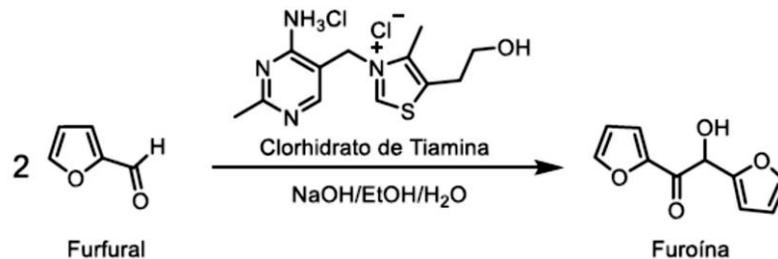


¿Cristales amarillos de furoína?

Analice y responda cada pregunta que se incluye en el caso de estudio.

Usted ha sido contratado en una empresa dedicada a la síntesis de furoína a partir de furfural. Dicha síntesis se realiza a partir de furfural, empleando vitamina B1 como catalizador, mediante la reacción que se muestra a continuación:



Los empleados que habían sido contratados antes que usted, fueron despedidos, pues al llevar a cabo la reacción no lograron aislar furoína. Dos de ellos obtuvieron cristales amarillos en forma de aguja con punto de fusión de 165-166°C, siendo que los cristales de furoína son cristales incoloros en forma de aguja. El tercer empleado fue despedido, ya que ni siquiera él pudo obtener cristales. Debido a esto decidieron contratarlo para que usted sintetice la furoína.

El Jefe de Departamento de Síntesis le proporciona la siguiente técnica:

En un matraz con un agitador magnético se disuelven 0.3 g de clorhidrato de tiamina en una mezcla de 0.45 mL de agua y 3 mL de etanol. Se adicionan 0.9 mL de hidróxido de sodio al 8% lentamente. Una vez que se ha adicionado el hidróxido de sodio, la disolución se tornará ligeramente amarilla. Si la reacción está incolora adicionar una gota o dos más de hidróxido de sodio. Posteriormente se adicionan 0.73 mL de furfural y agitar. Posteriormente tapan el frasco, y dejar la mezcla en reposo durante 7 días. Pasado este tiempo, se deja enfriar la mezcla de reacción en un baño de hielo, se adicionan 2 mL de agua a la mezcla y el producto crudo se aísla mediante filtración al vacío. El producto crudo se purifica por medio de una recrystalización, empleando etanol al 95%. El producto puro se aísla por filtración. Se determina el punto de fusión. El reportado en la literatura para la furoína es de 135-136°C. Los rendimientos reportados se encuentran alrededor del 92%.

El Jefe de Departamento le indica que usted tendrá que realizar lo siguiente: la optimización de la síntesis que se te proporcionó, tomando en cuenta que solamente tienen un máximo 3 horas para entregar la furoína a los clientes; además deberá responder a las siguientes preguntas:

- 1) ¿Cuáles fueron las fallas que tuvieron los empleados despedidos anteriormente?
- 2) ¿Qué se necesita hacer para determinar la estructura de los cristales amarillos obtenidos por dos de ellos?
- 3) ¿Cómo podría optimizar la síntesis de los cristales amarillos obtenidos?
- 4) Y deberá explicar por qué a uno de ellos no le cristalizó nada.

El Jefe de Departamento le indica que se puede apoyar, leyendo las bitácoras que dejaron los empleados en el armario del laboratorio. Al revisar, usted encuentra que el empleado número 1 utilizó el siguiente procedimiento para la síntesis de furoína:

En un matraz de fondo redondo colocó 0.3 g (0.192 mmol) del clorhidrato de tiamina (Vitamina B1) en 1.0 mL de agua destilada y una vez que se disolvió la mezcla adicionó a la disolución 3 mL de etanol. Enfrío la disolución empleando un baño de hielo y colocó dentro del matraz el agitador magnético. Una vez que enfrió la disolución, adicionó **LENTAMENTE** y bajo agitación magnética **1.4 mL de hidróxido de sodio al 8% en lugar de 0.9 mL de una disolución de hidróxido de sodio al 8%**, por un periodo de

10 minutos. La disolución tomó una coloración amarilla. A la disolución anterior, le adicionó 0.75 mL (0.3988 g, 3.75 mmol) de furfural. Una vez que terminó la adición continuó la agitación por 15 minutos a temperatura ambiente. Tapó el matraz, lo cubrió con papel aluminio y dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente por 7 días. El producto sólido impuro, lo aisló por medio de una filtración al vacío, utilizando un embudo Büchner y un matraz Kitasato. El producto crudo lo recrystalizó con etanol al 95%. El producto puro lo aisló por medio de una filtración al vacío. Los cristales los dejó secar, calculó el rendimiento y reportó el punto de fusión del producto. Obtuvo cristales amarillos en forma de agujas con un punto de fusión de 165°C.

Como no obtuvo los cristales blancos ni el punto de fusión de la furoína reportado en la literatura, decidió repetir nuevamente la reacción. La segunda vez que la realizó empleó el mismo procedimiento que había empleado la primera vez, y nuevamente se le pasó la cantidad de hidróxido de sodio y volvió a colocar **1.4 mL de hidróxido de sodio 8%**. Además, en lugar de dejar la mezcla de reacción reposar durante una semana, la dejó 2 semanas porque se atravesaban las vacaciones. Al aislar el producto nuevamente obtuvo cristales amarillos con punto de fusión de 165-166°C.

La bitácora del **empleo 2** indica que él empleó el mismo procedimiento que el **empleo 1**, pero que él sí adicionó los 0.9 mL de hidróxido de sodio al 8% necesarios, solamente que él NO adicionó el hidróxido de sodio al 8% lentamente porque se acercaba la hora de la salida. También menciona que, al destapar el matraz a los 7 días, no logró aislar el producto, pues no obtuvo ningún cristal en la mezcla de reacción.

La bitácora del **tercer empleo** indica que él decidió cambiar las cantidades y la metodología porque nunca aprendió a trabajar en microescala. Éste solubilizó 0.12 mol de clorhidrato de tiamina en 1 litro de metanol. Adicionó 1.21 mol de furfural e hidróxido de sodio al 40% hasta alcanzar un pH de 9. Como observaciones indica que la disolución se oscureció. Después de 5 minutos la mezcla llegó a pH neutro y se tornó ligeramente amarilla. Dejó la mezcla en reposo durante 30 días, pero adicionaba 1 mL de NaOH a la disolución diariamente para mantener el pH a 7.5 Pasado ese tiempo obtuvo un sólido amarillo de punto de fusión 168-169°C.

Bibliografía

1. Pavia, D. L.; Lampman, G M.; Kriz, G S.; Engel, R. G; *Introduction to Organic Laboratory Techniques*, 3ra. Ed., pags. 292-307, Ed. Saunders College Publishing, **1988**.
2. Maier, G D.; Metzler, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4386-4391.
3. Yano, Y.; Tamura, Y.; Tagaki, W.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1980**, 53, 740.
4. Doxsee, K.M., Hutchison, J.E. *Green Organic Chemistry-Strategies, Tools, and Laboratory Experiments*. ThomsonBrooks/Cole; 201-205.
5. R. S. Pimpim , C. C. C. Rubega , R. V. F. de Bravo & C. Kascheres (1997) An Efficient One-Step Thiamine Catalyzed Synthesis of Furl and Its Analogues, *Synthetic Communications*, 27:5, 811-815, DOI: 10.1080/00397919708004200