

# **VIII. EXPERIMENTOS ALTERNOS**

EXPERIMENTO ALTERNO I

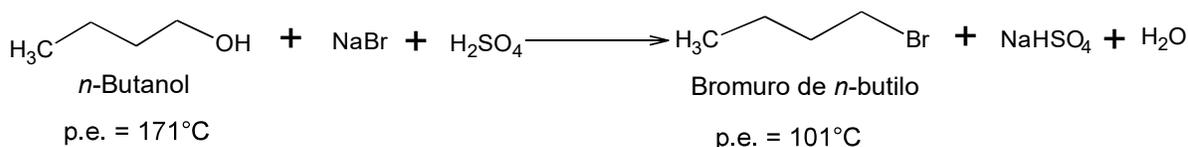
SÍNTESIS DE HALUROS DE ALQUILO A PARTIR DE ALCOHOLES

OBTENCIÓN DE BROMURO DE *n*-BUTILO

OBJETIVOS

- Ejemplificar una reacción de sustitución nucleofílica alifática bimolecular ( $S_N2$ )
- Obtener un bromuro de alquilo a partir de un alcohol primario empleando bromuro de sodio y ácido sulfúrico.
- Identificar al haluro de alquilo obtenido a través de pruebas químicas.

REACCIÓN



MATERIAL

Matraz bola fondo plano	1	Bomba de agua sumergible	1
T de destilación	1	Tubos de ensayo	2
Termómetro	1	Espátula	1
Portatermómetro	1	Pipeta graduada de 5 mL	2
Refrigerante con mangueras	1	Vaso de precipitados de 100 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Recipiente de plástico	1
Colector	1	Vidrio de reloj	1
Probeta graduada de 10 ml	1	Pinzas de tres dedos con nuez	2
Parilla con agitación	1	Barra magnética	1
Embudo de separación con tapón	1		

SUSTANCIAS

<i>n</i> -Butanol	3.0 mL	Etanol	0.5 mL
Bromuro de sodio	3.0 g	Nitrato de plata al 5%	0.5 mL
Ácido sulfúrico concentrado	3.0 mL	Bromo en $\text{CCl}_4$	0.5 mL
Bicarbonato de sodio al 10%	5.0 mL		

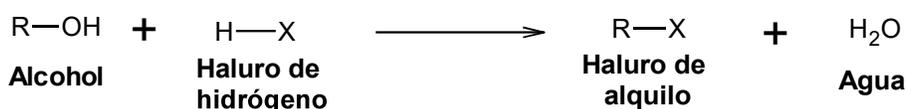
**INFORMACIÓN.** SÍNTESIS DE HALUROS DE ALQUILO A PARTIR DE ALCOHOLIOS PRIMARIOS. REACCIONES DE *SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA BIMOLECULAR (S<sub>N</sub>2)*.

Los **haluros de alquilo** tienen la fórmula general **R-X**, donde **R** es un grupo alquilo y **X** es un halógeno.

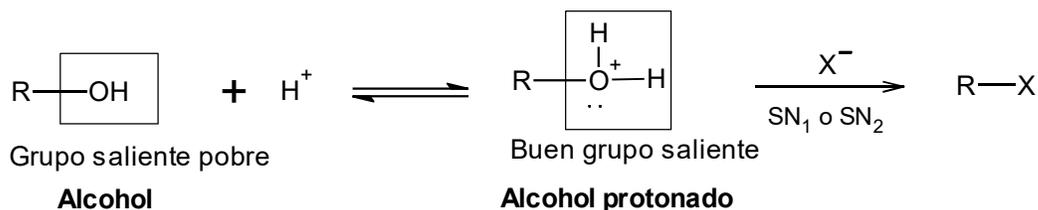
Los haluros de alquilo se pueden obtener a partir de alcoholes. Se utilizan diversos reactivos para realizar esta transformación.

**Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno**

Un método de síntesis de haluros de alquilo, consiste en la reacción de un alcohol con un haluro de hidrógeno, generalmente HCl ó HBr.



Los alcoholes se protonan en presencia de un ácido fuerte como lo es el haluro de hidrógeno. La protonación transforma al grupo hidroxilo (OH), un grupo saliente pobre, en un buen grupo saliente (H<sub>2</sub>O). Una vez formado el alcohol protonado, es factible que ocurra una reacción de sustitución nucleofílica, donde el ión haluro (**X<sup>-</sup>**) actúa como nucleófilo y una molécula de agua es el grupo saliente. El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo dicha sustitución depende de la estructura del alcohol.



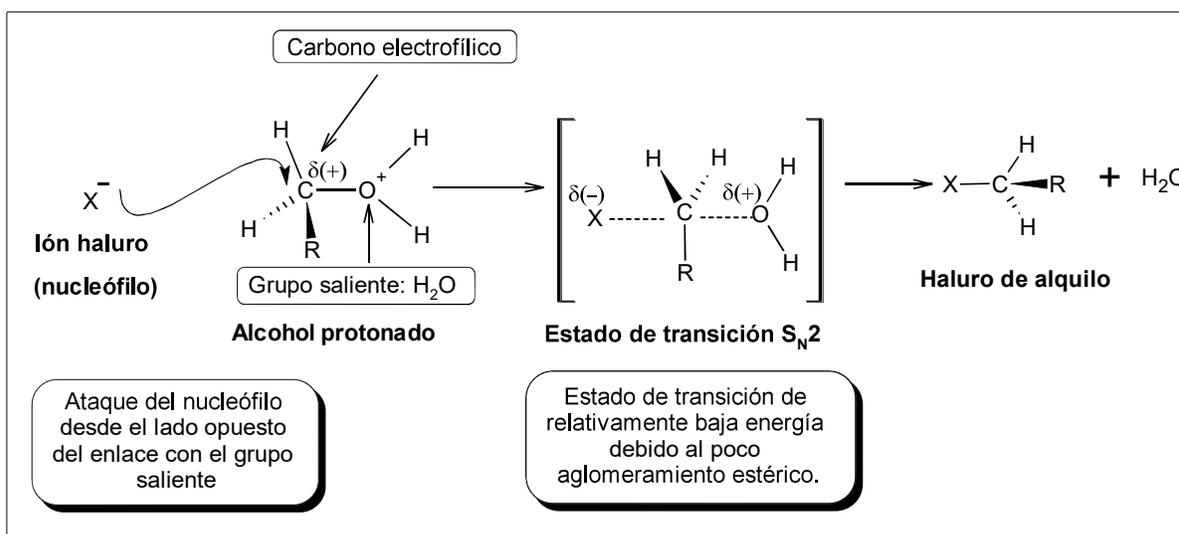
Las reacciones de los alcoholes terciarios y secundarios con haluros de hidrógeno siguen un mecanismo S<sub>N</sub>1, que implica la formación de carbocationes intermediarios, estas reacciones suelen ser relativamente rápidas. Esto es una consecuencia de la estabilidad relativa de los carbocationes terciarios y secundarios. El mecanismo mediante el cual el alcohol **metílico** y los alcoholes **primarios** se transforman en haluros de alquilo, **no** involucra carbocationes intermediarios, debido a que los carbocationes metilo y primarios son demasiado inestables. El mecanismo que se lleva a cabo con dichos sustratos consiste en dos etapas.

1.- El primer paso es la transferencia de un protón desde el haluro de hidrógeno (o desde un catalizador ácido adicionado a la mezcla de reacción) al alcohol, dando lugar a la formación de un ión oxonio (alcohol protonado). Esta es una reacción rápida y reversible.

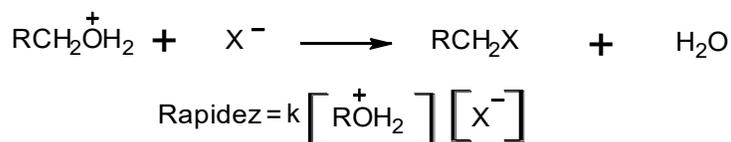
2.- El segundo paso es el ataque nucleofílico al ión oxonio por el ión haluro. Éste forma un enlace covalente con el carbono primario (o metilo), desplazando al mismo tiempo a una molécula de agua. Esta reacción es una **sustitución nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2)** y es más lenta que la reacción del primer paso, de manera que el segundo paso es el determinante de la rapidez de reacción.

En el esquema de abajo se muestra el mecanismo S<sub>N</sub>2 de la reacción entre un alcohol primario protonado (ión oxonio) y un ión haluro. Como se indica en el esquema, el átomo de carbono primario es electrofílico, debido a que el oxígeno con carga positiva atrae la densidad electrónica. El carácter electrofílico de dicho carbono lo hace propenso a ser atacado por el nucleófilo: el ión haluro; este ataque se efectúa por el lado opuesto al enlace con el grupo saliente, de manera que si el carbono que sufre la sustitución es quiral, se presenta la inversión completa de la configuración.

### MECANISMO DE LA REACCIÓN DE UN ALCOHOL PRIMARIO PROTONADO CON UN IÓN HALURO (S<sub>N</sub>2)



Como la mayoría de las reacciones S<sub>N</sub>2, la reacción anterior sigue una cinética de segundo orden. Su rapidez depende de la concentración de ambos reactantes: el alcohol protonado y el ión haluro.



Las reacciones tipo S<sub>N</sub>2 se rigen por **factores estéricos**. Como el nucleófilo debe aproximarse al carbono portador del grupo saliente para formar un nuevo enlace covalente, entre menos sustituyentes se encuentren unidos a dicho carbono, la reacción será más

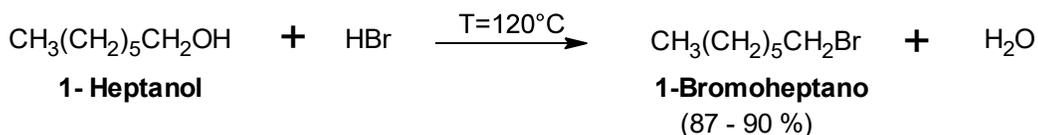
fácil. Además, el estado de transición (mostrado en el esquema de arriba) también es sensible al impedimento estérico, por lo que entre menos aglomeramiento de sustituyentes presente, su estabilidad será mayor, y por ende, la energía de activación será más pequeña. El metanol y los alcoholes primarios, al presentar poco impedimento estérico en torno al centro de sustitución, reaccionan rápidamente con nucleófilos mediante un mecanismo  $S_N2$ .

Una vez que se protonan los alcoholes, es factible que ocurran, además de las reacciones de sustitución nucleofílica, reacciones de *eliminación*. Con alcoholes primarios predomina por lo general la sustitución nucleofílica.

### **Obtención de bromuros de alquilo a partir de alcoholes primarios**

El HBr reacciona con alcoholes primarios para producir los correspondientes bromuros de alquilo con elevados rendimientos. Generalmente se utilizan altas temperaturas para acelerar las reacciones (~ 80 a 120°C).

Ejemplo:



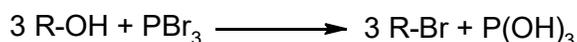
Puede llevarse a cabo la misma clase de transformación, calentando un alcohol primario con bromuro de sodio y ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo:



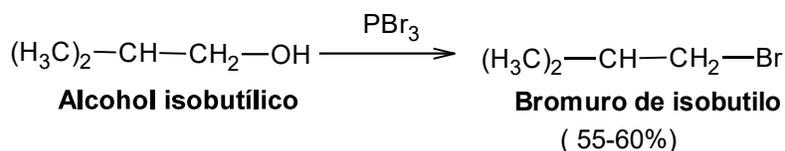
El reactivo NaBr /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genera el HBr en la mezcla de reacción. El ácido fuerte que protona al grupo hidroxilo del alcohol para convertirlo en un buen grupo saliente, puede ser el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mismo, ó bien, el HBr generado *in situ*. El ión bromuro, actuando como nucleófilo, desplaza una molécula de agua del alcohol protonado mediante un mecanismo  $S_N2$ . Más adelante se muestra el mecanismo de la reacción entre alcoholes primarios y HBr para obtener bromuros de alquilo primarios.

El **tribromuro de fósforo** ( $\text{PBr}_3$ ) se utiliza frecuentemente para transformar alcoholes primarios y secundarios en bromuros de alquilo. Una mol de  $\text{PBr}_3$  convierte a tres moles de un alcohol en el bromuro de alquilo correspondiente. En esta reacción se forma ácido fosforoso ( $\text{P}(\text{OH})_3$ ) como subproducto.



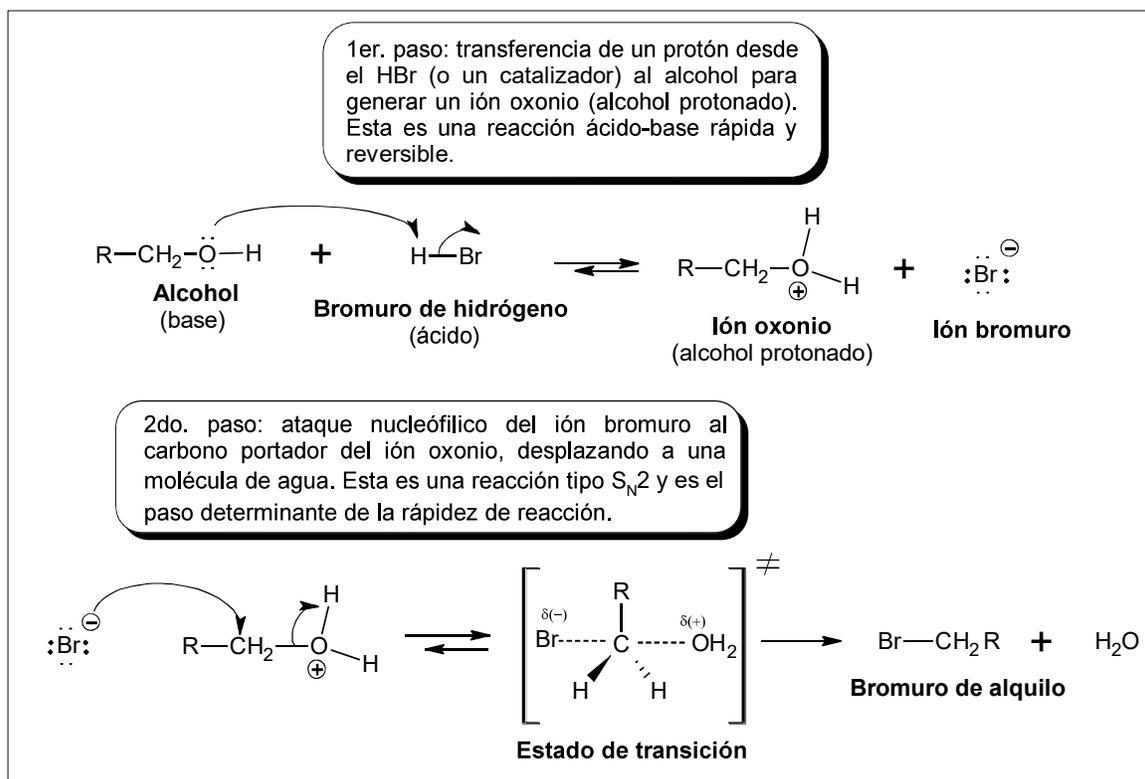
El ácido fosforoso es soluble en agua, por lo que puede eliminarse fácilmente lavando el bromuro de alquilo con agua ó con una base acuosa diluida.

Ejemplo:



El mecanismo de la reacción de alcoholes primarios con tribromuro de fósforo involucra un desplazamiento S<sub>N</sub>2.

### MECANISMO DE LA REACCIÓN DE ALCOHOLIOS PRIMARIOS CON HBr



## PROCEDIMIENTO

Mezcle en un matraz bola de fondo plano, 3.0 g de bromuro de sodio con 3.0 mL de agua, coloque una barra magnética y agite por unos minutos. Adicione 3.0 mL de *n*-butanol y agite unos minutos más. Coloque la mezcla de reacción en un baño de hielo, deje enfriar hasta 10°C aproximadamente y adicione gota a gota y con agitación 3.0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Retire el baño de hielo y adapte un sistema de destilación simple. Caliente moderadamente la mezcla de reacción, el líquido destilado se deberá coleccionar en un recipiente sumergido en un baño de hielo, se observarán dos fases.

Suspenda la destilación cuando la temperatura sobrepase los 95°C. Transfiera el destilado a un embudo de separación y separe la fase acuosa (la densidad del bromuro de *n*-butilo es 1.286 g/mL). Lave la fase orgánica con 5 mL de disolución de bicarbonato de sodio al 10% y después con 5.0 mL de agua. Transfiera la fase orgánica a un matraz Erlenmeyer y séquela con sulfato de sodio anhidro. Decante el producto a una probeta seca para medir el volumen obtenido. Determine el rendimiento del bromuro de *n*-butilo.

## Pruebas de identificación

1. *Presencia de halógenos:* En un tubo de ensayo limpio y seco, coloque 3 gotas del producto obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de disolución de nitrato de plata al 5%, agite. Observe y anote los resultados. La prueba es positiva si se forma un precipitado blanco, insoluble en ácido nítrico.

2. *Presencia de insaturaciones:* En un tubo de ensayo limpio y seco, coloque 5 gotas del producto obtenido, adicione 5 gotas de disolución de bromo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y agite, observe y anote los resultados.

## ANTECEDENTES

- a) Sustitución nucleofílica alifática bimolecular ( $S_N2$ ), características, condiciones de reacción y mecanismo.
- b) Métodos de obtención de haluros de alquilo primarios a partir de alcoholes; características, ventajas y desventajas de cada método.
- c) Reacciones de alcoholes primarios con haluros de hidrógeno, características, condiciones de reacción y mecanismo.

## CUESTIONARIO

- 1) Indique el orden de reactividad de los siguientes alcoholes frente a haluros de hidrógeno. Explique.
  - a) Alcohol bencílico
  - b) Alcohol *p*-metilbencílico
  - c) Alcohol *p*-nitrobencílico
- 2) Desarrolle el mecanismo de la reacción entre *n*-butanol y HBr en presencia de  $H_2SO_4$ .
- 3) Realice un cuadro comparativo de las reacciones tipo  $S_N1$  y  $S_N2$  respecto a:
  - a) Condiciones de reacción
  - b) Cinética de reacción
  - c) Orden de reactividad del sustrato
  - d) Estereoquímica
  - e) Reacciones en competencia

## BIBLIOGRAFÍA

S.H. Pine, *Química Orgánica*. Mc.Graw Hill Book Co., 2da. edición, México, 1988.

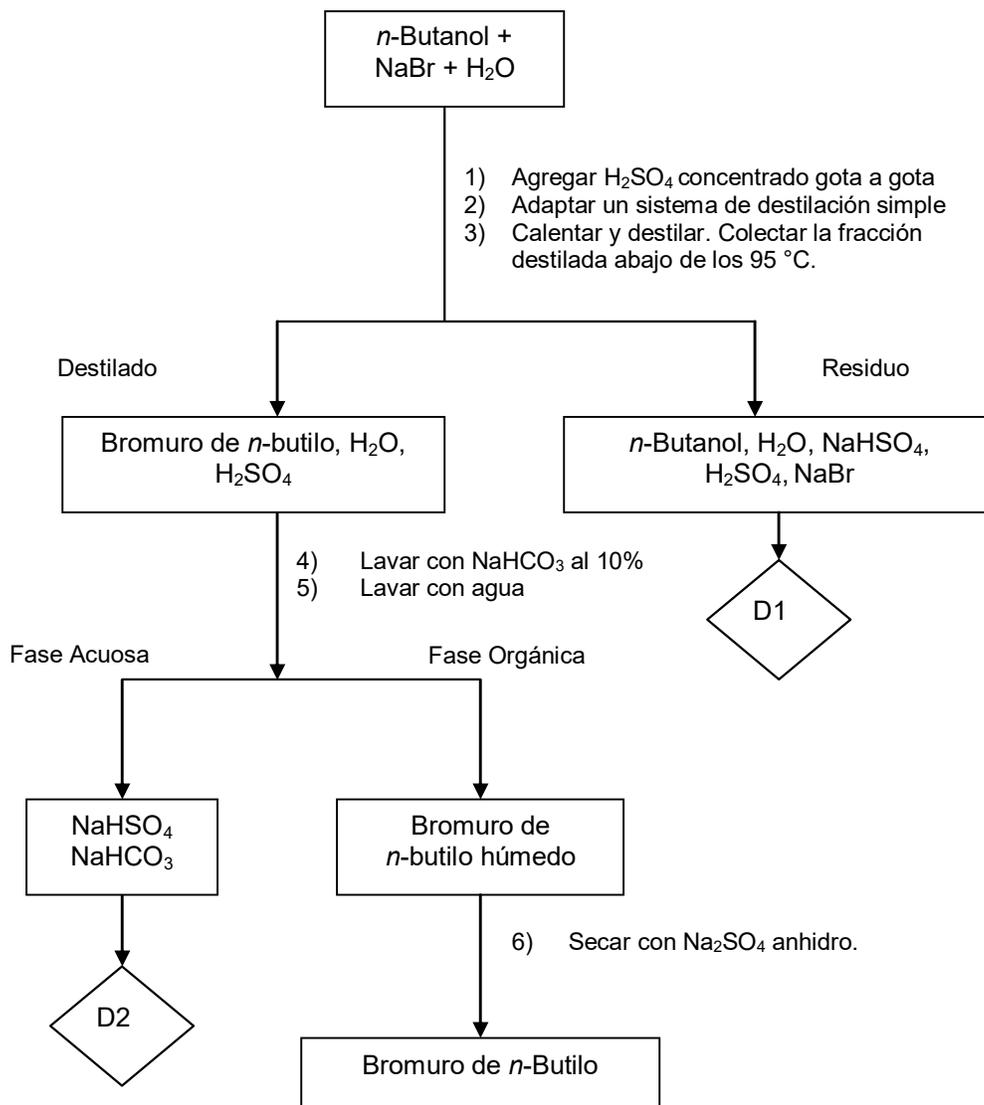
R.T. Morrison y R.N. Boyd, *Química Orgánica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, 1987.

T.W. Solomons, *Química Orgánica*, editorial Limusa, México, 1979.

R.Q. Brewster, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2da. edición, Editorial Alhambra, Madrid, 1979.

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

OBTENCIÓN DE BROMURO DE *n*-BUTILO



D1 = Destilar el *n*-butanol. Neutralizar el residuo y desecharlo.  
 D2 = Neutralizar la solución acuosa y desecharla.

EXPERIMENTO ALTERNO II

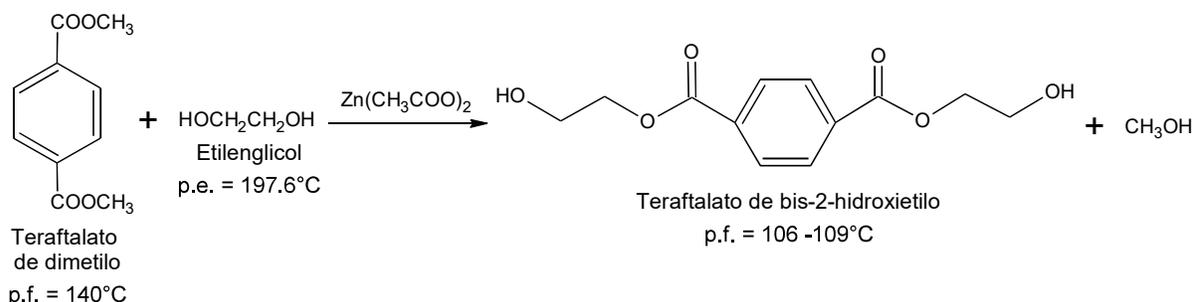
REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

OBTENCIÓN DE TEREFTALATO DE BIS-2-HIDROXIETILO  
(PRECURSOR DEL PET)

OBJETIVOS

- Llevar a cabo una reacción de transesterificación, para ilustrar las reacciones de sustitución nucleofílica en el acilo.
- Obtener el tereftalato de bis-2-hidroxi etilo (TBHE), precursor del poliéster PET, a partir de dos materias primas accesibles: tereftalato de dimetilo y etilenglicol.
- Determinar la cantidad necesaria de etilenglicol para obtener el valor máximo de conversión de la reacción de transesterificación del tereftalato de dimetilo.

REACCIÓN



MATERIAL

Matraz bola fondo plano de 50 mL	1	Espátula	1
Columna Vigreux	1	Pinzas de tres dedos con nuez	3
Refrigerante con mangueras	1	Recipiente de peltre	1
"T" de destilación	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Colector	1	Portatermómetro	1
Probeta graduada de 10 mL	1	Termómetro	1
Parilla con agitación magnética	1	Vidrio de reloj	1
Barra magnética	1	Bomba de agua sumergible	1

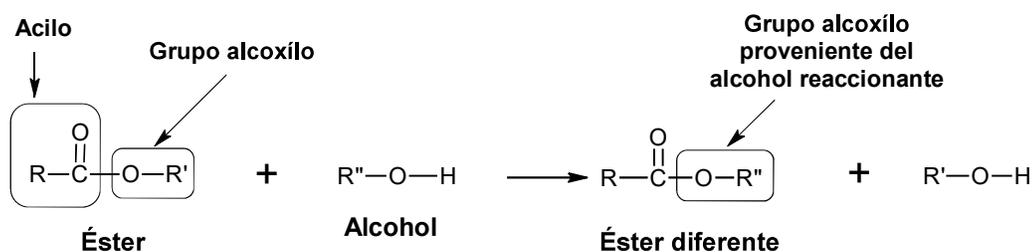
SUSTANCIAS

Tereftalato de dimetilo	5.0 g	Acetato de zinc	10 mg
Etilenglicol	3.0 mL		

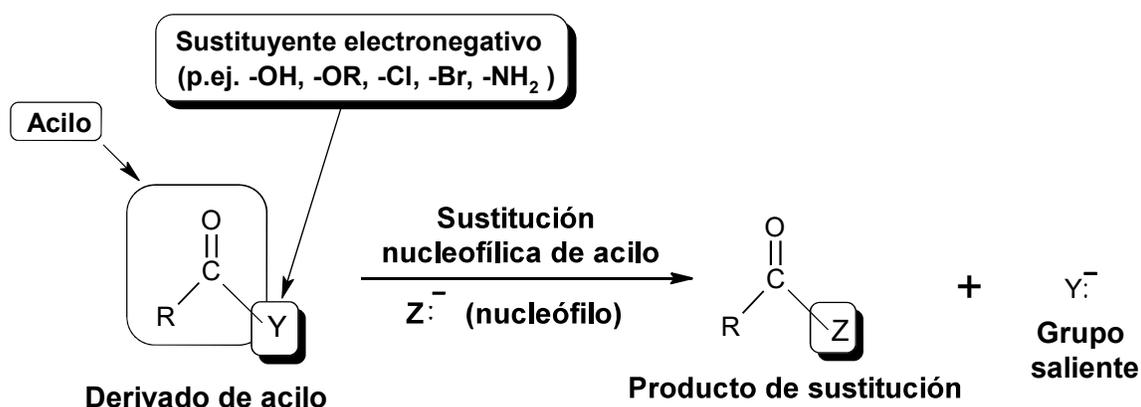
**INFORMACIÓN:** REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO ( $S_NAc$ ).

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 parte alcohólica o *grupo alcoxilo*. En presencia de un catalizador, un éster reacciona con un alcohol para producir un nuevo éster, en el que el grupo alcoxilo proviene del alcohol reaccionante. Esta reacción recibe el nombre de reacción de **transesterificación**, y es catalizada por ácidos o por bases.



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** ( $S_NAc$ ).

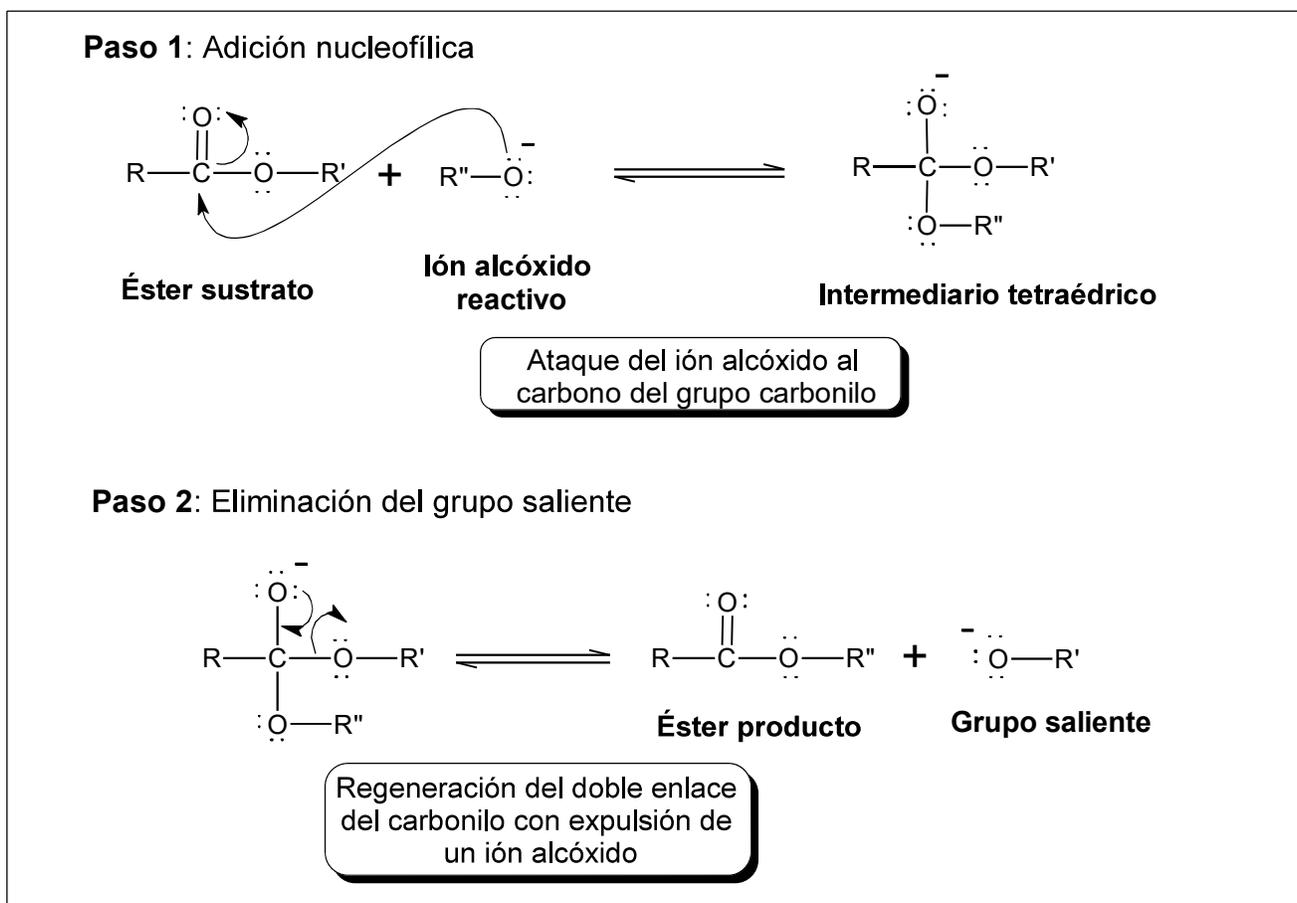


La transesterificación es una reacción de sustitución nucleofílica de acilo. Es una reacción reversible que puede ser desplazada hacia el éster producto, ya sea, usando un exceso significativo del alcohol reaccionante, o bien, removiendo del medio de reacción al alcohol producto.

### Transesterificación promovida por base

La transesterificación en medio básico es una sustitución nucleofílica de acilo mediante un mecanismo de *adición-eliminación*. La base generalmente es el ión alcóxido correspondiente al alcohol reactivo. El ión alcóxido desempeña la función de nucleófilo, y como tal, tiene la suficiente fuerza como para atacar sin dificultad al carbono del grupo carbonilo del éster (*adición*), generándose así un intermediario tetraédrico. La expulsión como ión del grupo alcoxilo que originalmente formaba parte del éster inicial (*eliminación*), da lugar al éster, producto de la transesterificación.

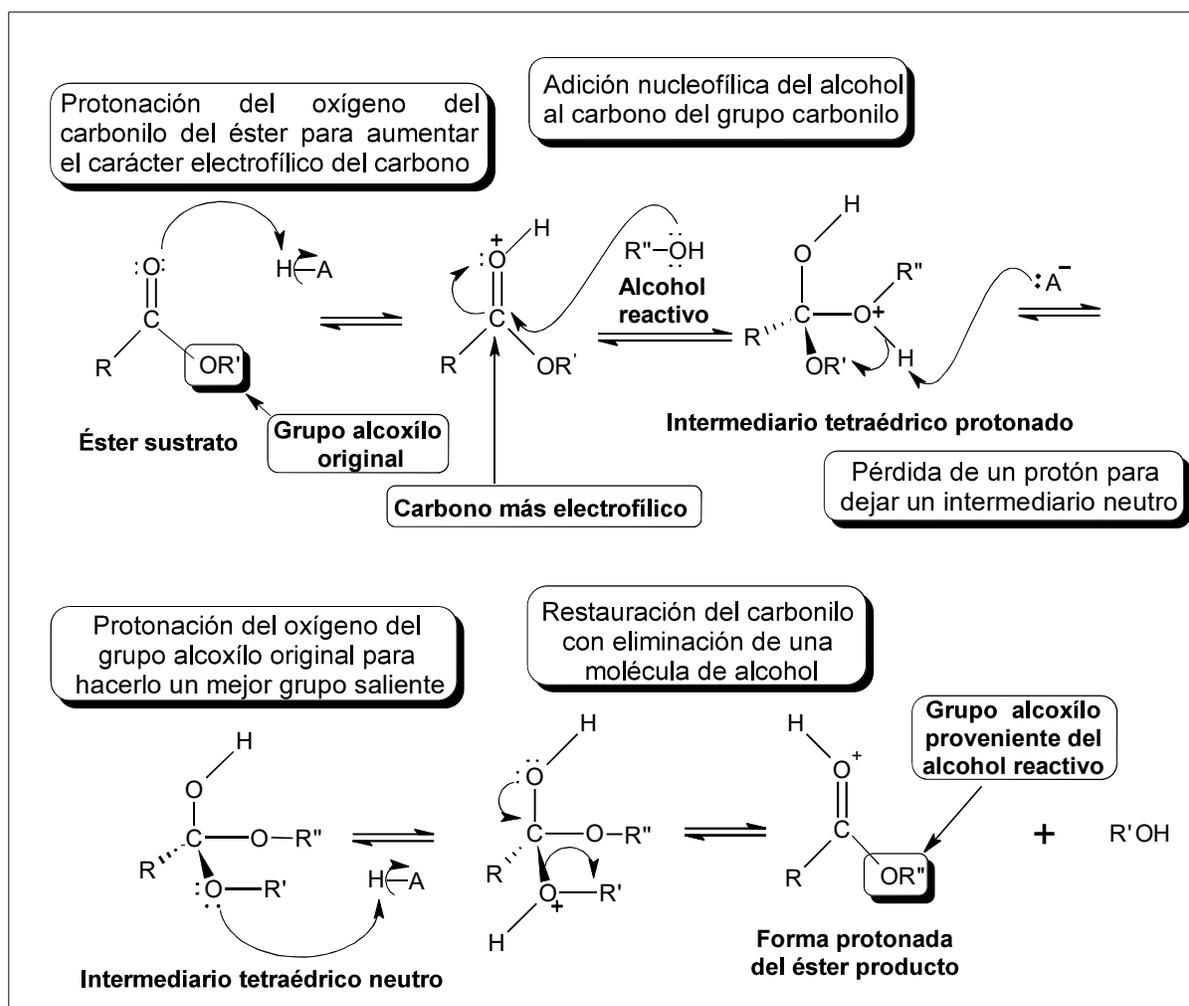
### MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO



### Transesterificación catalizada por ácido

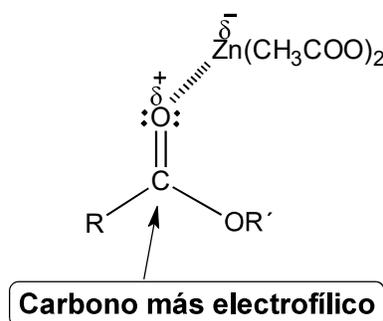
La primera etapa del mecanismo de la transesterificación catalizada por un ácido donador de protones (ácido de Bronsted), consiste en la protonación del oxígeno del grupo carbonilo del éster, que ocasiona que el carbono carbonílico se torne más electrofílico y por lo tanto, más activado respecto al ataque de un nucleófilo; de ahí que dicho carbono pueda ser atacado fácilmente por un nucleófilo relativamente débil como lo es un alcohol. Como resultado de este ataque se forma un intermediario tetraédrico, el cual es desprotonado por una base presente en el medio, que puede ser la base conjugada del ácido u otra molécula de alcohol. La subsecuente protonación del oxígeno del grupo alcoxilo que formaba parte del éster inicial, convierte a dicho grupo en un mejor grupo saliente que el grupo alcoxilo no protonado. En el siguiente paso, el oxígeno que originalmente constituía al carbonilo, introduce uno de sus pares de electrones expulsando al grupo alcoxilo protonado como alcohol, obteniéndose de esta manera una versión protonada del éster producto.

### MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO ÁCIDO



En lugar de ácidos de Bronsted, se pueden utilizar **ácidos de Lewis**, como el acetato de zinc, para catalizar la transesterificación. El mecanismo mediante el cual procede la reacción, es muy similar al que se lleva a cabo con ácidos donadores de protones como catalizadores.

Con uno de sus pares de electrones no compartidos, el átomo de oxígeno del grupo carbonilo del éster forma un complejo con el ácido de Lewis, generándose una carga *positiva parcial* sobre dicho átomo, lo cual provoca que el carbono se vuelva más electrofílico.



## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se llevará a cabo la reacción de transesterificación de tereftalato de dimetilo con etilénglicol, utilizando diferentes cantidades de etilénglicol:

- a) Cantidad estequiométrica (mL)
- b) 2.6 mL
- c) 3.2 mL
- d) 3.5 mL
- e) 3.8 mL

En un matraz bola de fondo plano, coloque 5.0 g de tereftalato de dimetilo pulverizado, la cantidad asignada de etilénglicol, y 10 mg de acetato de zinc. Deposite una barra magnética y adapte un sistema de destilación fraccionada; introduzca el extremo del colector dentro de una probeta graduada y coloque ésta en un baño de hielo.

Caliente moderadamente la mezcla de reacción con agitación magnética (*nota*). El tereftalato de dimetilo se funde formándose una mezcla homogénea, poco después de que inicie la ebullición de la mezcla, comenzará la destilación del metanol; mantenga el calentamiento hasta que éste deje de destilar. Una vez suspendido el calentamiento, desmonte el aparato de destilación lo más rápido posible y vierta el contenido del matraz bola en un recipiente elaborado con papel aluminio.

*Nota:* Se recomienda que forre la columna Vigraux con lana de vidrio o con un trapo seco para homogenizar la temperatura.

Con el volumen de metanol obtenido, su densidad (0.792 g/mL) y peso molecular, calcule las moles obtenidas de metanol, y con la siguiente ecuación, calcule el porcentaje de conversión de la reacción.

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{moles de metanol obtenidas}}{\text{moles de metanol teóricas}} \times 100$$

Con los resultados de todo el grupo, grafique los valores de porcentaje de conversión vs las diferentes cantidades de etilenglicol, y determine el volumen de etilenglicol requerido para alcanzar el máximo porcentaje de conversión en la reacción de transesterificación.

## ANTECEDENTES

- Reacciones de transesterificación en medio básico y ácido, características, condiciones de reacción y mecanismos.
- Cálculos para conocer la cantidad estequiométrica de etilenglicol para llevar a cabo la transesterificación de 5.0 g de tereftalato de dimetilo.
- Polimerización por etapas, características y ejemplos representativos de este tipo de reacciones.

## CUESTIONARIO

- En el experimento efectuado, ¿cuál es la razón de destilar el metanol?
- Con base en los resultados de todo el grupo, explique cómo afecta al porcentaje de conversión la cantidad de etilenglicol utilizada en la reacción. Indique el volumen de etilenglicol necesario para asegurar una reacción cuantitativa (con el que se obtuvo el más elevado porcentaje de conversión).
- Clasifique el producto principal obtenido como un polímero, un oligómero (o mezcla de oligómeros) o un monómero.
- Escriba el nombre y la estructura del polímero que se obtiene a partir de tereftalato de dimetilo y etilenglicol ¿Cuáles son sus usos?
- De acuerdo a su estructura química y su forma, ¿de qué tipo es el polímero mencionado en la pregunta anterior?
- Para sintetizar polímeros con la forma que tiene el referido anteriormente ¿qué características estructurales deben poseer las materias primas?
- ¿Qué forma tiene el polímero obtenido a partir de tereftalato de dimetilo y glicerina?  
¿Para qué se emplean los polímeros que tienen esta forma?

## BIBLIOGRAFÍA

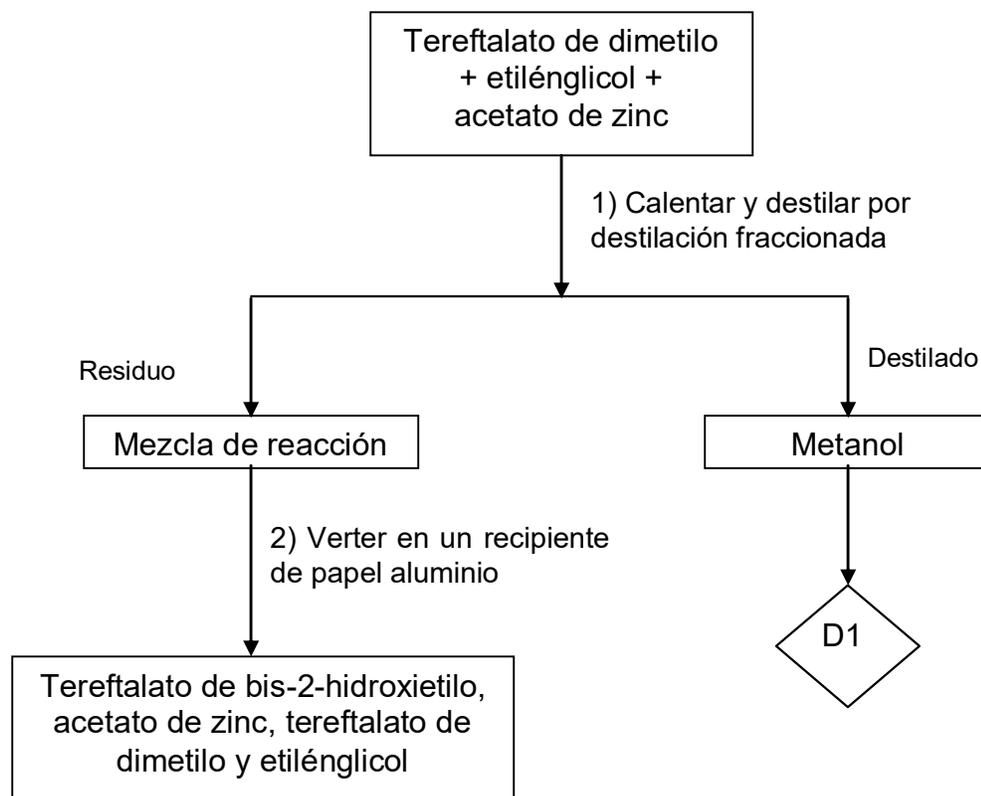
F. Rodríguez, *Principles of Polymer Systems*, Mc Graw-Hill, Estados Unidos, 1970.

S. Wingrove y R.L. Caret, *Química Orgánica*, Harper & Row Latinoamericana, México D.F., 1984.

R.J. Fessenden y J.S. Fessenden, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, 5ta. edición, Estados Unidos, 1994.

R.B. Seymour, *Polymers are Everywhere*, Journal of Chemical Education, 65, 1988, 327-334.

### OBTENCIÓN DE TEREFTALATO DE BIS-2-HIDROXIETILO



D1: Purificar mediante destilación