeta graduada de 25 mL	1	Agitador de vidrio	1
Pipeta graduada de 1 mL	2	Recipiente de peltre	1
Matraz Kitazato con manguera	1	Embudo Buchner c/alargadera	1
Base de agitación magnética con magneto	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1

SUSTANCIAS

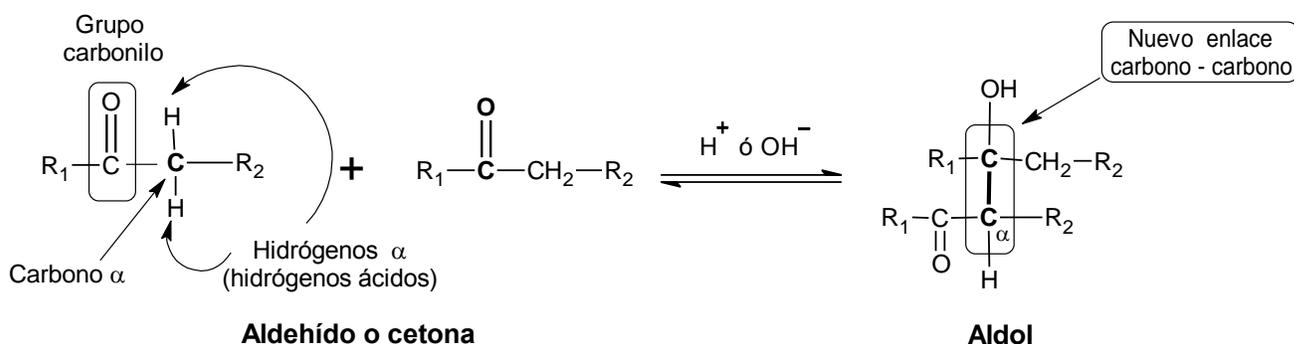
Benzaldehído	0.7 mL	Acetona R.A.	0.25 mL
Hidróxido de sodio	0.6 g	Etanol	30 mL

INFORMACIÓN. CONDENSACIÓN ALDÓLICA. CONDENSACIÓN ALDÓLICA CRUZADA. CONDENSACIÓN ALDÓLICA CRUZADA DIRIGIDA.

Condensación aldólica

Una de las reacciones más importantes de los aldehídos y cetonas que poseen uno o más hidrógenos en los carbonos en posición α al carbonilo, es la combinación de dos moléculas del compuesto carbonílico en presencia de un catalizador básico o ácido, para dar lugar a un β -hidroxialdehído o a una β -hidroxicetona. A este producto se le conoce como **aldol**, y a esta reacción se le denomina **adición aldólica** o **condensación aldólica**. Dicha reacción se caracteriza por generar un nuevo enlace carbono-carbono entre el átomo de carbono α al carbonilo de una de las moléculas del aldehído o cetona, y el carbono carbonílico de la otra molécula.

La reacción general se puede ilustrar como sigue:

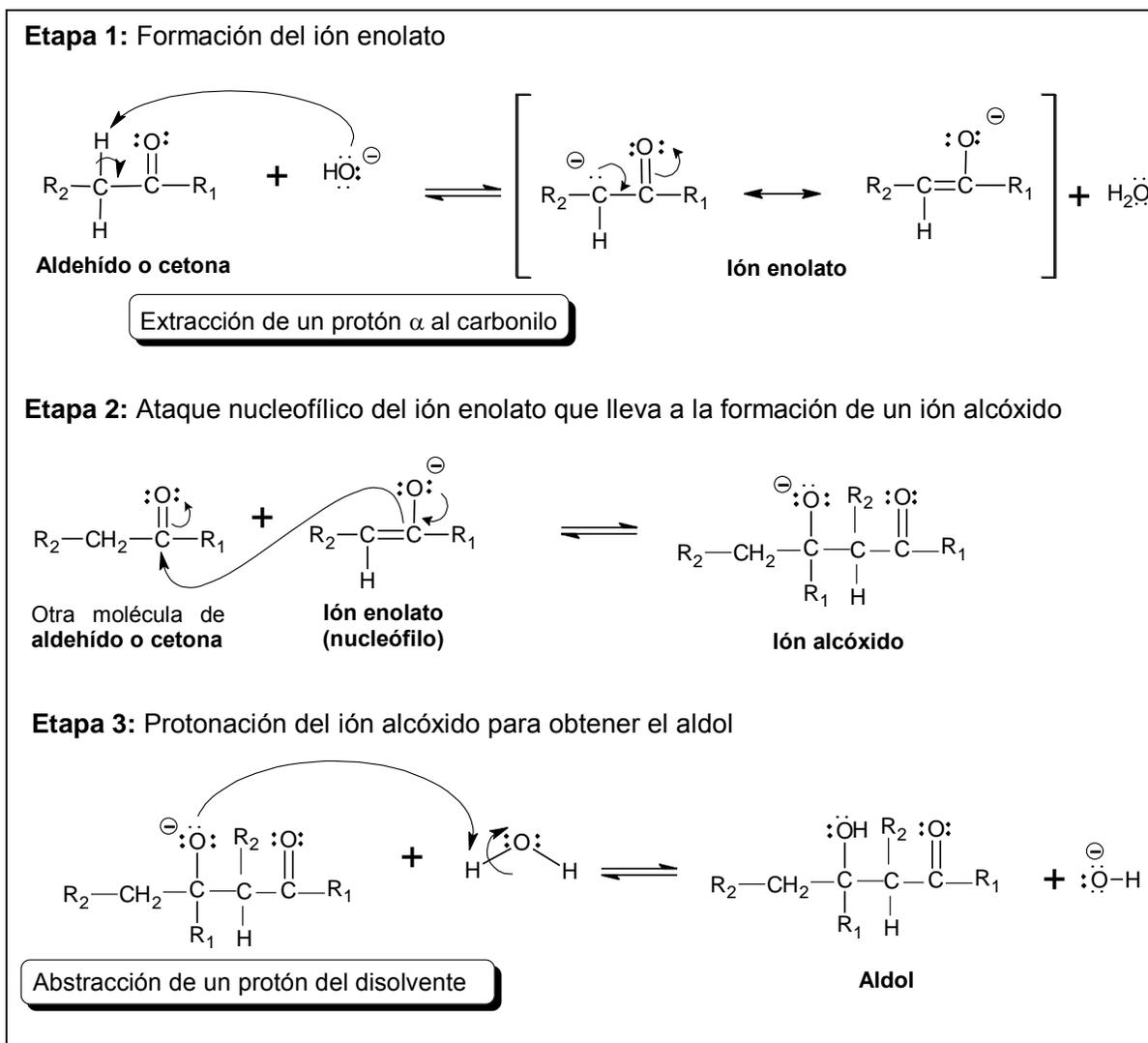


$R_1, R_2 =$ hidrógeno, alquilo, o arilo

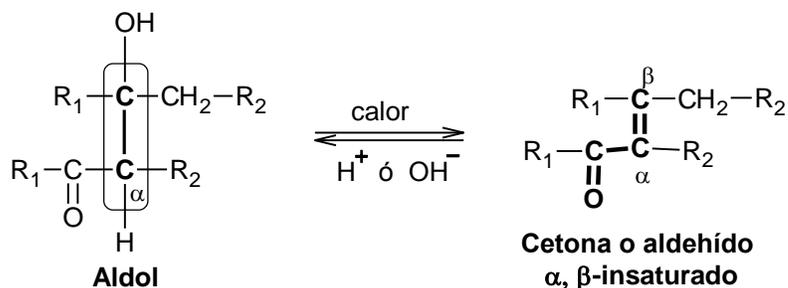
El mecanismo de la condensación aldólica catalizada por una base, es una **adición nucleofílica** de un **ión enolato** a un grupo carbonilo. Dicho mecanismo consiste en tres etapas:

- 1) En la primera etapa se forma el ión enolato mediante la abstracción de un protón del carbono α del compuesto carbonílico (protón ácido), por parte de una base fuerte tal como el ión hidróxido.
- 2) En la segunda etapa, el ión enolato actuando como un nucleófilo fuerte, ataca al carbonilo de una segunda molécula del aldehído ó cetona, formándose así un ión alcóxido.
- 3) En la tercera etapa, el ión alcóxido abstrae un protón del disolvente (normalmente agua o etanol) para dar lugar al aldol.

MECANISMO DE LA ADICIÓN ALDÓLICA CATALIZADA POR BASE

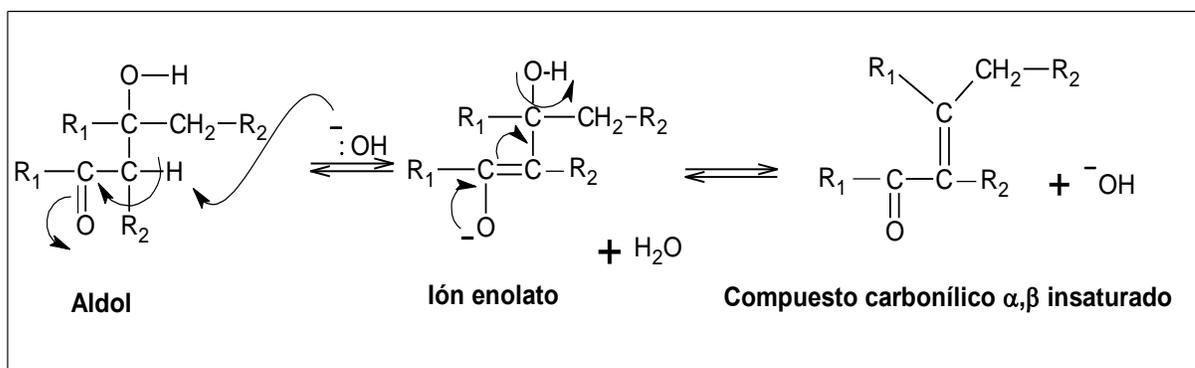


Si el β -hidroxialdehído o β -hidroxicetona, obtenido de la adición aldólica, tienen aún un hidrógeno α y se calienta en medio básico o ácido, se lleva a cabo una **deshidratación** que conduce a un **compuesto carbonílico α,β -insaturado**. Generalmente la deshidratación se realiza con gran facilidad, debido a que la conjugación del doble enlace con el grupo carbonilo, le confiere al producto una extraordinaria estabilidad.



El mecanismo de la deshidratación de un aldol catalizada por base puede ser concertado (eliminación E₂), ó puede consistir en dos pasos (eliminación E₁CB). En el primer paso de este último mecanismo, se lleva a cabo la abstracción por parte de un ión hidróxido, de un hidrógeno α del aldol (hidrógeno relativamente ácido), lo que genera un ión enolato intermediario y una molécula de agua; en el segundo paso, el ión enolato expulsa al ión hidróxido para formar el compuesto carbonílico α, β-insaturado.

MECANISMO DE LA DESHIDRATACIÓN DE ALDOLES CATALIZADA POR BASE (MECANISMO E₁CB)



Si el compuesto carbonílico α,β-insaturado es el producto deseado, se lleva a cabo la reacción aldólica a una alta temperatura; bajo estas condiciones, una vez formado el aldol, éste rápidamente pierde agua para formar el **aldehído o cetona α,β-insaturado**. Existen casos en los que el sistema conjugado que puede obtenerse es tan elevadamente estable, que aún sin usar una temperatura alta se efectúa la deshidratación de una forma muy rápida, obteniéndose el aldehído ó cetona α,β-insaturado como producto único. Lo anterior se observa comúnmente en las reacciones de compuestos carbonílicos aromáticos, debido a que en el producto de deshidratación, el doble enlace se encuentra conjugado con el carbonilo y con un anillo aromático.

Condensación aldólica cruzada

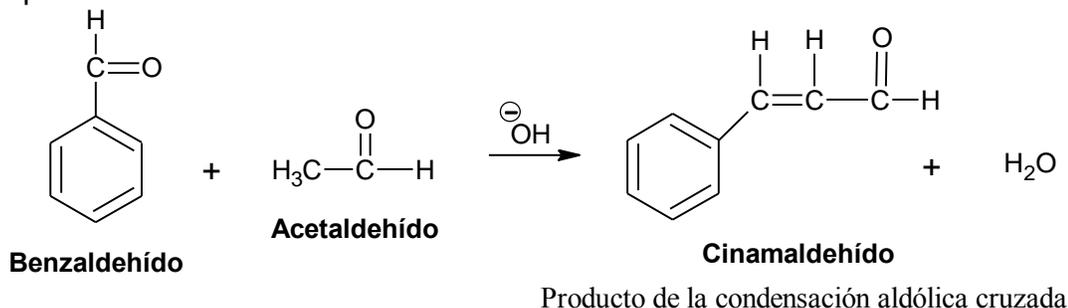
Una condensación aldólica entre dos compuestos carbonílicos diferentes se denomina **condensación aldólica cruzada** o mixta. Si ambos compuestos poseen hidrógenos α , ambos pueden formar un ión enolato, y por ende, se obtiene una mezcla de cuatro productos, dos productos de la adición mixta y dos de la autocondensación. Lógicamente, en estos casos la reacción tiene poca utilidad sintética. Sin embargo, con cierto tipo de compuestos reaccionantes, y utilizando ciertas condiciones de reacción, es posible obtener un solo producto y con buen rendimiento a partir de una condensación aldólica cruzada. Las condiciones son las siguientes:

- Uno de los reactantes **no** debe tener hidrógeno en α (compuesto no enolizable).
- Este reactante debe mezclarse con el catalizador.
- El compuesto con hidrógeno en el carbono α (compuesto enolizable), debe adicionarse lentamente a la mezcla anterior. De esta forma, se genera el ión enolato en presencia de un gran exceso del otro compuesto, lo que favorece la reacción deseada.

La técnica descrita se denomina **condensación aldólica cruzada dirigida**, con ella se asegura que en todo momento la concentración del reaccionante enolizable sea muy baja, por lo que el ión enolato tiene mucho mayor probabilidad de reaccionar con la sustancia carbonílica no enolizable, que con el compuesto carbonílico del cual proviene.

En las condensaciones aldólicas cruzadas donde uno de los reaccionantes es un compuesto aromático, ocurre siempre la deshidratación del producto de la adición cruzada, ya que se genera un compuesto en el que el doble enlace se encuentra conjugado con el anillo aromático y con el grupo carbonilo.

Ejemplo:



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Realice la síntesis de la dibenzalacetona.

Método A:

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, disuelva 0.6 g de NaOH en 6 mL de agua, adicione 5 mL de etanol y agite. Agregue a la disolución, 0.7 mL de benzaldehído y agite. Coloque el matraz en un baño de agua fría, introduzca un termómetro en la mezcla y deje que se enfríe a 20°C aproximadamente. A continuación, adicione gota a gota y con una suave agitación magnética, 0.25 mL de acetona. Posteriormente, agite vigorosamente la mezcla de reacción durante 25 minutos cuidando que la temperatura permanezca entre 20-25°C con la ayuda del baño de agua.

Concluido el tiempo de reacción, enfríe en un baño de hielo. Filtre al vacío el precipitado formado, lávelo con agua fría, déjelo secar y recristalícelo de etanol (*nota*). Pese el producto purificado para calcular el rendimiento de la reacción y determine su punto de fusión.

Método B:

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, disuelva 0.6 g de NaOH en 6 mL de agua, adicione 5 mL de etanol y agite. Coloque el matraz en un baño de agua fría, introduzca un termómetro en la mezcla y deje que se enfríe a 20°C aproximadamente. Agregue a la disolución, gota a gota y con una suave agitación magnética, 0.25 mL de acetona. A continuación, adicione gota a gota, 0.7 mL de benzaldehído. Posteriormente, agite vigorosamente la mezcla de reacción durante 25 minutos, cuidando que la temperatura permanezca entre 20-25°C con la ayuda del baño de agua.

Concluido el tiempo de reacción, enfríe en un baño de hielo. Filtre al vacío el precipitado formado, lávelo con agua fría, déjelo secar y recristalícelo de etanol (*nota*). Pese el producto purificado para calcular el rendimiento de la reacción y determine su punto de fusión.

Método C:

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, mezcle 0.7 mL de benzaldehído con 0.25 mL de acetona y agite. Coloque el matraz en un baño de agua fría, introduzca un termómetro en la mezcla y deje que se enfríe a 20°C aproximadamente. Agregue a la mezcla lentamente y con una suave agitación magnética, una disolución de 0.6 g de NaOH en 6 mL de agua, adicione 5 mL de etanol. Posteriormente, agite vigorosamente la mezcla de reacción durante 25 minutos, cuidando que la temperatura permanezca entre 20-25°C con la ayuda del baño de agua.

Concluido el tiempo de reacción, enfríe en un baño de hielo. Filtre al vacío el precipitado formado, lávelo con agua fría, déjelo secar y recristalícelo de etanol (*nota*). Pese el producto purificado para calcular el rendimiento de la reacción y determine su punto de fusión.

Nota: Si al llevar a cabo la recristalización, la disolución se torna de un color naranja, puede que se encuentre demasiado alcalina, por lo que será necesario agregar ácido clorhídrico diluido 1:1 hasta alcanzar un pH entre 7 y 8. El color de la disolución debe ser amarillo claro.

Con el orden de adición de los reactantes, el punto de fusión y el rendimiento del producto obtenido, complete el siguiente cuadro:

Método	Orden de adición de los reactantes	P. fusión	Rendimiento
A			
B			
C			

ANTECEDENTES

- Reacciones de condensación aldólica, características, mecanismo de reacción en medio básico.
- Reacciones de condensación aldólica cruzada, características generales, condiciones experimentales para que las reacciones de este tipo tengan utilidad sintética.
- Usos de la dibenzalacetona.

CUESTIONARIO

- En las reacciones de condensación aldólica catalizadas por base, ¿mediante qué tipo de mecanismo se obtiene el compuesto β -hidroxi-carbonílico (aldol)? ¿qué especie actúa como nucleófilo y cómo se forma?
- ¿Por qué los hidrógenos de los metilos de la acetona son relativamente ácidos?
- Desarrolle el mecanismo de reacción completo de la síntesis de la dibenzalacetona.
- Escriba algunas reacciones de condensación aldólica cruzada que tengan utilidad sintética.
- Basándose en el rendimiento y punto de fusión de la dibenzalacetona obtenida con los tres métodos, ¿cuál considera que es el mejor método?
- Para obtener un rendimiento óptimo de dibenzalacetona ¿en qué orden se deben adicionar los reactantes y por qué?

BIBLIOGRAFIA

A.I. Vogel, *A textbook of Practical Organic Chemistry, 5a. Edición*, Longmans Scientific and Technical, New York, 1989.

R.J.W. Cremllyn y R.H. Still, *Named and Miscellaneous Reactions in Organic Chemistry*, Heinman Educational Books Ltd, Londres, 1967.

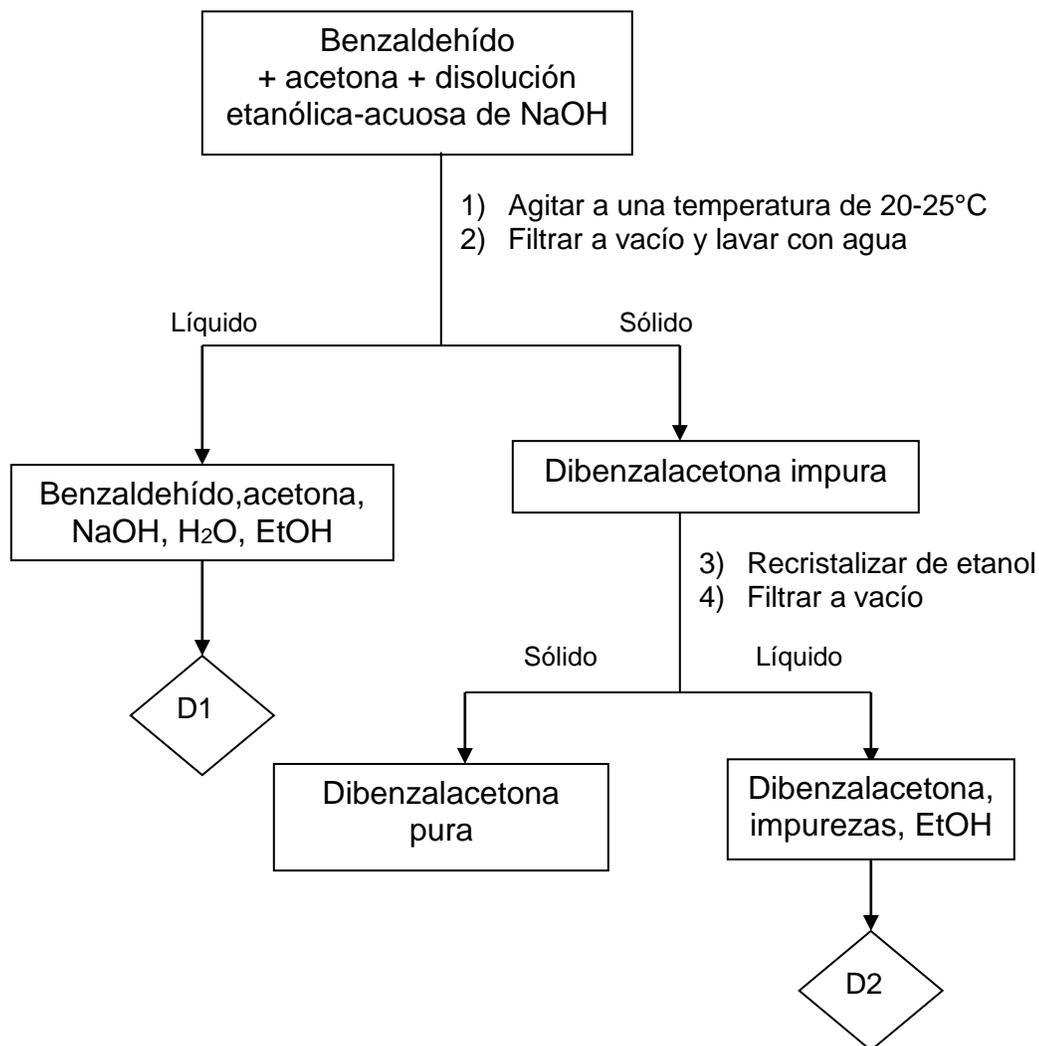
J.W. Lehman, *Operational Organic Chemistry*, 3era edición, Prentice Hall, New Jersey, 1999.

J.R. Mohring y C.N. Hammond, *Experimental Organic Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 1997.

F.A. Carey, *Química Orgánica*, 3a. edición, Mc Graw Hill, Madrid, 1999.

L.G. Wade, *Química Orgánica*, 5a. edición, Pearson Prentice Hall, Madrid, 2004.

OBTENCIÓN DE DIBENZALACETONA



D1: Filtrar, mandar los sólidos a incineración. Tratar el filtrado con carbón activado hasta que la solución quede incolora; neutralizar y desechar por el drenaje.

D2: Filtrar, mandar los sólidos a incineración. Destilar el filtrado para recuperar el etanol.

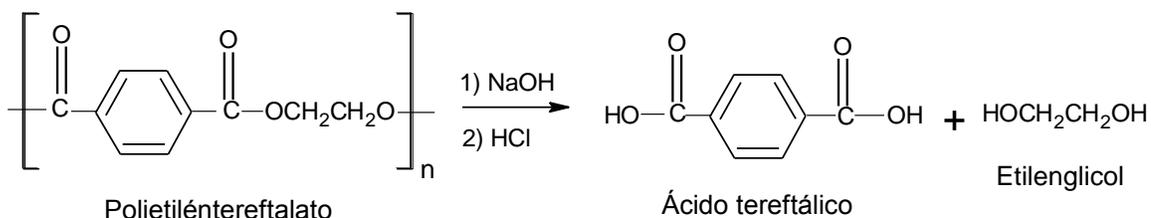
EXPERIMENTO 8

REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO
HIDRÓLISIS BÁSICA DEL POLIETILENTEREFTALATO

OBJETIVOS

- Efectuar una reacción de hidrólisis básica sobre un poliéster.
- Obtener ácido tereftálico a partir del polietilentereftalato de envases (PET).
- Conocer un método de reciclado químico del PET.

REACCIÓN



MATERIAL

Matraz bola fondo plano de 50 mL	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1
Refrigerante con mangueras	1	Parilla con agitación magnética	1
Probeta graduada de 10 mL	1	Bomba de agua sumergible	1
Embudo de vidrio	1	Espátula	1
Vaso de precipitados de 100 ml	1	Pinza de 3 dedos con nuez	1
Embudo Buchner con alargadera	1	Matraz Kitasato con manguera	1
Agitador de vidrio	1	Pipeta graduada de 5 ml	1
Barra magnética	1	Frasco de cromatografía	1

SUSTANCIAS

Disolución de hidróxido de sodio al 40 %	8.0 ml	Acetato de etilo	9.0 mL
Ácido clorhídrico concentrado	5.0 ml	Metanol	1.0 mL
PET de botella cortado	1.0 g	Etanol	1.0 mL

INFORMACIÓN RECICLAJE DEL POLIETILÉNTEREFTALATO. HIDRÓLISIS ÁCIDA Y BÁSICA DE ÉSTERES. REACCIONES DE *SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL ACILO* (S_NAc).

El polietiléntereftalato o tereftalato de polietileno mejor conocido como PET, fue descubierto y patentado en 1941 por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson. Este polímero se usa principalmente para fabricar botellas desechables, películas y fibras textiles. Se emplea en la fabricación de la mayoría de recipientes para bebidas, ya que los envases obtenidos son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia a impactos; además tienen cierre hermético, no alteran las propiedades del contenido y no son tóxicos. Millones de toneladas de botellas de PET se producen cada año en el mundo, la mayoría de éstas termina en tiraderos de basura coadyuvando al deterioro ambiental.

Se conocen tres clases de proceso para reciclar el PET:

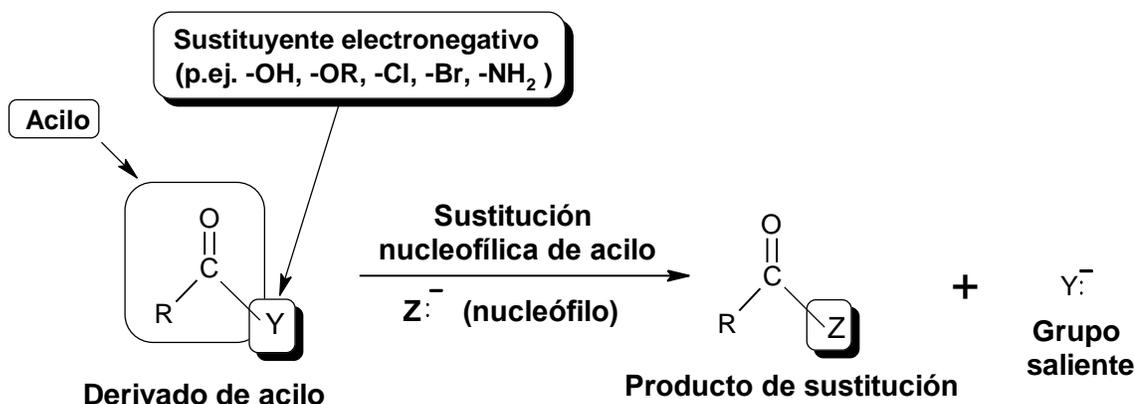
- 1) El **reciclado físico** o **mecánico**, el cual consiste en la separación, lavado y triturado, para ser utilizado en procesos de inyección o moldeo de productos de menor calidad, o bien, nuevamente en la fabricación de envases, los cuales debido a posible contaminación, ya no poseen grado alimenticio.
- 2) El **reciclado energético**, que consiste en quemar el PET para la recuperación de calor (~6,300 Kcal/Kg).
- 3) El **reciclado químico**, que consiste en **depolimerizar** el PET en fragmentos pequeños por medio de una reacción química. Existen diversos tipos de reciclado químico dependiendo de la reacción implicada y de los productos obtenidos. Entre los métodos más utilizados de reciclado químico se encuentran: la **glicólisis**, la **metanólisis** y la **hidrólisis**. El presente experimento consiste en el reciclado químico del PET de envases mediante una hidrólisis básica.

Ésteres, reacciones de sustitución nucleofílica de acilo (S_NAc)

Los compuestos que contienen el grupo funcional: $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R'$ se conocen como **ésteres**. R puede ser hidrógeno, alquilo o arilo, y R' puede ser alquilo ó arilo.

Un éster consta de dos partes; una de éstas proviene de un ácido carboxílico y se le llama *acilo*, la otra parte deriva de un alcohol y se le denomina *grupo alcoxílo*.

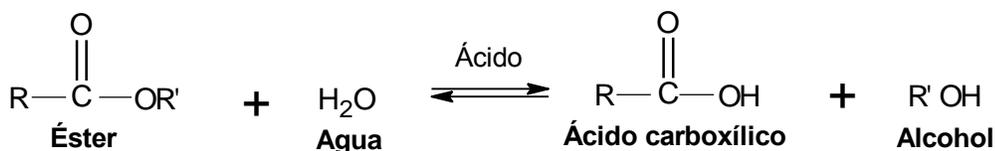
Los ésteres pertenecen a un grupo de compuestos denominado *derivados de acilo*. Los derivados de acilo están constituidos por un grupo acilo unido a un sustituyente electronegativo, el cual puede actuar como grupo saliente en una reacción de sustitución nucleofílica, de ahí que a este tipo de reacción se le conozca como **sustitución nucleofílica de acilo** (S_NAc).



Los ésteres se hidrolizan cuando se calientan con agua en presencia de ácidos ó bases fuertes. La hidrólisis de los ésteres es la más estudiada y mejor comprendida de todas las reacciones de *sustitución nucleofílica en el acilo*.

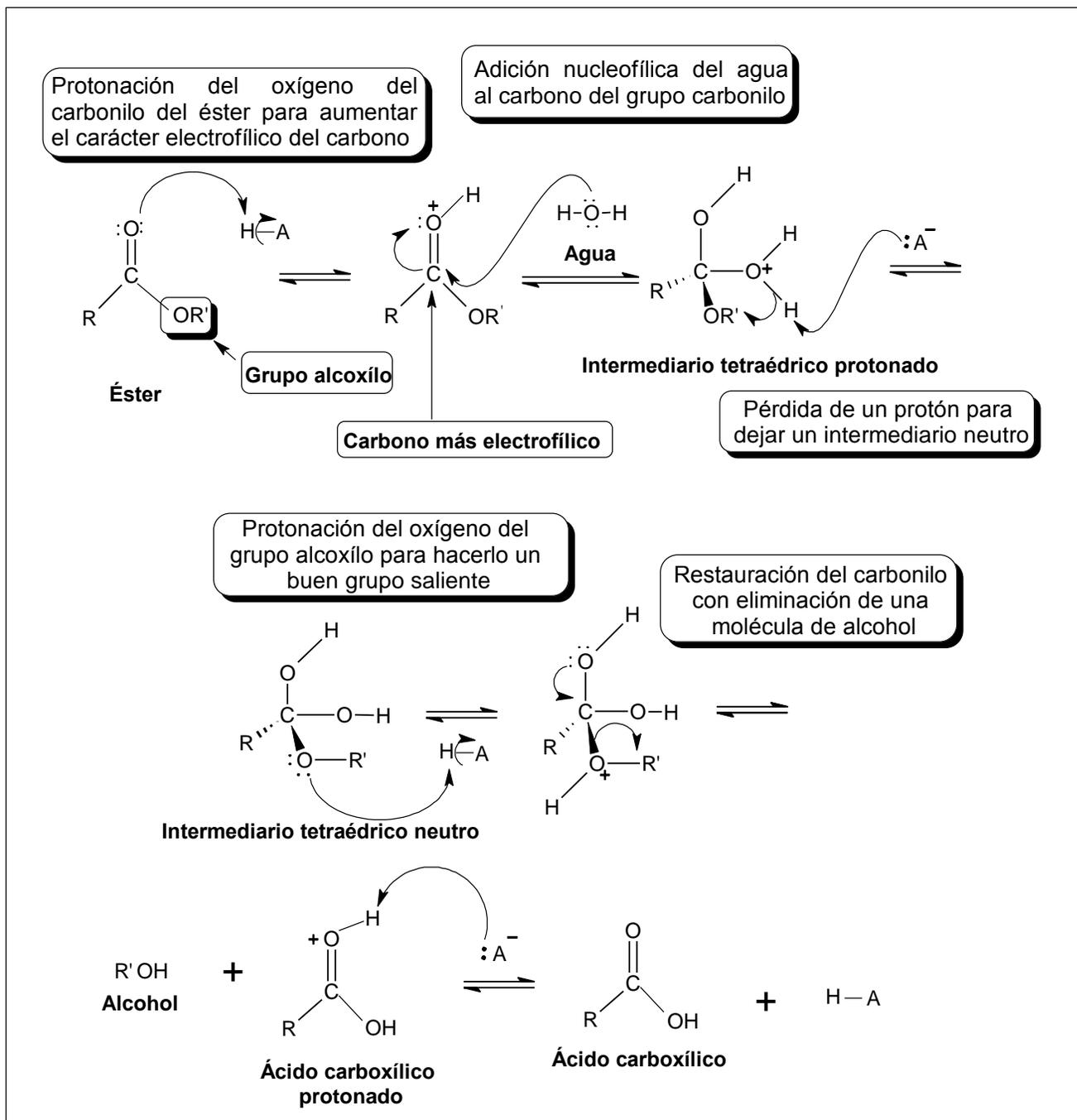
Hidrólisis de ésteres con catálisis ácida

La hidrólisis de los ésteres en ácido acuoso diluido es una reacción en **equilibrio**, es el proceso inverso de la *esterificación de Fisher*. En presencia de exceso de agua, el equilibrio se desplaza hacia la formación de ácido carboxílico y alcohol.



Como se mencionó anteriormente, la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica en el acilo. El ácido se utiliza en cantidades catalíticas, su función es protonar al oxígeno carbonílico del éster para aumentar el carácter electrofílico del carbono del carbonilo, y en consecuencia hacerlo más susceptible al ataque nucleofílico del agua, que es un nucleófilo débil. Este ataque da lugar a la formación de un intermediario tetraédrico protonado, el cual posteriormente pierde un protón para generar un intermediario tetraédrico neutro. La protonación del grupo alcoxilo de este intermediario lo transforma en un buen grupo saliente: un alcohol; la expulsión del alcohol con la regeneración del carbonilo da lugar a un ácido carboxílico protonado, que por último pierde un protón formándose el ácido carboxílico neutro.

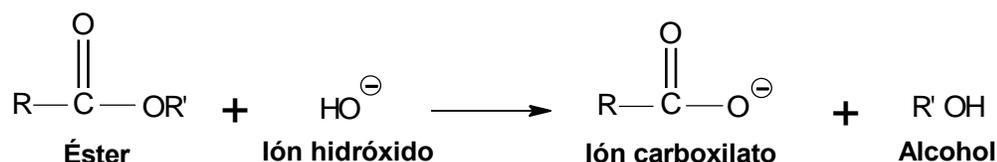
MECANISMO DE HIDRÓLISIS DE ÉSTERES CON CATÁLISIS ÁCIDA



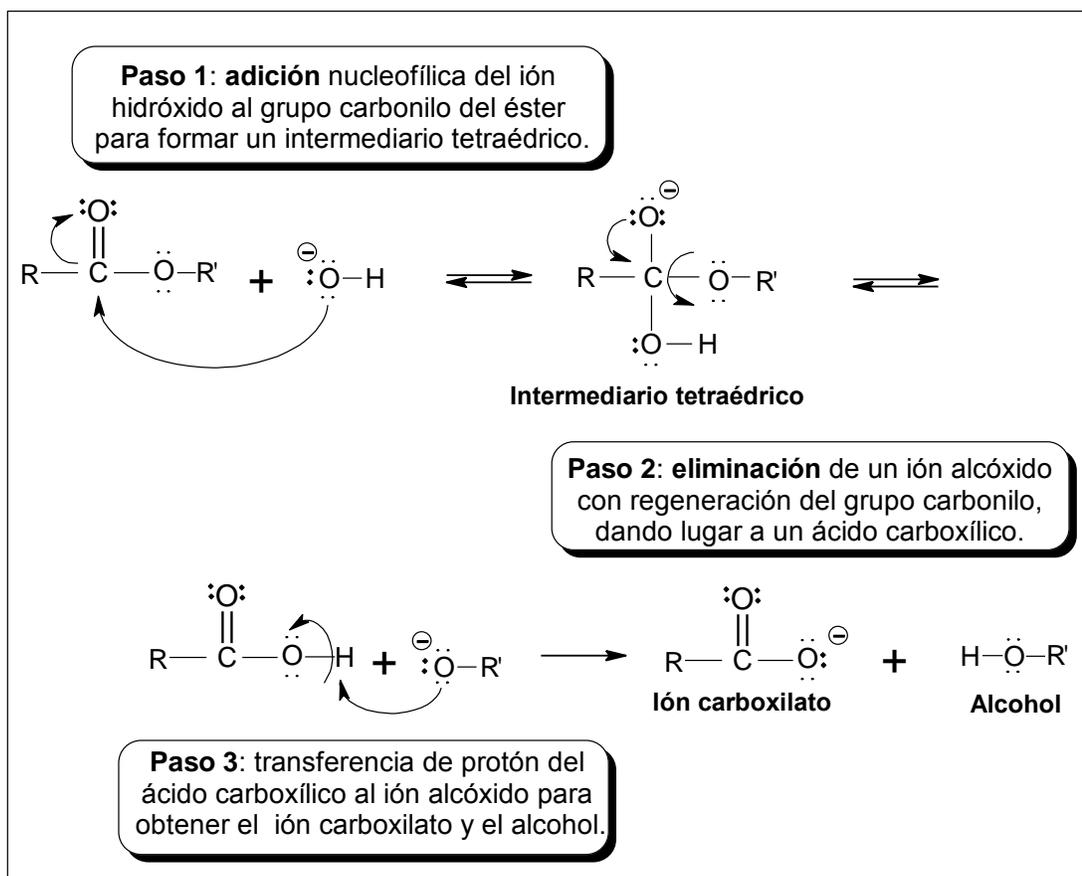
Hidrólisis de ésteres en medio básico

La hidrólisis de los ésteres en condiciones básicas se conoce como *saponificación*, haciendo referencia a su uso para fabricar jabones. Las bases que suelen utilizarse son el NaOH y el KOH.

A diferencia de la reacción análoga catalizada por ácidos, la hidrólisis de ésteres en solución acuosa básica es **irreversible**, lo cual se debe a que los ácidos carboxílicos se convierten en sus iones carboxilato correspondientes, que son estables bajo las condiciones de reacción. Debido a que se consume, el ión hidróxido es un reactivo no un catalizador; cada mol de éster a hidrolizar requiere una mol de hidróxido.



Esta reacción se efectúa también a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica en el acilo, siguiendo un proceso de **adición – eliminación** que implica al ión hidróxido como nucleófilo. Aunque el grupo carbonilo de un éster no es fuertemente electrofílico, el ión hidróxido es un buen nucleófilo y ataca al carbono del carbonilo para formar un intermediario tetraédrico (**adición**), el cual posteriormente se disocia en un ácido carboxílico y un ión alcóxido (**eliminación**). El ácido carboxílico y el ión alcóxido llevan a cabo una reacción ácido-base entre sí, para formar un ión carboxilato y un alcohol. El mecanismo de reacción detallado de la hidrólisis básica de ésteres se muestra a continuación.

MECANISMO DE HIDRÓLISIS DE ÉSTERES EN MEDIO BÁSICO


El paso 1 del anterior mecanismo es el que tiene la mayor energía de activación, por lo que es el que determina la rapidez de reacción. Los primeros dos pasos son reversibles, pero el último paso no lo es, lo que hace que la reacción total sea irreversible.

En resumen, las principales diferencias entre la hidrólisis de ésteres con catálisis ácida y en medio básico son:

1. Para la hidrólisis en ácido acuoso, sólo se requiere una cantidad catalítica del ácido. Para la hidrólisis en base acuosa, se requieren cantidades equimolares de la base, porque ésta es un reactivo.
2. La hidrólisis de un éster en ácido acuoso es reversible. La hidrólisis en medio básico es irreversible: el ión carboxilato no puede ser atacado por el alcohol bajo las condiciones de reacción.

PROCEDIMIENTO

Coloque aproximadamente 1.0 g. de PET de botella transparente finamente cortado (*nota 1*), en un matraz bola fondo plano de 50 mL, adicione 8.0 ml de disolución de hidróxido de sodio al 40% m/v y una barra magnética. Caliente a reflujo con agitación magnética la mezcla de reacción durante aproximadamente 50 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, filtre la mezcla por gravedad en caliente y lave los residuos sólidos con un poco de agua destilada caliente.

Deje enfriar el filtrado a temperatura ambiente. Agregue gota a gota y con agitación, ácido clorhídrico concentrado hasta un pH = 1. Evapore el exceso de agua de la disolución mediante calentamiento a ebullición, hasta reducir el volumen a unos 5 mL. Enfríe en baño de hielo para promover la máxima precipitación del producto. Filtre el sólido al vacío y lávelo con agua helada. Deje secar el producto y péselo (*nota 2*).

Para verificar la identidad del producto y determinar su pureza, lleve a cabo una cromatografía en capa fina comparativa con un estándar de ácido tereftálico. Utilice como eluyente una mezcla de acetato de etilo:metanol 90:10, y revele con luz UV.

Considerando que por cada unidad repetitiva del polietiléntereftalato se debe obtener un mol de ácido tereftálico y que la masa de la unidad repetitiva es de 192 g, calcule el rendimiento de la reacción con la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{moles obtenidas de ácido tereftálico}}{\text{no. de unidades repetitivas del PET utilizado}} \times 100$$

Notas:

- 1) Si es posible, cortar el PET en cuadros de aproximadamente 5 mm² o menos.
- 2) El ácido tereftálico sublima a 400 °C

ANTECEDENTES

- a) Hidrólisis de ésteres en medio ácido y básico, características, condiciones de reacción y mecanismos.
- b) Características estructurales, propiedades físicas, y usos del polietiléntereftalato.
- c) Diferentes métodos de reciclaje del PET; características, ventajas y desventajas de cada método.

CUESTIONARIO

- 1) ¿Cuál es la relación estequiométrica entre el NaOH y el PET en la reacción de hidrólisis básica?
- 2) ¿Cuál es la relación molar experimental utilizada entre el NaOH y el PET?
- 3) ¿Cuál es la razón de filtrar la mezcla en caliente, una vez terminado el tiempo de reacción? ¿Qué sustancias se encontraban en el filtrado?
- 4) ¿Qué reacción se llevó a cabo al agregar el ácido clorhídrico? Escriba la ecuación de la reacción correspondiente.
- 5) ¿En dónde quedó el etilenglicol y como lo recuperaría?
- 6) Proponga un mecanismo de reacción para la hidrólisis del PET con NaOH.

BIBLIOGRAFÍA

D. Kaufman, "New Compounds from Old Plastics: Recycling PET Plastics via Depolymerization", J.Chem. Ed., 76, 1999.

A.N. Cammidge, "An Undergraduate Experiment in Polyester (PET) Synthesis", J.Chem. Ed., 76, 1999.

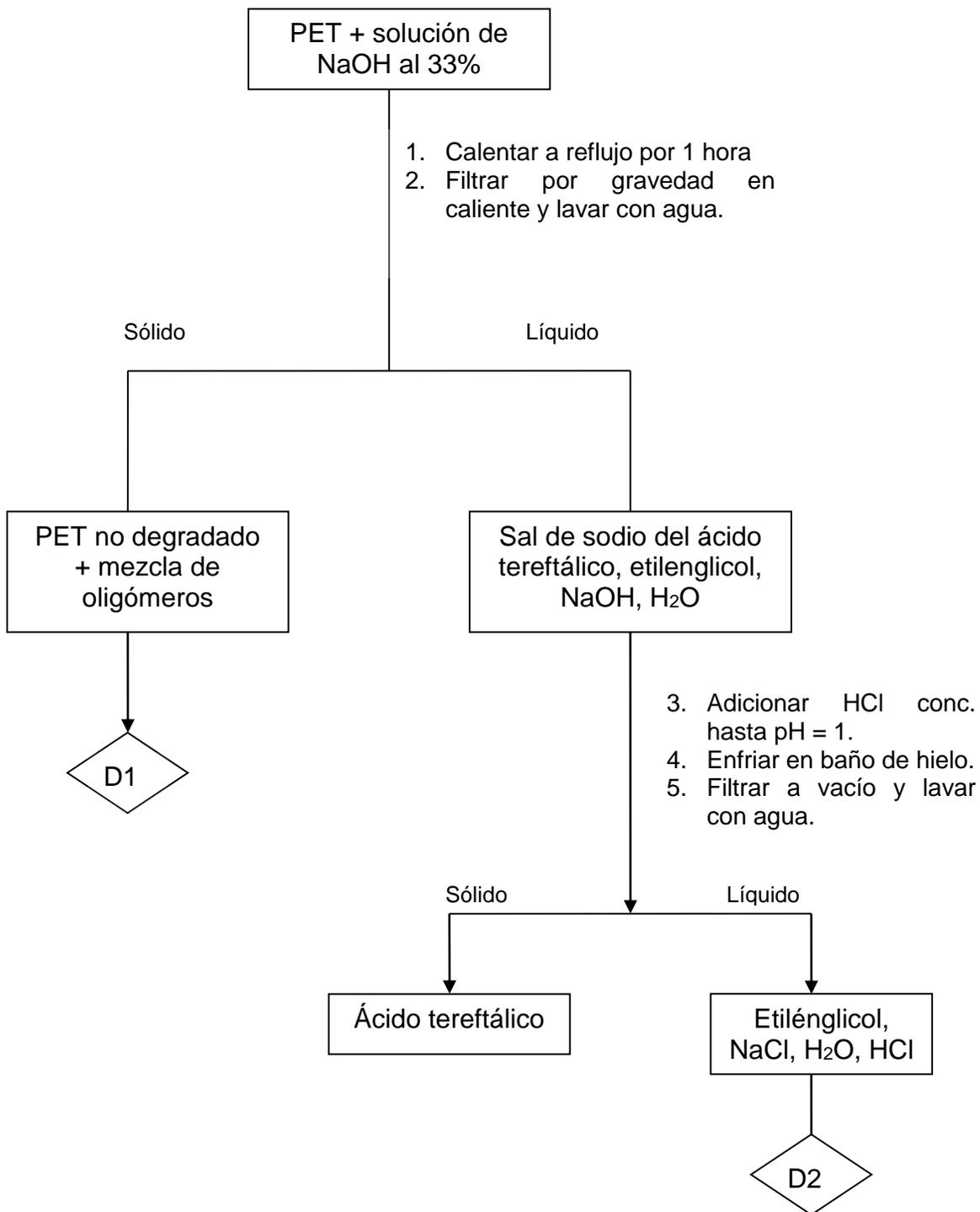
Ch. Manas y K.R. Salil, *Plastics Technology Handbook*, 3a. edición, 1998

L.G. Wade, *Química Orgánica*, 5a edición, Pearson Educación S.A., Madrid, 2004.

F.A Carey, *Química Orgánica*, 6a edición, Mcgraw-Hill Interamericana, México, 2006.

W.H. Brown, *Introducción a la Química Orgánica*, Compañía Editorial Continental, México, 2002.

HIDRÓLISIS BÁSICA DEL POLIETILÉNTEREFALATO



D1: Reutilizar en otro ciclo de hidrólisis.

D2: Neutralizar, destilar el agua y el etilenglicol a presión reducida, desechar el residuo.

EXPERIMENTO 9

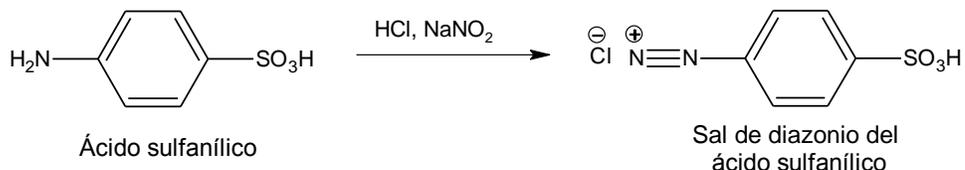
REACCIONES DE DIAZOACIÓN DE AMINAS PRIMARIAS AROMÁTICAS
OBTENCIÓN DE ANARANJADO DE METILO

OBJETIVOS

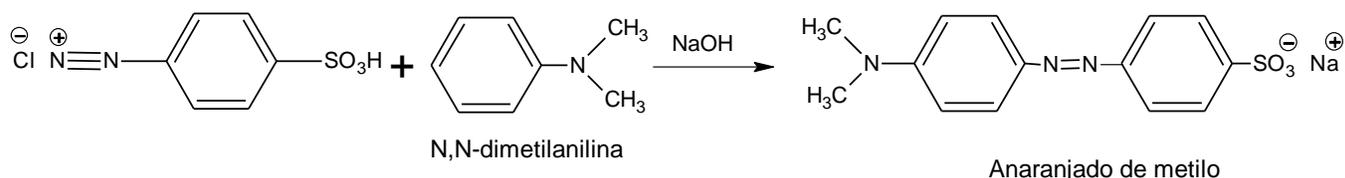
- Ilustrar la reacción de diazoación de aminas primarias aromáticas.
- Obtener un colorante azoico, mediante las reacciones de diazoación del ácido sulfanílico y acoplamiento de la sal de diazonio obtenida con N,N-dimetilanilina.
- Probar las propiedades como colorante textil del producto obtenido en diferentes fibras.

REACCIONES

Diazoación:



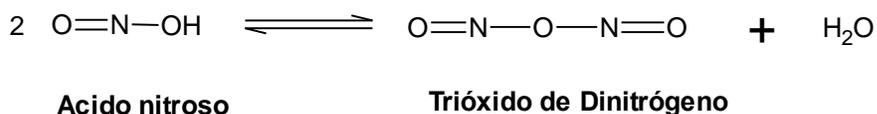
Acoplamiento:



MATERIAL

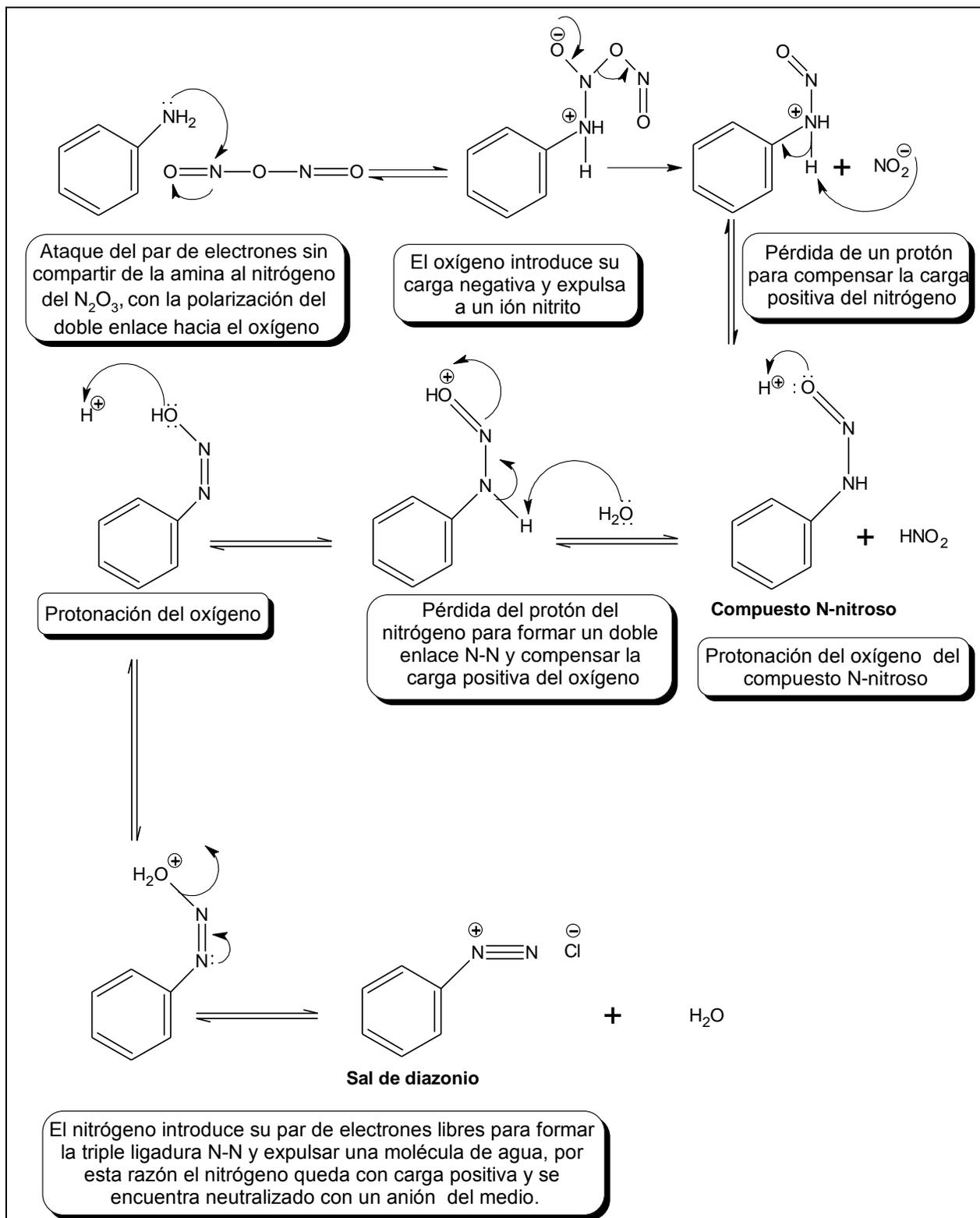
Agitador de vidrio	1	Espátula	1
Pipeta graduada de 1 mL	2	Recipiente de peltre	1
Embudo Buchner con alargadera	1	Matraz Kitasato con manguera	1
Vaso de precipitados de 100 mL	1	Pipeta graduada de 5 ml	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Termómetro	1
Vidrio de reloj	1	Pinza de tres dedos con nuez	1
Parilla con agitación magnética	1		

El ácido nitroso en disolución acuosa se encuentra en equilibrio con especies tales como el trióxido de dinitrógeno (N₂O₃), también llamado anhídrido nitroso.



En la reacción de diazoación, el verdadero reactivo puede ser el N₂O₃. El mecanismo de la reacción se inicia con el ataque de la amina, con su par de electrones libre, al trióxido de dinitrógeno; el intermediario formado expulsa un ión nitrito, el cual, actuando como base, abstrae un protón del intermediario, recuperando así el nitrógeno su par de electrones y generándose un compuesto N-nitroso. Posteriormente, mediante una serie de transferencias rápidas de protones y la pérdida final de una molécula de agua, se obtiene la sal de diazonio.

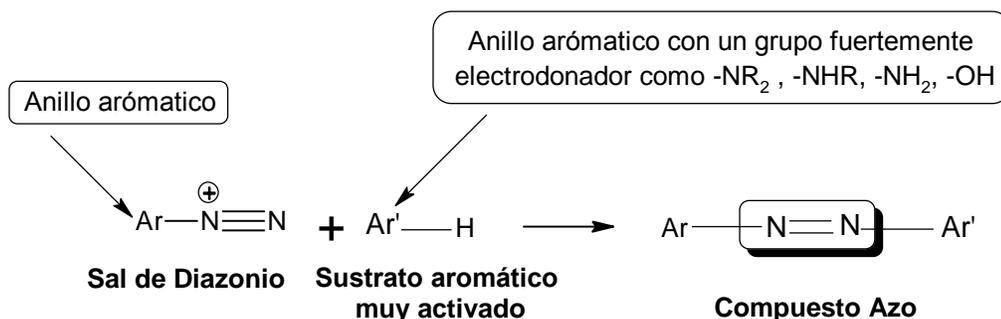
MECANISMO DE REACCIÓN DE DIAZOACIÓN



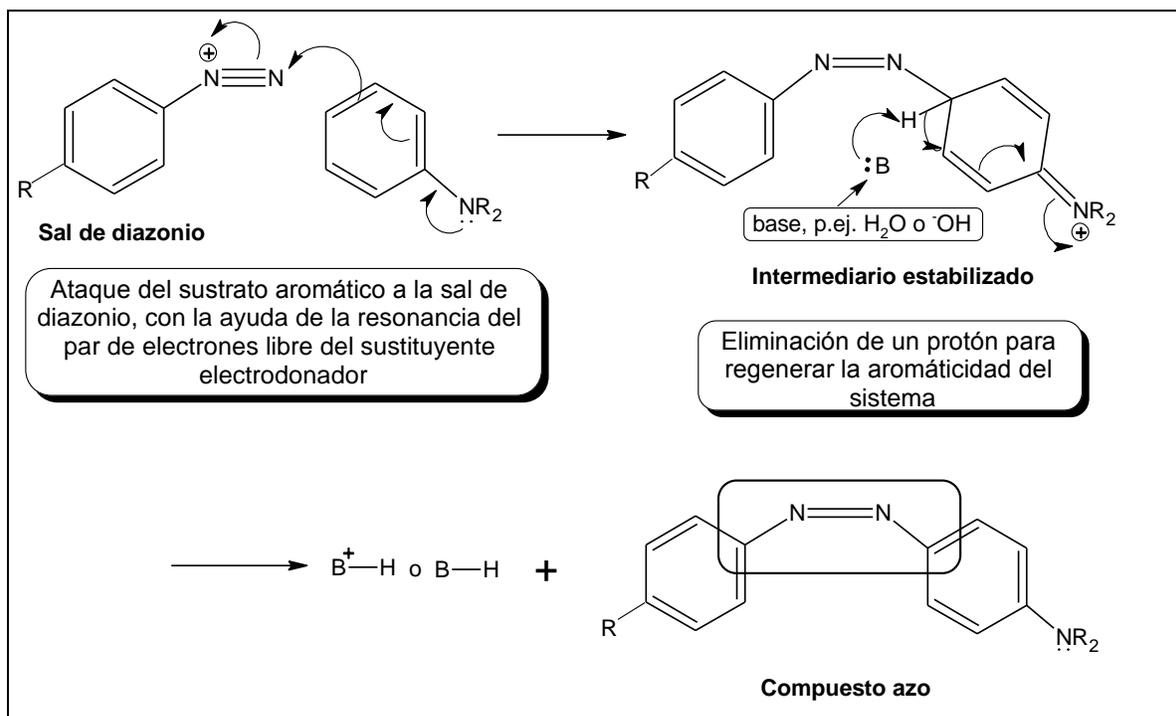
Reacción de acoplamiento

En condiciones apropiadas, las sales de diazonio pueden reaccionar como reactivos **electrofílicos** en sustituciones aromáticas, para dar productos llamados **compuestos azo** ó **azoicos**, a esta reacción se le conoce como reacción de **acoplamiento**. Los compuestos azo son sustancias intensamente coloridas, por lo que una gran variedad de este tipo de compuestos se utilizan como colorantes artificiales. Las coloraciones pueden ser amarillas, naranjas, rojas, cafés, azules e incluso verdes, dependiendo de la estructura del compuesto.

Como las sales de diazonio son poco electrofílicas, sólo reaccionan con compuestos aromáticos muy activados, es decir, que tengan grupos fuertemente electrodonadores como $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$ ó $-\text{NH}_2$. Por lo general, la sustitución se realiza en la posición *para* con respecto al grupo activante.



La reacción se inicia con el ataque del par de electrones de un enlace π del anillo aromático al nitrógeno externo de la sal de diazonio, lo cual induce el desplazamiento de uno de los enlaces de la triple ligadura nitrógeno-nitrógeno hacia el nitrógeno central, que lleva a la neutralización de la carga positiva que éste soportaba, y al mismo tiempo, a la formación de un intermediario con carga positiva estabilizado por resonancia. Posteriormente, dicho intermediario pierde un protón con la ayuda de una base presente en el medio, para restablecer la aromaticidad del anillo, formándose de esta manera el compuesto azo.

MECANISMO DE LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO

PROCEDIMIENTO

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, coloque 0.5 g de ácido sulfanílico, 0.3 mL de N,N-dimetilanilina y 0.25 mL de HCl concentrado, agite. Agregue 2.5 mL de agua, agite y enfríe la mezcla de reacción en baño de hielo a una temperatura entre 0 a 5°C.

Manteniendo dicha temperatura, adicione 0.15 g de nitrito de sodio y agite. Retire el matraz del baño de hielo y continúe agitando hasta que la mezcla llegue a temperatura ambiente (adquiere una coloración rojo oscuro). Agregue gota a gota y agitando una disolución de NaOH al 10% hasta obtener un pH = 10. Adicione a la mezcla de reacción 1 g de cloruro de sodio y caliéntela en una parilla agitando constantemente con una varilla de vidrio; suspenda el calentamiento cuando inicie la ebullición. Deje enfriar a temperatura ambiente y después enfríe en baño de hielo. Filtre al vacío el sólido formado y lávelo con un poco de disolución saturada de NaCl. Una vez seco, pese el producto y determine el rendimiento. Al ser una sal sódica, el punto de fusión del anaranjado de metilo es mayor a 300°C.

Pruebas de Tinción (opcional)

En un vaso de precipitados, prepare 10 mL de una disolución acuosa al 1% del colorante, caliente a ebullición, introduzca cortes pequeños de telas de algodón, lana y seda de preferencia blancos. Mantenga la ebullición durante 5 minutos agitando constantemente con una varilla de vidrio. Retire los cortes de tela y enjuáguelos con agua. Registre sus observaciones.

ANTECEDENTES

- a) Reacciones de formación de sales de diazonio (diazoción), características, condiciones de reacción y mecanismo.
- b) Reacciones de acoplamiento de sales de diazonio con compuestos aromáticos, características, condiciones de reacción y mecanismo.
- c) Efecto del pH en el acoplamiento de las sales de diazonio con aminas y fenoles.
- d) Métodos para la aplicación de colorantes azoicos en distintos tipos de fibras textiles.

CUESTIONARIO

- 1) ¿Cómo se evita que se descompongan las sales de diazonio aromáticas?
- 2) En la obtención del anaranjado de metilo, ¿la sal de diazonio proviene del ácido sulfanílico o de la N,N-dimetilanilina? Explique.
- 3) ¿Qué intervalo de pH se requiere para que la reacción de acoplamiento de sales de diazonio con aminas y fenoles sea óptima? Explique.
- 4) ¿Por qué el anaranjado de metilo es un colorante eficiente para teñir fibras de origen natural?
- 5) Compare los métodos de síntesis de los dos colorantes preparados en el curso, y describa sus similitudes y diferencias.

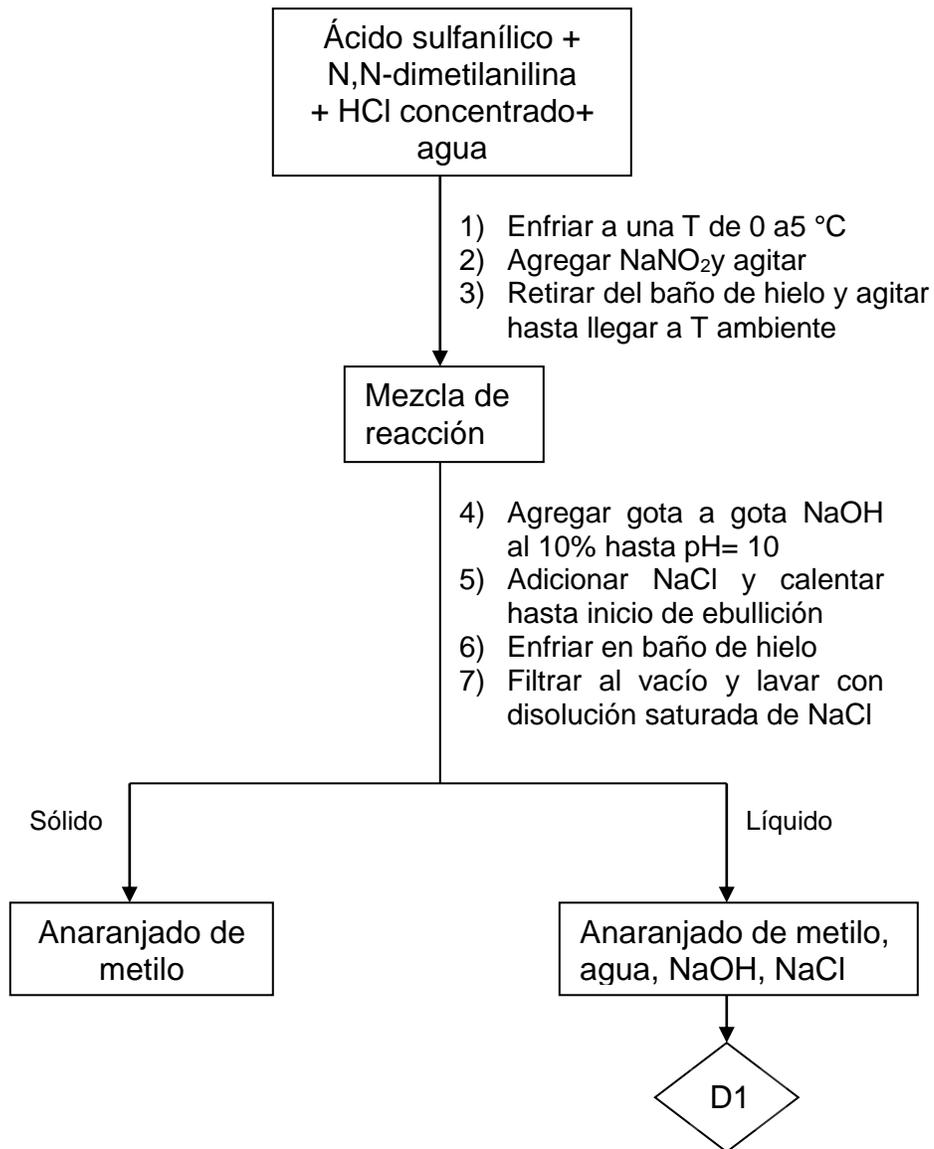
BIBLIOGRAFÍA

A.I. Vogel, *Elementary Practical Organic Chemistry, Part 1, Scale Preparations*, Longmans, 2da. edición, Londres, 1970.

R.Q. Brewster, *Curso Práctico de Química Orgánica*, Editorial Alhambra, Madrid, 1970.

J.D. Caseiro, *Basic Principles of Organic Chemistry*, W. A. Benjamin, Estados Unidos, 1965.

OBTENCIÓN DE ANARANJADO DE METILO



D1: Neutralizar. Filtrar los residuos sólidos. Desechar el filtrado y almacenar el sólido para su posterior incineración.