

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ORGÁNICA

COMPENDIO DE PRÁCTICAS
LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II
CLAVE 1411

Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de Orgánica:

| | |
|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Dra. Norma Castillo Rangel | Dr. J. Alfredo Vázquez Martínez |
| Q. Reina García Sánchez | Dr. J. Oscar Humberto Pérez D. |
| Dra. G. Yazmín Arellano Salazar | M. en C. Ana Adela Sánchez M. |
| Dr. Héctor García Ortega | Dr. Eduardo Marambio Dennett |
| Q. Patricia Elizalde Galván | |

Agradecimiento especial al apoyo recibido del proyecto PAPIME PE204416 para mejorar el material contenido en el presente manual y a la Dra. Irma Cruz Gavilán García por la aportación de los diagramas ecológicos incluidos en el mismo.

| Semana | Sesión | Actividad | Días inhábiles |
|------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 4-7 febrero | 1 | Bienvenida. Lectura de reglamentos. Forma de evaluación. Estequiometría. | Lunes 3 febrero |
| 10-14 febrero | 2 | Taller de RMN ¹ H. | |
| 17-21 febrero | 3 | Cristalización. | |
| 24-28 febrero | 4 | Sustitución nucleofílica alifática unimolecular (S _N 1): Obtención de cloruro de <i>t</i> -butilo. | |
| 3-7 marzo | 5 | Sustitución nucleofílica alifática bimolecular (S_N2): Obtención de Bromuro de <i>n</i>-butilo. | |
| 10-14 marzo | 6 | Eliminación unimolecular (E1): Obtención de ciclohexeno. | |
| 17-21 marzo | 7 | Obtención de aldehídos y cetonas por oxidación de alcoholes: Obtención de benzofenona. | Lunes 17 marzo |
| 24-28 marzo | 8 | Reducción del grupo carbonilo: Obtención del alcohol 4-nitrobencílico. | |
| 31 marzo-4 abril | 9 | Reacciones del grupo carbonilo: Condensación aldólica. | |
| 7-11 abril | 10 | Derivados de ácidos carboxílicos: Obtención de paracetamol. | |
| 21-25 abril | 11 | Reacciones de aromáticos (S_EA): Obtención del 4-<i>t</i>-butilfenol. Alquilación de Friedel-Crafts. | |
| 28 abril-2 mayo | 12 | Reacciones de aromáticos (S _N A): Obtención de la 2,4-dinitrofenilhidrazina. | Jueves 1º mayo |
| 5-9 mayo | 13 | Seminario RMN ¹ H | Lunes 5 mayo* |
| 12-16 nov | 14 | Entrega de calificaciones. | Jueves 15 mayo |

* Personal administrativo

EXPERIMENTO INICIAL. CRISTALIZACIÓN

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Recordar y aplicar las para realizar una cristalización como método de purificación.
- Observar los factores que pueden afectar en la purificación de un producto durante el proceso de cristalización.
- Confirmar que un sólido ha sido purificado por la técnica de cristalización.

➤ PROBLEMA

Dentro de los procesos para purificar sustancias solidas más utilizados, se encuentra el método de cristalización ya que es una de las técnicas más simples. Consiste en generar una disolución del sólido impuro en la menor cantidad de un disolvente adecuado y en caliente. Si se consiguen estas condiciones se genera una disolución saturada que al disminuir la temperatura se sobresatura y se produce la cristalización.

El proceso de cristalización es un proceso dinámico, de forma que las moléculas que están en disolución se encuentran en equilibrio con las que forman parte de la red cristalina. Al realizar este proceso de forma lenta permite un elevado orden durante la formación de la red cristalina al excluir la participación de las impurezas dentro de la misma. Es importante conocer o buscar el disolvente que permita generar la disolución del sólido a cristalizar o en caso de que no lo haya, un par de disolventes que permitan llevar a cabo el proceso.

Experimentalmente se llevará a cabo la cristalización de un sólido para emplear y recordar las etapas de este importante proceso de purificación, así como verificar que se purificó el sólido.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|------------------|-------|--------|-------|
| Acetato de etilo | 4 mL | Hexano | 1 mL |
| Cromatofolio | 2 | Etanol | 15 mL |
| Dibenzalacetona | 0.4 g | | |

➤ EQUIPO

| | |
|--------------------------------------------|-------------------|
| Aparato para determinar el punto de fusión | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio | 1 | Nave de pesado | 1 |
| Barra para agitación | 1 | Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 |
| Cámara de elución con tapa | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Frasco vial | 2 | Vaso precipitados de 50 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vidrio de reloj | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

Procedimiento

Pese 0.4 g de sólido a cristalizar y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, en otro matraz Erlenmeyer de 50 mL coloque una barra de agitación y 15 mL de etanol, caliente hasta ebullición. Una vez caliente adicione poco a poco el disolvente al matraz donde se encuentra el sólido agitando constantemente hasta que se disuelva completamente. Caliente un poco la disolución obtenida, no olvide colocar la barra de agitación. Si la muestra contiene impurezas coloridas o resinosas, antes de filtrar en caliente, adicione la cantidad de carbón activado necesario para observar una disolución negra (recuerde retirar el matraz de la fuente de calentamiento antes de adicionar el carbón activado), caliente nuevamente a ebullición por 3 minutos con agitación constante y realice la filtración en caliente (filtración por gravedad, no olvide calentar el embudo de filtración rápida).

Adicione gota a gota agua y con agitación hasta observar una disolución turbia. Agite la disolución y si la turbidez desaparece, continúe agregando gota a gota más agua hasta que la turbidez permanezca. Caliente un poco la disolución para quitar la turbidez y evitar un precipitado, de ser necesario adicione unas gotas de etanol para quitar la turbidez. Enfríe la disolución saturada resultante, permita que se enfríe un poco a temperatura ambiente y posteriormente sumerja la disolución en un baño de hielo para inducir la cristalización. Si los cristales no se forman, talle las paredes con el agitador de vidrio para inducir la cristalización. Una vez formados los cristales, realice una filtración al vacío para separarlos de las aguas madre. Retire las aguas madre del matraz Kitasato y deje secar sus cristales.

Cuando los cristales estén secos, se pesan para calcular el rendimiento. Verifique la pureza del compuesto cristalizado determinando el punto de fusión y comparándolo con una pequeña muestra del compuesto inicial o realizando una cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo en una proporción de 4:1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ávila A. J. G. et al, *Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico* 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**.
2. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., *Curso Práctico de Química Orgánica* 2ª ed., Ed. Alhambra, Madrid, **1979**.
3. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach*, Saunders College, Philadelphia, **2011**.
4. Williamson K., Masters K., *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 6 ed., USA, Brooks and Cole, **2010**.
5. Mayo D., Dike R., Forbes D. *Microscale Organic Laboratory: with Multistep and Multiscale Syntheses*, 5 ed., USA, Wiley, **2011**.
6. Fessenden R. J., Fessenden J. S. *Organic Laboratory Techniques*, 3 ed., Brooks and Cole, USA, **2001**.
7. Gilbert J. C., Martin S. F., *Experimental Organic Chemistry A Miniscale and Microscale*, 5 ed. Brooks and Cole, USA **2010**.

8. Vogel A. I., *Practical Organic Chemistry*, 5 ed. Longman Scientific & Technical, London, 1989.
9. Pedersen S. F., Myers A.M., *Understanding the Principles of Organic Chemistry: A Laboratory Course*, Brooks and Cole, USA, **2011**.
10. Armarego W. L. F., Chai C., *Purification of Laboratory Chemicals*, 6 ed., British, USA, 2009.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

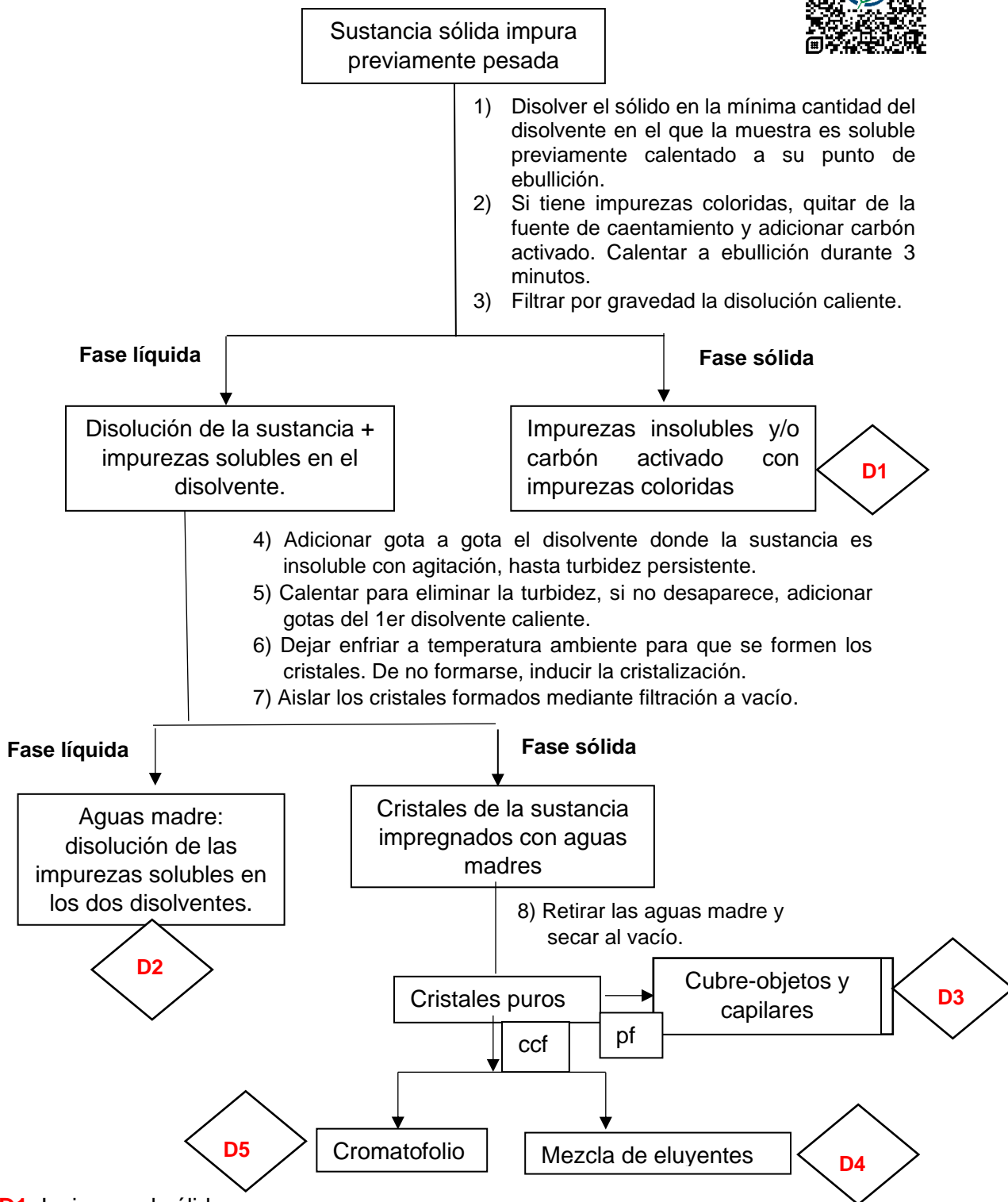
1. Par de disolventes:
 - a) Relación entre solubilidad y estructura molecular.
 - b) Efecto de las fuerzas intermoleculares en la solubilidad.
 - c) Polaridad, solubilidad y orden de polaridad de los disolventes
 - d) Precauciones indispensables para el manejo de los disolventes.
2. Cristalización:
 - a) Fundamentos de cristalización.
 - b) Secuencia para realizar una cristalización por par de disolventes.
 - c) Cualidades del par de disolventes para llevar a cabo una cristalización.
 - d) Selección de pares de disolventes y par de disolventes más comunes.
 - e) Efecto de la velocidad de formación de los cristales en su tamaño y pureza.

II.- Cuestionario

1. ¿Por qué es importante mantener el volumen de la disolución durante el calentamiento?
2. ¿Por qué es necesario eliminar la turbidez de la disolución?
3. ¿Qué cualidades presentaron cada uno de los disolventes para ser usados en una cristalización por par de disolventes?
4. ¿Cuáles son las diferencias que encuentras entre la sustancia purificada y sin purificar?
5. En el proceso de cristalización se efectúan dos tipos de filtraciones, ¿en qué se diferencian? y ¿qué tipo de impurezas se eliminan en cada una de ellas?
6. Indique las diferencias entre una cristalización simple y una por par de disolventes.

IV.- Disposición de residuos

CRISTALIZACIÓN



D1: Incinerar el sólido.

D2: Filtrar los sólidos. Destilar los disolventes; incinerar los residuos sólidos.

D3, D5: Empacar para incineración.

D4: Enviar a incineración.

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA UNIMOLECULAR

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Obtener un haluro de alquilo a partir de un alcohol terciario mediante una reacción de sustitución nucleofílica unimolecular (S_N1).
- Comprender el mecanismo y las reacciones que pueden competir durante una reacción de sustitución nucleofílica.
- Identificar el haluro de alquilo obtenido en el laboratorio mediante reacciones sencillas.

➤ PROBLEMA

Los haluros de alquilo son todos los compuestos de fórmula general R-X, donde R es un grupo alquilo y X es un halógeno. Uno de los diversos métodos para la obtención de haluros de alquilo consiste en la conversión de alcoholes en R-X usando varios procedimientos. Con los alcoholes primarios y secundarios se usan frecuentemente reactivos como el cloruro de tionilo o haluros de fósforo; también se puede calentar el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro, o usar ácido sulfúrico concentrado y bromuro de sodio. Los alcoholes terciarios se convierten al haluro de alquilo correspondiente sólo con ácido clorhídrico y en algunos casos sin necesidad de calentamiento, debido a que la transformación ocurre vía un mecanismo S_N1 .

El mecanismo S_N1 ocurre por etapas: en el primer paso se ioniza el sustrato por la pérdida de un grupo saliente formándose un carbocatión (etapa lenta) y en el segundo paso un nucleófilo ataca al carbocatión formado (etapa rápida) para obtener el producto final. Dado que, la etapa lenta del mecanismo es la formación del carbocatión, la rapidez de la reacción depende exclusivamente de la estructura del sustrato.

Experimentalmente se hará reaccionar un alcohol terciario para que, mediante la síntesis del cloruro de *t*-butilo comprobar experimentalmente lo antes mencionado.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|----------------------------|------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| HCl concentrado | 9 mL | Disolución de NaHCO_3 al 10% | 20 mL |
| Alcohol <i>t</i> -butílico | 3 mL | Disolución de Br_2 en CH_2Cl_2 | 0.5 mL |
| CaCl_2 | 1 g | Disolución de AgNO_3 al 5% | 0.5 mL |
| Etanol | 1 mL | Na_2SO_4 anhidro | Cantidad necesaria |

*Ver Anexo

➤ EQUIPO

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

Material por equipo

| | | | |
|-----------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Barra de agitación magnética | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Embudo de separación con tapón | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Espátula | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 4 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso precipitados de 10 mL | 1 |
| Nave de pesado | 1 | Vaso de precipitado de 50 mL | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Vidrio de reloj | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez | 3 | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



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

Procedimiento

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

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL coloque la barra de agitación magnética, adicione 3 mL de *t*-butanol, 9 mL de ácido clorhídrico concentrado y 1 g de cloruro de calcio y mezcle con agitación vigorosa en la parrilla durante 15 minutos. La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de separación, permitiendo reposar hasta observar la separación de las dos fases. Se elimina la fase inferior (fase acuosa) y se realiza un lavado a la fase orgánica con 5 mL de agua y posteriormente un lavado con 5 mL de una solución de NaHCO₃ al 10% (mida el pH si continúa ácido realice otro lavado con 5 mL de NaHCO₃ al 10%). Las fases se separan cuidadosamente y la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro. Se mide el volumen para calcular el rendimiento de la reacción. Finalmente, se realizan las pruebas de identificación del producto.

Pruebas de identificación:

- Blanco 1:** En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas de *t*-butanol, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO₃ al 5% y agite.
- Identificación de halógenos:** En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas del haluro obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO₃ al 5% y agite. La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado blanco.

- 3. Blanco 2:** En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas de *t*-butanol, adicione una o dos gotas de una disolución de Br₂ en CH₂Cl₂ y agite, observe y compare los resultados.
- 4. Presencia de insaturaciones:** En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas del haluro obtenido, adicione una o dos gotas de una disolución de Br₂ en CH₂Cl₂ y agite, observe e interprete los resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

11. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 127-138
12. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica 2ª ed., Ed. Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 79-81.
13. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 158-165, 172-174, 372.
14. Fieser, L. F., Organic Experiments 7th edition, D. C. Heath, Lexington, Massachusetts, **1992**, pág. 157.
15. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2012**, pág. 359-380.
16. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, pág. 191-266.
17. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Saunders College, Philadelphia, **1988**, pág. 194-198.
18. Pine, S., Química Orgánica 2ª edición, McGraw-Hill, **1988**, pág. 412-413, 460.
19. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 276-311, 521-524.
20. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 7ª edición, Prentice Hall, España, **2012**, pág. 252-253.

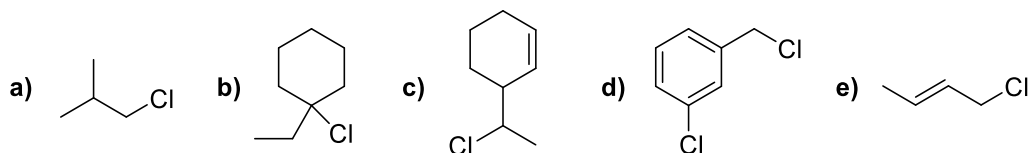
ANEXO

I.- Conocimientos previos

3. Sustitución nucleofílica alifática.
4. Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno.
5. Utilidad industrial de la sustitución nucleofílica alifática como método de síntesis de diferentes materias primas.
6. Cuadro comparativo de las reacciones S_N1 y S_N2 respecto a: Orden de reacción, estereoquímica, condiciones de reacción, tipo de sustrato, reacciones de competencia, productos y subproductos de la reacción.
7. Reacciones de identificación de halógenos en haluros de alquilo.
8. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos.

II.- Cuestionario

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



8. Prediga cuál de los siguientes alcoholes reaccionará más rápido frente a HBr:
- Alcohol bencílico
 - 2-Butanol
 - 1-Metilciclohexan-1-ol
9. Escriba el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica alifática entre el *t*-butanol y HCl
10. Durante la reacción se forman dos fases, ¿cuál de ellas es la orgánica? Justifique
11. Posterior al lavado con la disolución de NaHCO₃ se forman nuevamente dos fases, ¿cuál corresponde a la orgánica? Justifique
12. En un embudo de separación hay dos fases una orgánica y una acuosa, de cada una de estas hay 5 mL y se desconocen sus densidades relativas, ¿qué harías experimentalmente para identificar alguna de las fases?
13. Justifique porque no es necesario calentar esta reacción.
14. ¿Qué pasaría si la reacción se calienta?

III.- Preparación de reactivos*

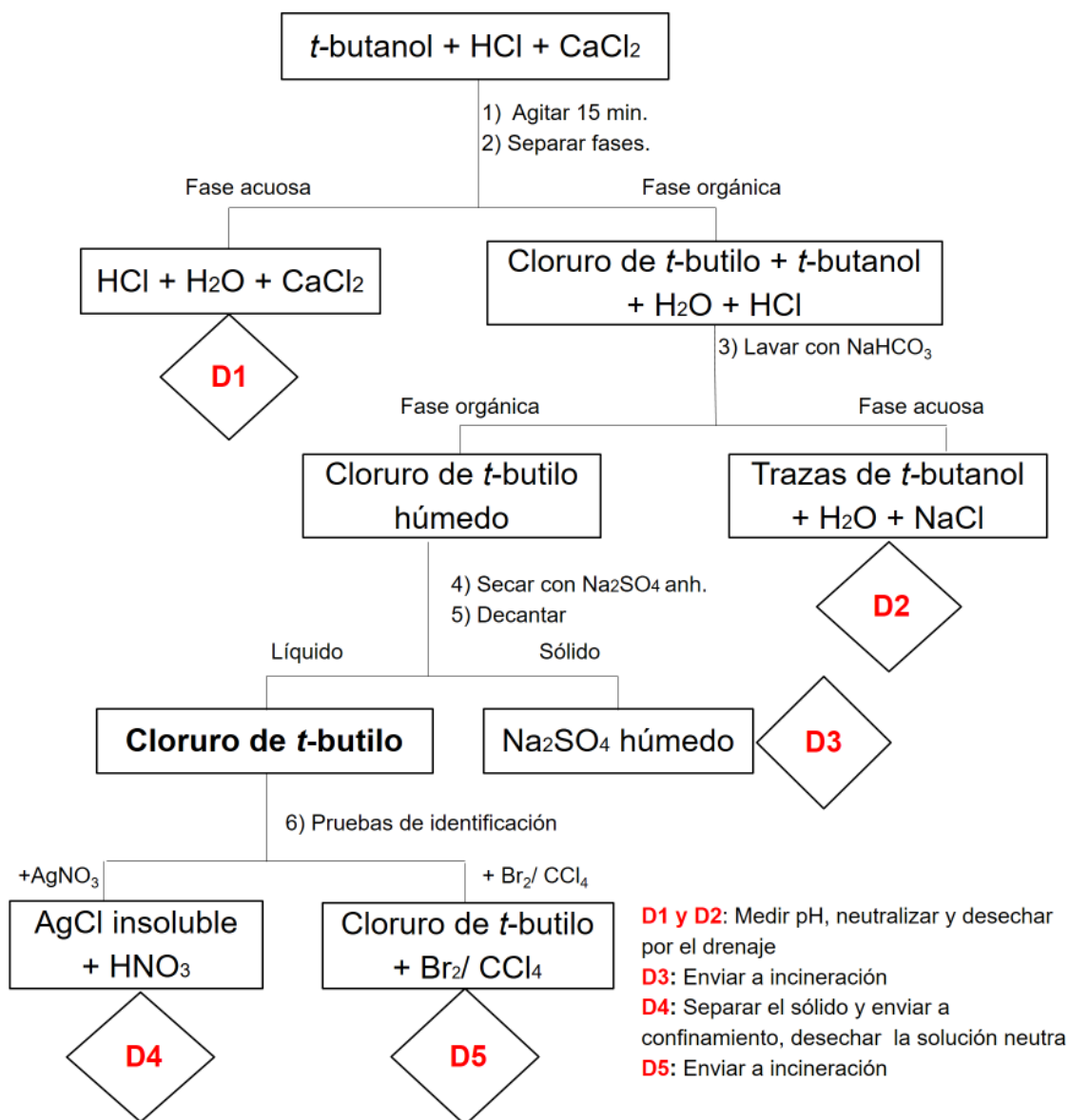
Para 1 L de Bicarbonato de sodio al 10% en agua. En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar 100 g de bicarbonato de sodio, ir adicionando poco a poco agua destilada hasta observar disolución total. Una vez disuelto, completar a 1 litro de agua.

Para 100 mL de una disolución de nitrato de plata al 5%. En un matraz aforado de 100 mL se colocan 5 g de nitrato de plata, se disuelve con 20 mL de agua destilada y posteriormente se afora a 100 mL con agua destilada.

Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 5 minutos para que adquiera la temperatura. Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y a difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido a 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono (¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE CLORURO DE *t*-BUTILO



SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA BIMOLECULAR

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Obtener un haluro de alquilo primario a partir de un alcohol primario mediante una reacción de sustitución nucleofílica alifática bimolecular
- Comprender el mecanismo y las reacciones que pueden competir durante una reacción de sustitución nucleofílica.
- Identificar los haluros de alquilo obtenidos en el laboratorio mediante reacciones sencillas.

➤ PROBLEMA

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

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

Experimentalmente se debe comprobar la obtención de un haluro de alquilo primario a partir de un alcohol primario, analizando las condiciones de reacción que permiten la formación del producto.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|--------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------|--------------------|
| H ₂ SO ₄ concentrado | 3 mL | Disolución de NaHCO ₃ al 10% | 20 mL |
| Alcohol <i>n</i> -butílico | 3 mL | Disolución de Br ₂ en CH ₂ Cl ₂ | 0.5 mL |
| NaBr | 3 g | Disolución de AgNO ₃ al 5% | 0.5 mL |
| Etanol | 1 mL | Na ₂ SO ₄ anhidro | Cantidad necesaria |

*Ver Anexo

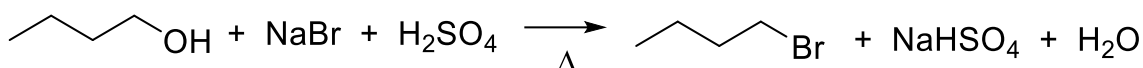
➤ EQUIPO

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

Material por equipo

| | | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Barra de agitación magnética | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Portatermómetro | 1 |
| Clip | 3 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Colector con oliva | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Embudo de separación c/tapón | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Espátula | 1 | T de destilación | 1 |
| Matraz bola de fondo plano de 25 mL | 1 | Termómetro de -10 a 260° C | 4 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Nave de pesado | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



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

Procedimiento

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

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

Reciba el destilado en un recipiente sumergido en un baño de hielo. La destilación se detiene cuando se observa que el destilado es claro y no contiene gotas aceitosas, o la temperatura de destilación sea mayor a 90 °C.

Lave el destilado obtenido con 5 mL de agua y posteriormente un lavado con una disolución de NaHCO₃ al 10% (verificar que el pH no sea ácido. Si el pH es ácido, realice otro lavado con bicarbonato de sodio). Finalmente, coloque la fase orgánica en un vaso de precipitados de 10 mL y seque con Na₂SO₄ anhidro. Mida el volumen obtenido y determine el rendimiento de la reacción.

Pruebas de identificación:

1. **Blanco 1:** En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas de *n*-butanol, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO₃ al 5%, agite y observe.
2. **Identificación de halógenos:** En un tubo de ensaye limpio y seco, coloque tres gotas del haluro obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de AgNO₃ al 5%, agite y observe. La prueba es positiva si se observa la formación de un precipitado blanco.
3. **Blanco:** En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas de *n*-butanol, adicione una o dos gotas de una disolución de Br₂ en CH₂Cl₂ y agite, observe y compare los resultados.
4. **Presencia de insaturaciones:** En un tubo de ensaye limpio y seco coloque 5 gotas del haluro obtenido, adicione una o dos gotas de una disolución de Br₂ en CH₂Cl₂, agite, observe e interprete los resultados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 127-138
2. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica 2ª ed., Ed. Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 79-81.
3. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 158-165, 172-174, 372.
4. Fieser, L. F., Organic Experiments 7th edition, D. C. Heath, Lexington, Massachusetts, **1992**, pág. 157.
5. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2012**, pág. 359-380.
6. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, pág. 191-266.
7. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Contemporary Approach, Saunders College, Philadelphia, **1988**, pág. 194-198.
8. Pine, S., Química Orgánica 2ª edición, McGraw-Hill, **1988**, pág. 412-413, 460.
9. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 276-311, 521-524.
10. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 7ª edición, Prentice Hall, España, **2012**, pág. 252-253.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Características del mecanismo de sustitución nucleofílica alifática bimolecular (S_N2).
2. Condiciones de reacción particulares para favorecer un mecanismo tipo S_N2 .
3. Utilidad industrial de la sustitución nucleofílica alifática como método de síntesis de diferentes materias primas.
4. Tabla en la que se clasifiquen los nucleófilos como fuertes, moderados y débiles.
5. Clasificación de grupos salientes (moléculas neutras, bases débiles y sulfonatos/fosfatos).
6. Reacciones de identificación de halógenos en haluros de alquilo.
7. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos.

II.- Cuestionario

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

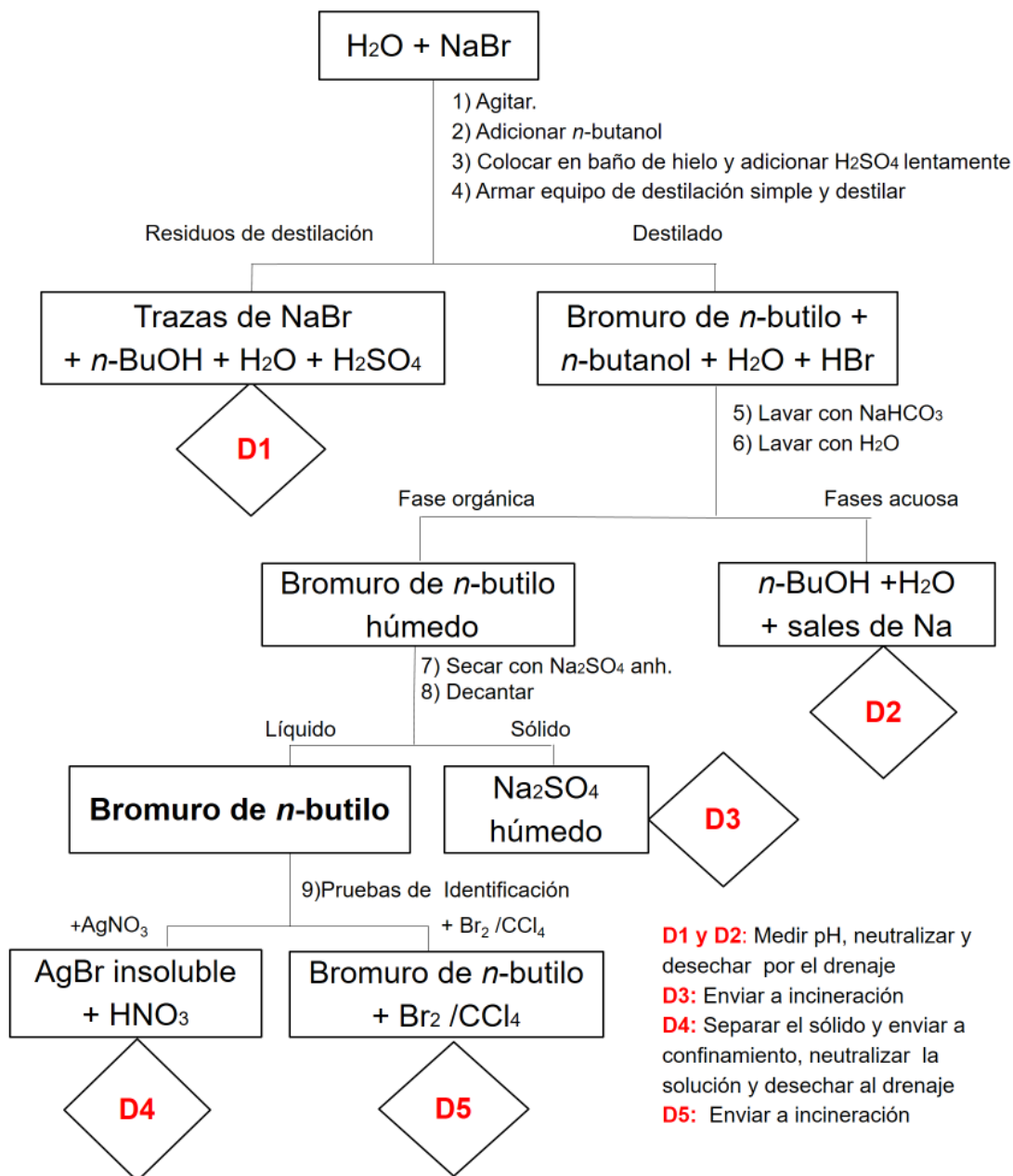
III.- Preparación de reactivos*

Para 1 L de Bicarbonato de sodio al 10% en agua. En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar 100 g de bicarbonato de sodio, ir adicionando poco a poco agua destilada hasta observar disolución total. Una vez disuelto, completar a 1 litro de agua.

Para 100 mL de una disolución de nitrato de plata al 5%. En un matraz aforado de 100 mL se colocan 5 g de nitrato de plata, se disuelve con 20 mL de agua destilada y posteriormente se afora a 100 mL con agua destilada.

Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 5 minutos para que adquiera la temperatura. Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido a 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono (¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).

OBTENCIÓN DE BROMURO DE *n*-BUTILO



ELIMINACIÓN UNIMOLÉCULAR

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Comprender la influencia de variables experimentales que modifican una reacción reversible.
- Preparar un alqueno por deshidratación catalítica de un alcohol comparando las variables experimentales usadas en cada método.

➤ PROBLEMA

Las reacciones de eliminación ocurren frecuentemente en las rutas biológicas, por lo general el sustrato es un alcohol. La reacción estudiada en este experimento es la síntesis de ciclohexeno por la deshidratación del ciclohexanol, sin embargo, es una reacción reversible, lo cual afecta el rendimiento en el laboratorio. Este efecto negativo se puede evitar experimentalmente de diferentes formas:

- a) Si se elimina el producto del medio de la reacción a medida que esta progresa.
- b) Si se aumenta la concentración de uno o varios de los reactivos.
- c) Si se aumenta o disminuye la temperatura en el sentido que se favorezca la reacción.

Por ello, las condiciones experimentales en las que se efectúa una reacción determinan su resultado, influyendo en la calidad y cantidad del producto obtenido. Experimentalmente se va a obtener ciclohexeno por dos métodos para comparar la metodología y el rendimiento para comprobar la reversibilidad de la reacción en un mecanismo de eliminación tipo E1.

➤ REACTIVOS

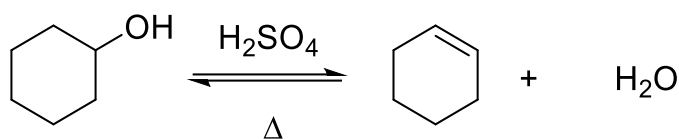
| | | | |
|----------------------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Agua destilada | 1 mL | Disolución de NaHCO ₃ al 10% | 10 mL |
| Disolución de H ₂ SO ₄ /H ₂ O (1:2) | 3 mL | Disolución de Br ₂ en CH ₂ Cl ₂ | 0.5 mL |
| Ciclohexanol | 3 mL | Disolución de KMnO ₄ al 0.2% | 0.5 mL |
| Diclorometano | 1 mL | Na ₂ SO ₄ anhidro | Cantidad necesaria |

*Ver Anexo

Material por equipo

| | | | |
|-----------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Barra de agitación magnética | 1 | Portatermómetro | 1 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Clip | 3 | Recipiente de peltre | 1 |
| Colector con oliva | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Embudo de separación con tapón | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Espátula | 1 | T de destilación | 1 |
| Matraz de bola de fondo plano de 25 mL | 1 | Termómetro de -10 a 260° C | 1 |
| Matraz bola de 25 mL | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 4 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Pinzas de tres dedos con nuez | 3 | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



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

Procedimiento

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

Método A: En el matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque una barra de agitación magnética y adicione con cuidado 3 mL de ciclohexanol y 3 mL de una disolución de H₂SO₄/H₂O en una proporción 1:2 recién preparada. Ensamble un equipo de destilación simple como se muestra en la Figura 1. Encienda la agitación y caliente la mezcla de reacción hasta que comience a destilar el producto (evite sobrecalentar la parrilla). Reciba el destilado en un matraz bola de 25 mL sumergido en un baño de hielo. Colecte todo lo que destile entre 80-85° C.

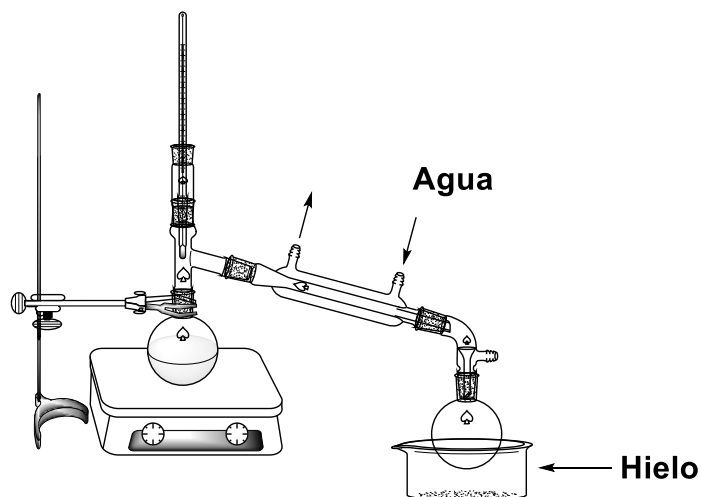


Figura 1. Equipo para una destilación simple

Suspenda el calentamiento si la temperatura aumenta a más de 85° C y permita que se enfríe un poco el sistema antes de desmontarlo. Tape el matraz de reacción y colóquelo dentro de un baño de hielo.

Transfiera el producto a un embudo de separación y lávelo dos veces con 5 mL de una disolución de NaHCO_3 al 10% cada uno. Coloque la fase orgánica en un vaso de precipitados de 10 mL, seque con Na_2SO_4 anhidro, decante y registre el volumen obtenido de ciclohexeno para calcular el rendimiento.

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

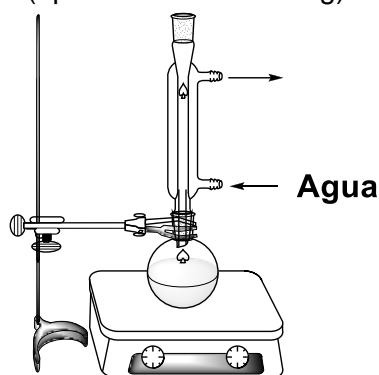


Figura 2. Sistema de Reflujo

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

Resultados.

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

Pruebas de identificación

- Blanco:** En dos tubos de ensaye coloque en uno una o dos gotas de agua destilada y adicione una o dos gotas de KMnO_4 al 0.2%, agite, observe y anote sus resultados. En el otro una o dos gotas de CH_2Cl_2 y adicione una o dos gotas de Br_2 en CH_2Cl_2 , agite, observe y anote sus resultados.
- Reacción con KMnO_4 :** En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas del producto y adicione una o dos gotas de una disolución de KMnO_4 al 0.2%. Agite, observe e interprete los resultados. Escriba las observaciones y la reacción que se lleva a cabo.
- Reacción con Br_2/CCl_4 :** En un tubo de ensaye coloque una o dos gotas de una disolución de Br_2 en CH_2Cl_2 , adicione una o dos gotas del producto, agite, observe e interprete los resultados. Escriba las observaciones y la reacción que se lleva a cabo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANEXO

I.- Conocimientos previos

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

II.- Cuestionario

1. Con base en los resultados obtenidos, ¿cuál de los dos métodos es el más eficiente para obtener el ciclohexeno? Explique por qué.
2. ¿Qué es una reacción reversible?
3. ¿Qué es una reacción irreversible?
4. ¿Qué es una reacción en equilibrio?
5. ¿Cuáles fueron los principales factores experimentales que se controlaron en esta práctica?
6. En el embudo de extracción, ¿cuál de las dos fases corresponde a la orgánica? ¿A qué atribuye la densidad observada con respecto a la fase acuosa?
7. ¿Cuáles son los productos que se forman en las pruebas de identificación? ¿Cómo sabe que se formaron?

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar 3 mL de la disolución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:2), en un baño de hielo coloque una probeta con 2 mL de agua y adicione lentamente y con mucho cuidado 1 mL de H_2SO_4 concentrado.

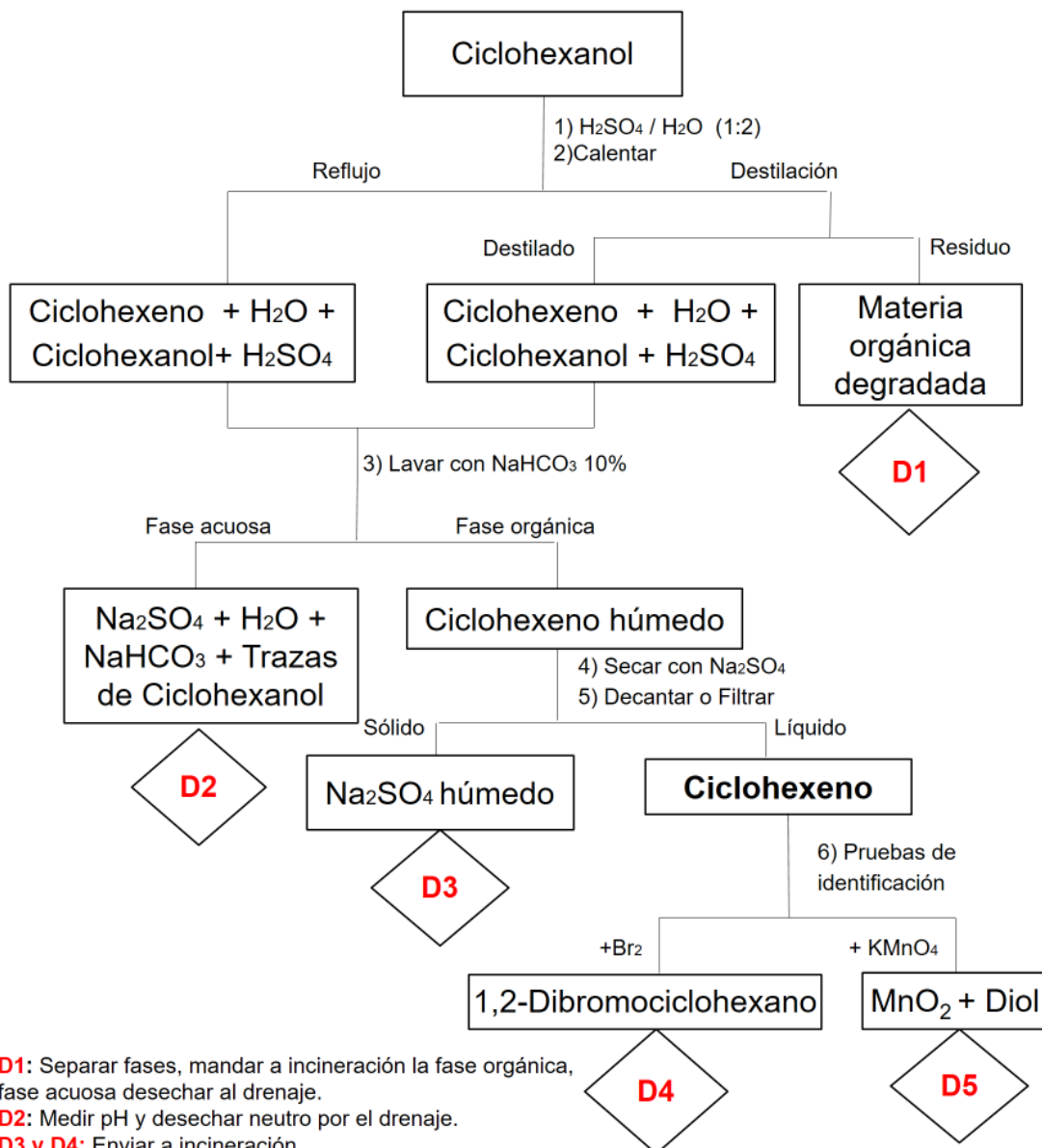
Para 1 L de Bicarbonato de sodio al 10% en agua. En un matraz Erlenmeyer de 1 L colocar 100 g de bicarbonato de sodio, ir adicionando poco a poco agua destilada hasta observar disolución total. Una vez disuelto, completar a 1 litro de agua.

Para 30 mL de bromo en diclorometano o tetracloruro de carbono. Coloque el frasco de bromo en un baño de hielo y espere 5 minutos para que adquiera la temperatura. Destape cuidadosamente y mida 2 mL de bromo (es un líquido muy denso y a difícil de medir) adicione gota a gota el bromo medido a 30 mL de diclorometano o tetracloruro de carbono (¡Cuidado! El bromo es altamente tóxico, debe usar guantes y lentes de seguridad).

1 L de una disolución de KMnO_4 al 0.2% en agua. En un matraz aforado de 1 L colocar 2 g de KMnO_4 y adicionar poco a poco agua en agitación constante hasta disolución total. Una vez disuelto, aforar a 1 litro de agua.

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE CICLOHEXENO



D1: Separar fases, mandar a incineración la fase orgánica, fase acuosa desechar al drenaje.

D2: Medir pH y desechar neutro por el drenaje.

D3 y D4: Enviar a incineración

D5: Filtrar para separar el MnO_2 , la solución adsorber con carbón activado, el carbón se envía a incineración y la solución se desecha neutra por el drenaje.



OBTENCIÓN DE ALDEHÍDOS y CETONAS POR OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

SÍNTESIS DE BUTIRALDEHÍDO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Ejemplificar un método para obtener aldehídos alifáticos mediante la oxidación de alcoholes.
- Formar un derivado sencillo de aldehído para caracterizar el producto.
- Conocer las condiciones de reacción que deben cuidarse para obtener un aldehído en un medio oxidante fuerte.

➤ PROBLEMA

La oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas es una reacción muy útil. El ácido crómico (H_2CrO_4) y diversos complejos de CrO_3 son reactivos muy útiles en los procesos de oxidación en el laboratorio. En el mecanismo de oxidación con ácido crómico se forma inicialmente un éster crómico, el cual experimenta una eliminación 1,2 produciendo el enlace doble del grupo carbonilo.

Experimentalmente se comprobará que, por medio de la oxidación de un alcohol, en este caso primario, se puede obtener un grupo carbonilo, para este ejemplo en particular el butiraldehído.

Los aldehídos son compuestos con punto de ebullición menor que el de los alcoholes y de los ácidos carboxílicos con masa molar semejante, debido a la carencia de formación de puentes de hidrógeno. También son compuestos que se oxidan fácilmente, incluso con el aire. Su preparación en buenos rendimientos es complicada experimentalmente, debido a esto, existen varios métodos que permiten su obtención. No obstante, experimentalmente, se comprobará como favorecer la formación de un compuesto que puede sufrir una sobre-oxidación para formar un ácido carboxílico al cuidar las condiciones experimentales aún en presencia de un oxidante fuerte.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|-----------------------|--------|-----------------------------------------|--------------------|
| H_2SO_4 concentrado | 0.8 mL | Na_2SO_4 anhidro | Cantidad necesaria |
| <i>n</i> -Butanol | 3 mL | Disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina | 0.5 mL |
| $K_2Cr_2O_7$ | 1 g | | |

*Ver Anexo

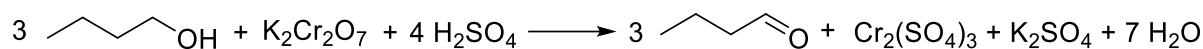
➤ EQUIPO

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

Material por equipo

| | | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Barra de agitación magnética | 2 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Portatermómetro | 1 |
| Clip | 3 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Colector con oliva | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Embudo de separación c/tapón | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Espátula | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Matraz bola de fondo plano de 25 mL | 1 | T de destilación | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 1 | Termómetro de -10 a 260° C | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 2 |
| Nave de pesado | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Pinzas para tubo de ensaye | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



| | <i>n</i> -Butanol | K ₂ Cr ₂ O ₇ | Butiraldehído |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|---------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Procedimiento

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

En un vaso de precipitados de 50 mL disuelva 1 g de K₂Cr₂O₇·2H₂O en 10 mL de agua, coloque la disolución en un baño de hielo y añada cuidadosamente y con agitación 0.8 mL de H₂SO₄ concentrado (¡PRECAUCIÓN! La reacción es exotérmica y desprende vapores, realice la adición del ácido en la campana). Cuando la disolución se enfría, el K₂Cr₂O₇ se cristaliza, de ser así, caliente un poco hasta que se disuelva completamente.

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque 3 mL de *n*-butanol y la barra de agitación magnética, coloque el matraz en un baño de hielo y adicione lentamente la disolución de K₂Cr₂O₇. Una vez terminada la adición, coloque el matraz de reacción en la parrilla y ensamble un sistema de destilación simple, Figura 1.

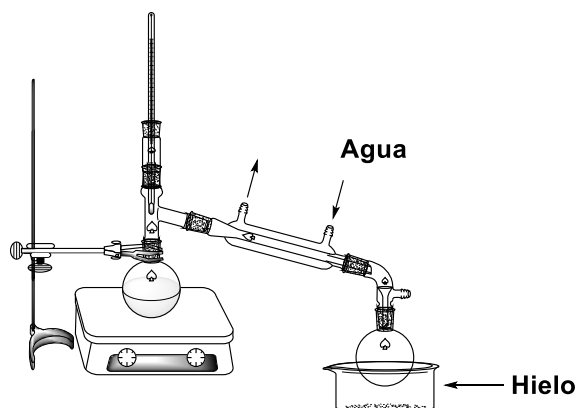


Figura 1. Sistema de destilación simple

Caliente la mezcla de reacción de manera que la temperatura no exceda de 80-85°C, colecte la fracción que destila por debajo de los 90°C en un matraz Erlenmeyer de 10 mL que debe estar inmerso en un baño de hielo. Coloque el destilado obtenido en un embudo de separación (limpio), separe la fase acuosa de la orgánica y seque el producto con Na_2SO_4 anhidro, mida el volumen de butiraldehído obtenido para calcular el rendimiento de la reacción.

Prueba de identificación

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

Prueba con 2,4-DNFH: En un tubo de ensaye coloque cinco gotas del producto obtenido y adicione de tres a cinco gotas de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina y agite vigorosamente. Deje reposar hasta observar el precipitado derivado del aldehído.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2ª edición, Reverté, Barcelona; **1984**, pág. 495-498.
2. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 265-270.
3. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica, Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 81-85.
4. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 763-766, 735-738, 661-663.
5. Fieser, L. F., Organic Experiments 7th edition, D. C. Heath, Lexington, Massachusetts, **1992**, pág. 306.
6. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2014**, pág. 623-626, 698-701.
7. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, pág. 736-738, 747-752, 470-472, 505-506.

8. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 829-836.
9. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004**, pág. 818-820.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Oxidación. Diferentes agentes oxidantes. Acción sobre alcoholes y grupo carbonilo de aldehídos y cetonas.
2. Métodos de obtención de aldehídos y cetonas.
3. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.
4. Reacciones de identificación de aldehídos y cetonas, derivados usados para su caracterización.

II.- Cuestionario

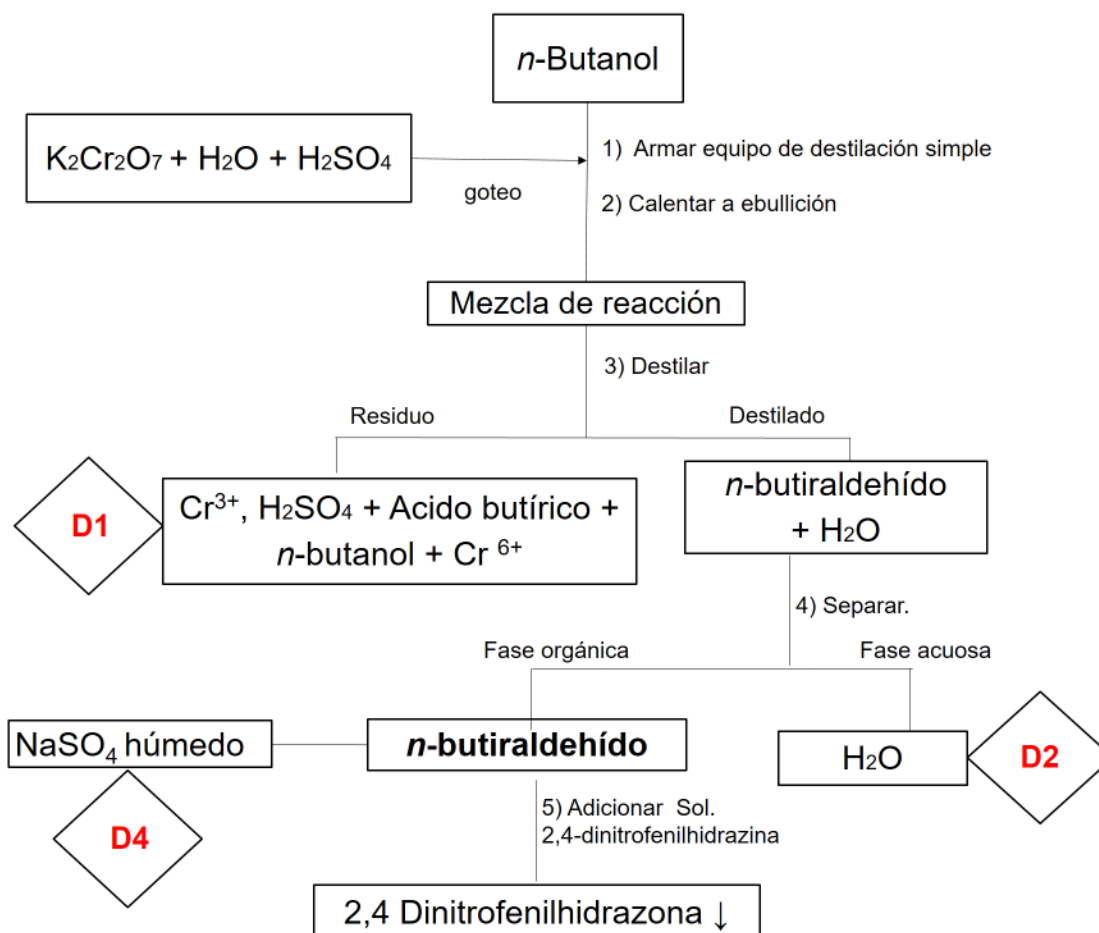
1. ¿Cuál es la finalidad de hacer la mezcla de dicromato de potasio, agua y ácido sulfúrico?
2. ¿Cómo evita que el butiraldehído se oxide hasta ácido butírico?
3. ¿Cuáles son las condiciones experimentales que deben cuidarse para favorecer el rendimiento en la obtención del butiraldehído?
4. ¿Cómo se puede comprobar la obtención del butiraldehído en la práctica?
5. Escriba la reacción de identificación que se realiza para confirmar la obtención del butiraldehído.
6. ¿Cómo deben desecharse los residuos de sales de cromo?

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar aproximadamente 85 mL de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL colocar 2 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina y adicionar 80 mL de metanol usando agitación constante, poco a poco se va adicionando ácido sulfúrico concentrado por las paredes del matraz hasta observar disolución total del soluto (aproximadamente 4 mL). Debe usar guantes y lentes de seguridad. Hacerlo en la campana de extracción.

IV.- Disposición de residuos

OXIDACIÓN DE *n*-BUTANOL A *n*-BUTIRALDEHÍDO



D1: Agregar bisulfito de sodio, para pasar todo el Cr^{6+} a Cr^{3+} (Realizarlo en la campana con precaución). Precipitar con lejía de NaOH, filtrar $Cr(OH)_3$ y enviar a confinamiento. La solución debe neutralizarse para ser desechada al drenaje.

D3

D2: Deséchese por el drenaje.
D3: Filtrar. Enviar los sólidos a incinerar. Tratar el líquido con carbón activado hasta la eliminación del color naranja y el disolvente se envía a incineración
D4: Separar el sólido por filtración y enviar a incineración. La solución se envía a incineración.



SÍNTESIS DE BENZOFENONA

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Ejemplificar un método para obtener una cetona por la oxidación de un alcohol secundario.
- Llevar a cabo la oxidación de un alcohol por un método amigable con el medio ambiente.
- Conocer las condiciones de reacción para obtener una cetona en un medio oxidante fuerte.

➤ PROBLEMA

La oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas es una reacción muy útil ya que permite obtener compuestos carbonilos los cuales sirven como precursores sintéticos para muchas moléculas de mayor complejidad estructural.

Los alcoholes primarios al reaccionar con agentes oxidantes originan aldehídos y si sufren una sobre oxidación forman ácidos carboxílicos. Los alcoholes secundarios al reaccionar con un agente oxidante forman cetonas. Dentro de los agentes oxidantes más comunes, el ácido crómico (H_2CrO_4) y diversos complejos de CrO_3 son reactivos muy útiles en los procesos de oxidación en el laboratorio. En el mecanismo de oxidación con ácido crómico se forma inicialmente un éster crómico, el cual experimenta una eliminación 1,2 produciendo el enlace doble del grupo carbonilo.

Aunque estos derivados sean excelentes agentes oxidantes, presentan el problema de ser tóxicos para la salud ya que el contacto con derivados hexavalentes de cromo puede provocar una fuerte irritación de la piel, quemaduras e incluso cáncer. También estos derivados pueden llegar a contaminar el ambiente si sus residuos no son correctamente tratados por lo cual pueden generar un gran impacto ambiental.

Para disminuir este impacto ambiental y disminuir el riesgo que presenta el manejo de estos derivados, se buscan alternativas a reacciones de uso común implementando los principios de la química verde en los procesos de síntesis orgánica.

El hipoclorito de sodio ($NaOCl$) en medio ácido forma ácido hipocloroso ($HClO$) que oxida un alcohol a un aldehído o cetona formando $NaCl$ como subproducto lo cual hace de este método un proceso amigable con el medio ambiente.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|------------------------|--------|-----------------------------------------|------|
| AcOEt | 2 mL | Hexano | 9 mL |
| Ácido acético | 0.4 mL | Hipoclorito de sodio al 12-13% | 6 mL |
| Bencidrol | 0.3 g | NaOH lentejas | 4 |
| Disolución de NaOH 10% | | Disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina | 1 mL |

*Ver Anexo

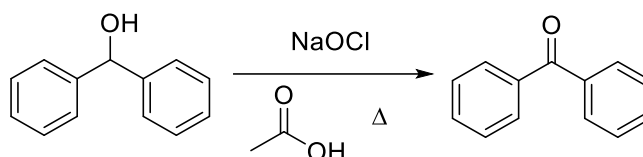
➤ EQUIPO

| | |
|-----------------------------------------|-------------------|
| Aparato para determinar punto de fusión | Balanza analítica |
| Lámpara de luz UV | |

Material por equipo

| | | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Barra de agitación magnética | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Cámara de elución con tapa | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Espátula | 1 | Tapón de vidrio | 1 |
| Matraz bola de fondo plano de 25 mL | 1 | Trampa de humedad | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 2 |
| Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Nave de pesado | 1 | Vaso de precipitados de 100 mL | 1 |
| Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL

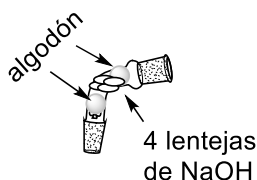


| | Bencidrol | NaClO | Benzofenona |
|-----------------------------------|-----------|-------|-------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Procedimiento

NaOH Es corrosivo, manéjalo con cuidado.

Elabore una trampa de hidróxido de sodio y algodón, coloque en la trampa de humedad un pedazo pequeño de algodón, coloque 3 lentejas de NaOH y finalmente otro pedazo pequeño de algodón, como se muestra a continuación.



En un matraz bola de fondo plano de 25 mL colocar la barra de agitación magnética, adicionar 0.3 g de bencidrol. Colocar el matraz en un baño de hielo y adicionar 6 mL de la disolución de NaClO al 13%. **NOTA: Antes de adicionar el ácido acético tener preparado el sistema de reflujo para adaptar rápidamente el matraz.** Posteriormente adicionar lentamente en la campana 0.4 mL de ácido acético, tapan el matraz con el tapón para regresar a la mesa de trabajo (retirar rápidamente el tapón y colocar rápidamente el refrigerante). Montar el sistema con el refrigerante en posición de reflujo y la trampa de NaOH. Calentar la mezcla de reacción a reflujo durante 40 minutos con agitación fuerte.

Posterior al tiempo de reacción, dejar enfriar el sistema y transferir la mezcla de reacción a un vaso de precipitados. Medir el pH del seno de la reacción y ajustarlo a pH 7 agregando gotas de la disolución de NaOH si es necesario.

Una vez ajustado el pH colocar el vaso de precipitados en un baño de hielo y promover la formación de cristales raspando las paredes. Filtrar al vacío los cristales formados realizando lavados con agua fría. Determinar el punto de fusión del producto. Realice una cromatografía en capa fina del producto y el bencidrol usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 9:1.

Ultrasonido

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL adicionar 0.3 g de bencidrol, colocar el matraz en un baño de hielo y adicionar 6 mL de la disolución de NaClO al 13%. **NOTA: Antes de adicionar el ácido acético tener preparado el sistema de reflujo para ser montado rápidamente.** Adicionar lentamente en la campana 0.4 mL de ácido acético, tapar el matraz con el tapón para regresar a la mesa de trabajo (no retirar el tapón hasta colocar el refrigerante). Montar el sistema con el refrigerante en posición de reflujo y una trampa de NaOH. Colocar el baño del ultrasonido a 60°C durante 15 minutos con agitación vigorosa. Al término del tiempo de reacción, dejar enfriar el sistema y transferir la mezcla de reacción a un vaso de precipitados. Medir el pH del seno de la reacción y ajustarlo a pH 7 agregando gotas de la disolución de NaOH si es necesario.

Una vez ajustado el pH colocar el vaso de precipitados en un baño de hielo y promover la formación de cristales raspando las paredes. Filtrar al vacío los cristales formados realizando lavados con agua fría. Determinar el punto de fusión del producto. Realizar una cromatografía en capa fina comparando el producto y el bencidrol usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 9:1.

Microondas

En un matraz bola de fondo plano de 25 mL colocar la barra de agitación magnética, adicionar 0.3 g de bencidrol. Colocar el matraz en un baño de hielo y adicionar 6 mL de la disolución de NaClO al 13%. **NOTA: Antes de adicionar el ácido acético tener preparado el sistema de reflujo para ser montado rápidamente.** Adicionar lentamente en la campana 0.4 mL de ácido acético, tapar el matraz con el tapón para regresar a la mesa de trabajo (no retirar el tapón hasta colocar el refrigerante). Montar el sistema con el refrigerante en posición de reflujo y una trampa de NaOH. Calentar la mezcla de reacción a 90°C y potencia de 100 W durante 5 minutos en el equipo de microondas con agitación vigorosa. Al término del tiempo de reacción, dejar enfriar el sistema y transferir la mezcla de reacción a un vaso de precipitados. Medir el pH del seno de la reacción y ajustarlo a pH 7 agregando gotas de la disolución de NaOH si es necesario.

Una vez ajustado el pH colocar el vaso de precipitados en un baño de hielo y promover la formación de cristales raspando las paredes. Filtrar al vacío los cristales formados realizando lavados con agua fría. Determinar el punto de fusión del producto. Realizar una cromatografía en capa fina comparando el producto y el bencidrol usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 9:1.

Prueba de identificación

- a. **Blanco:** En un tubo de ensaye coloque una muestra de bencidrol, adicione de 3-5 gotas de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina y agite vigorosamente, deje reposar y observe.
- b. **Producto:** En un tubo de ensaye coloque una muestra del producto formado, adicione de tres a cinco gotas de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina y agite vigorosamente. Deje reposar hasta observar el precipitado derivado de la formación de la hidrazona.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2014**, pág. 623-626, 698-701.
2. Gevorg. S. (2023, 31 marzo). Alcohol Oxidation Mechanisms and Practice Problems. Chemistry Steps. www.chemistrysteps.com/oxidation-of-alcohols/
3. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004G**.
4. Khuong K. S.; Greener Oxidation of Benzhydrol: Evaluating Three Oxidation Procedures in the Organic Laboratory, J. Chem. Educ. **2017**, 94 (4), 534-537.
5. Carreño, L.Á., Rueda, A. M., Reyes, S., Muñoz, F., Cancino, J., Fernández, M. (2022). Química verde: Conceptos básicos y aplicaciones. Colombia: Ediciones UIS.
6. Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde. (2012). España: UNED.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Métodos de obtención de aldehídos y cetonas.
2. Oxidación. Diferentes agentes oxidantes. Acción sobre alcoholes y grupo carbonilo de aldehídos y cetonas.
3. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.
4. Reacciones de identificación de aldehídos y cetonas, derivados usados para su caracterización.
5. Química verde. Los 12 principios de la Química verde.

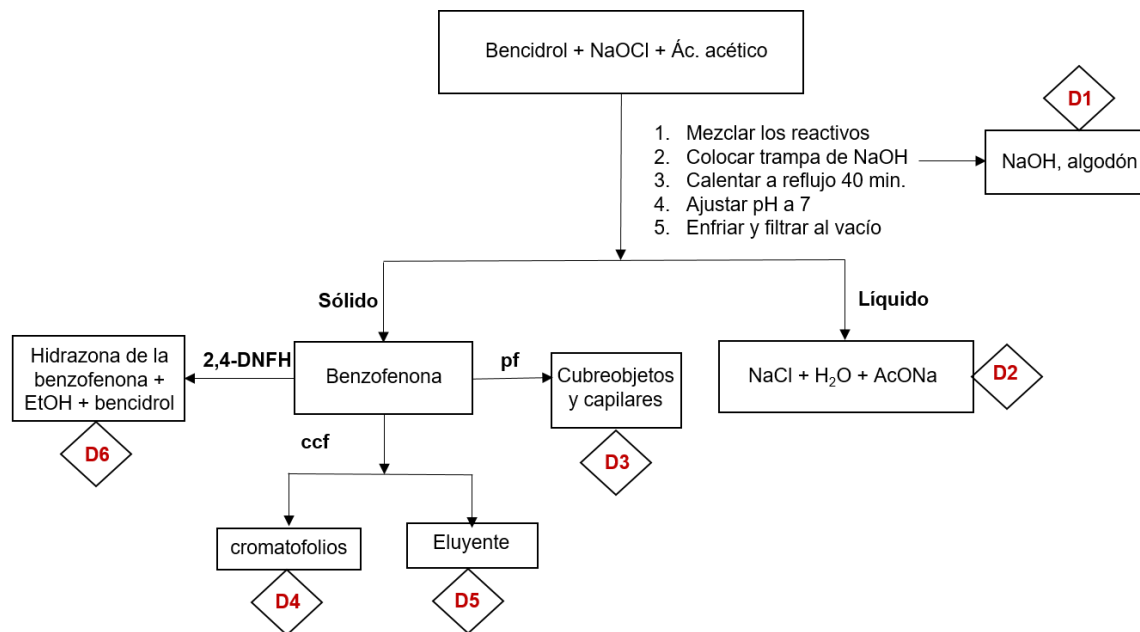
II.- Cuestionario

1. ¿Por qué es necesario adicionar ácido acético al medio de reacción?
2. ¿Por qué el uso de NaOCl se considera un método de oxidación amigable con el medio ambiente?
3. Dibuje el mecanismo de la oxidación del bencidrol con NaOCl y ácido acético.
4. Dibuje la reacción que ocurre entre el producto y la 2,4-dinitrofenilhidrazina y explique qué se debe observar para identificar la formación del producto.
5. En la cromatografía en capa fina, ¿el producto será más o menos polar que el bencidrol? Justifique.

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar aproximadamente 85 mL de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL colocar 2 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina y adicionar 80 mL de metanol usando agitación constante, poco a poco se va adicionando ácido sulfúrico concentrado por las paredes del matraz hasta observar disolución total del soluto (aproximadamente 4 mL). Debe usar guantes y lentes de seguridad. Hacerlo en la campana de extracción.

IV.- Disposición de residuos



D1: El algodón colocarlo en la charola de residuos para enviar a incineración.

D2: Si presenta producto, filtrar y medir pH, si es neutro desechar.

D3 y D4: Empacar y enviar a incineración.

D5: Enviar a incineración.

D6: Adsorber la disolución con carbón activado, filtrar y enviar el carbón activado a incineración.



REDUCCIÓN DEL GRUPO CARBONILO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Obtener un alcohol primario por medio de una reacción del grupo carbonilo.
- Conocer las condiciones de reacción que se requieren para reducir el grupo carbonilo usando un método de fricción.
- Identificar el producto obtenido en el laboratorio.

➤ PROBLEMA

El método más usado para la obtención de alcoholes en el laboratorio y en los organismos vivos, es por la reducción de compuestos carbonílicos, aldehídos, cetonas y derivados de ácidos carboxílicos, por ejemplo, ésteres. Los aldehídos se reducen para obtener alcoholes primarios y las cetonas proporcionan alcoholes secundarios. Generalmente se usa como agente reductor borohidruro de sodio, NaBH_4 , dado que es más seguro y fácil de manejar porque es sólido, puede pesarse sin riesgo en atmósfera abierta y usando alcoholes como disolventes o incluso agua. La reducción del grupo carbonilo se produce por un mecanismo típico de adición nucleofílica en condiciones básicas, donde el NaBH_4 actúa como donador de iones hidruro formando un ión alcóxido intermediario, el cual, posteriormente debe ser protonado por adición de una disolución ácida acuosa.

A inicios del siglo pasado, W. Nerst clasificó los diferentes campos de la Química de acuerdo con el tipo de energía suministrada al sistema en: *termoquímica*, *electroquímica*, *fotoquímica*, etc. Se le dio el nombre de mecanoquímica al campo en el que la energía mecánica es la que promueve las reacciones. Dentro de este campo encontramos las reacciones triboquímicas (del griego fricción o frotamiento), que son las que tienen lugar cuando los sólidos se someten a un proceso de molienda y agitación de las fases. Este tipo de reacciones pueden realizarse a temperatura ambiente, la pulverización de los reactivos sólidos crea pequeñas partículas aumentando su área superficial facilitando el mezclado y la fricción entre moléculas aumentando la velocidad con la que procede la reacción.

La formación de alcoholes por la reducción de un aldehído o cetona con NaBH_4 puede ser un ejemplo de este tipo de reacciones, evitando el uso de disolventes durante el mezclado de los reactivos para obtener el producto en un menor tiempo de reacción. Esto puede comprobarse experimentalmente al realizar la síntesis del alcohol 4-nitrobencilico usando mecanoquímica.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|------------------------------------------|--------|---------------------|-------|
| Acetato de etilo | 4 mL | Hexano | 1 mL |
| Borohidruro de sodio (NaBH_4) | 0.15 g | 4-Nitrobenzaldehído | 0.3 g |
| Disolución de HCl al 10% | 1 mL | | |

*Ver Anexo

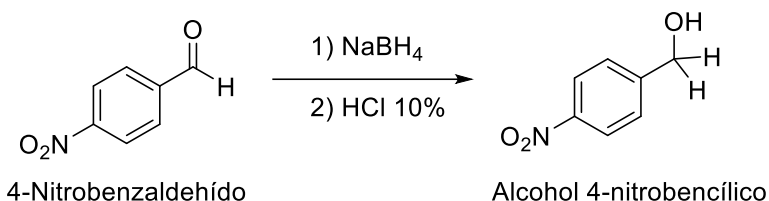
➤ EQUIPO

| | |
|-------------------|-------------------|
| Balanza analítica | Lámpara de luz UV |
|-------------------|-------------------|

Material por equipo

| | | | |
|-----------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Cámara de elución | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo Büchner c/alargadera | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Frasco vial | 2 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Mortero de porcelana de 20 mL c/pistilo | 1 | Vidrio de reloj | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



| | 4-Nitrobenzaldehído | NaBH ₄ | Alcohol 4-nitrobencílico |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Procedimiento

En un mortero adicione 0.3 g de 4-nitrobenzaldehído y 0.15 g de NaBH₄, mezcle vigorosamente (fricción fuerte) los reactivos por un periodo de 5 minutos, la mezcla de reacción se calentará un poco, señal de que está ocurriendo. Al finalizar el tiempo, tome una pequeña muestra con la espátula y colóquela en un vial, adicione un poco de agua (0.5 mL aprox.) y dos gotas de una disolución de HCl al 10%, agite ligeramente y adicione 1 mL de AcOEt, agite nuevamente cuidando de no derramar el líquido. Tome con un capilar una pequeña muestra de la fase orgánica (superior) del vial cuidando de no tocar la fase acuosa (inferior) y realice una cromatografía en capa fina comparando con el 4-nitrobenzaldehído disuelto en 1 mL de acetato de etilo usando una mezcla de Hex/AcOEt 7:3 como eluyente.

Si en la placa observa la ausencia de materia prima, raspe con la espátula el sólido y póngalo en un vaso de precipitados de 50 mL. Coloque el vaso de precipitados en un baño de hielo y adicione 10 mL de agua, Adicione gota a gota y con agitación una disolución de HCl al 10% hasta pH 6. Filtre el sólido formado al vacío, retire las aguas madre y permita que el producto se seque al vacío. Pese el producto para obtener el rendimiento. Realice una cromatografía en capa fina del producto comparando con el 4-nitrobenzaldehído para verificar la pureza. Para caracterizar su producto determine el punto de fusión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Toda, F. Solid state organic chemistry: Efficient reactions, remarkable yields, and stereoselectivity. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 480-486.
2. Melgar A. Enriquez C., Mendoza G., Fernandez L. Elorza M. E.; *Educ. Chem.* **2010**, 21 (2), 178-182.
3. McMurry J., Química Orgánica 9ª edición, Cengage Learning, México **2017**, pág. 535-537, 617-618.
4. Wade L. G. Jr., Química Orgánica 7ª edición, vol 1 y 2, Pearson Educación, México **2012**, pág. 449-455, 854-855.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Obtención de alcoholes por reducción del grupo carbonilo con NaBH₄ y condiciones típicas de reacción.
2. Diferentes agentes reductores para reducir el grupo carbonilo a alcoholes.
3. Agentes reductores selectivos para aldehídos y cetonas.
4. Fundamentos de mecanoquímica.

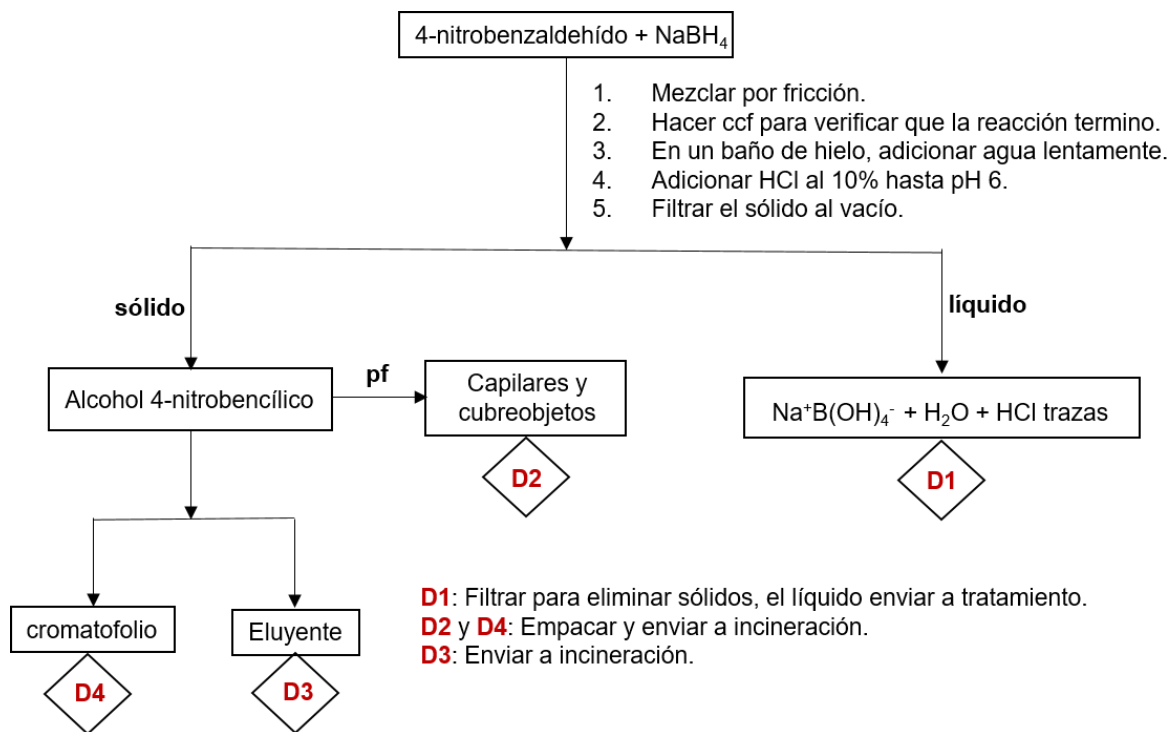
II.- Cuestionario

1. ¿Qué importancia tiene seguir el curso de la reacción por cromatografía en capa fina?
2. De acuerdo a sus estructuras químicas, ¿quién es más polar el 4-nitrobenzaldehído o el alcohol 4-nitrobenzílico? ¿Lo observó en la cromatografía en capa fina que realizó en el laboratorio?
3. ¿Por qué la reacción se calienta al mezclar por fricción?
4. ¿Qué ventajas proporciona esta técnica si se compara con el método tradicional usando disolventes como el metanol y calentando la reacción en la parrilla?
5. De acuerdo al mecanismo propuesto, ¿por qué se debe adicionar HCl hasta pH ligeramente ácido (pH≈6)?

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar 100 mL de una disolución de HCl al 10% en agua. En una probeta de 100 mL se colocan 50 mL de agua destilada y se sumerge en un baño de hielo, poco a poco se adicionan 10 mL de HCl concentrado (realizar este procedimiento en la campana, puede desprender vapores o calentarse demasiado). Llevar a un volumen de 100 mL.

IV.- Disposición de residuos



REACCIÓN DE OXIDO-REDUCCIÓN EN EL GRUPO CARBONILO. REACCIÓN DE CANNIZZARO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Llevar a cabo la reacción de Cannizzaro para analizar la obtención del ácido 4-metoxibenzoico y el alcohol 4-metoxibencílico.
- Aplicar una reacción característica de los aldehídos carentes de hidrógenos α .
- Aislar e identificar los productos obtenidos.

➤ PROBLEMA

La reacción de Cannizzaro es un proceso químico de auto oxidación-reducción característico de aldehídos que no poseen hidrógenos en la posición α al grupo carbonilo debido a que no pueden formar enoles en un medio fuertemente básico. El producto de auto-oxidación es el respectivo ácido carboxílico mientras que el producto de auto-reducción es el alcohol correspondiente.

Experimentalmente es posible obtener e identificar el ácido carboxílico producto de la oxidación y el alcohol bencílico correspondiente producto de la reducción de un aldehído aromático carente de H en el carbono α .

➤ REACTIVOS

| | | | |
|-----------------------------------------|--------|-----------------------------------------|------|
| Acetato de etilo | 8 mL | Hexano | 1 mL |
| HCl concentrado | 2 mL | NaOH en lentejas | 2 |
| 4-Metoxibenzaldehído | 1 mL | Na ₂ SO ₄ anhidro | 1 g |
| Disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina | 0.5 mL | | |

*Ver Anexo

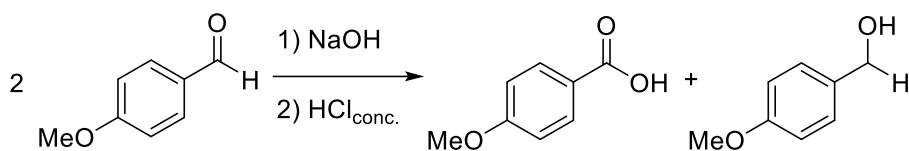
➤ EQUIPO

| | |
|----------------------|-------------------|
| Aparato Fisher-Johns | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|-----------------------------------------|---|----------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio | 1 | Nave de pesado | 1 |
| Cámara de elución | 1 | Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo de separación con tapón | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Frasco vial | 2 | Recipiente plástico para baño de hielo | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Tubo de ensaye 13x100 | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 1 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL con manguera | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Mortero de porcelana de 20 mL c/pistilo | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



4-Metoxibenzaldehído

**Ácido 4-
metoxibenzoico**

**Alcohol 4-
metoxibencílico**

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

Procedimiento

NaOH Es corrosivo, manéjalo con cuidado.

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

En un vaso de precipitados de 10 mL coloque 0.5 mL de 4-metoxibenzaldehído (*p*-anisaldehído) y 2 lentejas de NaOH previamente molidas (el NaOH debe molerse poco antes de mezclarse con el aldehído). Agite la mezcla con una varilla de vidrio durante 20 minutos (o hasta que no huela a benzaldehído), adicione 2 mL de agua y 2 mL de acetato de etilo, coloque la mezcla de reacción en un embudo de separación (si observa que aún hay producto en el vaso, puede usar 2 mL más de ambos disolventes), agite y deje reposar hasta observar la separación de fases. Separe el alcohol 4-metoxibencílico que se encuentra en la capa superior (fase orgánica) y colóquelo en un matraz Erlenmeyer.

Realice dos extracciones más a la fase acuosa con 1 mL de acetato de etilo cada vez. Combine los extractos orgánicos, séquelos con Na₂SO₄ anhidro y realice una cromatografía en capa fina comparando con una disolución de 1 gota de 4-metoxibenzaldehído en 1 mL de acetato de etilo y el ácido 4-metoxibenzoico en 1 mL de acetato de etilo. Use como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 4:1. Después de la cromatografía, decante para separar el Na₂SO₄ húmedo y evapore el exceso de acetato de etilo para realizar la prueba de identificación.

Para recuperar el ácido benzoico, coloque la fase acuosa en un vaso de precipitados de 10 mL y póngalo en un baño de hielo; adicione lentamente HCl concentrado hasta observar un precipitado (pH ácido).

Filtre al vacío y lave los cristales con 3 mL de agua helada (2 veces). Retire las aguas madre y deje secar los cristales. Una vez secos pese el producto para calcular el rendimiento y determine el punto de fusión.

Prueba de identificación:

Reacción con 2,4-dinitrofenilhidrazina: En un tubo de ensaye limpio y seco coloque unas dos o tres gotas del residuo obtenido de la destilación donde se encuentra el alcohol bencílico y adicione una o dos gotas de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Agite, observe e interprete los resultados. Escriba las observaciones y la reacción que se lleva a cabo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 357-374.
2. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica 2ª ed., Ed. Alhambra, Madrid, **1970**, pág.
3. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, 732-772.
4. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 7ª edición, Prentice Hall, España, **2012**, 308-310, 361.
5. Melgar A., Enriquez C., Mendoza G., Fernández L. Elorza M. E.; *Educ. Quim.*, **2010**, 21 (2), 178-182.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.
2. Reacción de Cannizzaro. Mecanismo.
3. Reacción de Cannizzaro cruzada.
4. Reacciones de identificación de aldehídos.

II.- Cuestionario

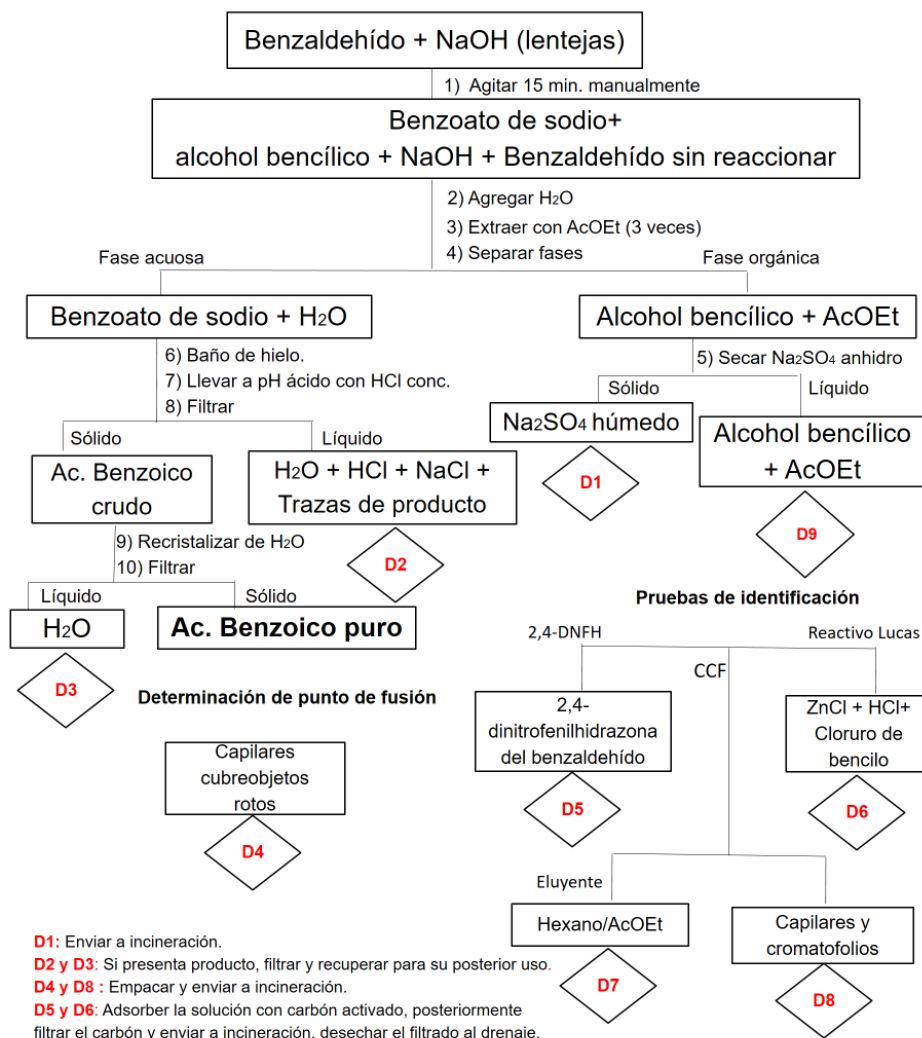
1. ¿Cuál es la finalidad de agitar la mezcla de NaOH y benzaldehído manualmente y sin disolvente?
2. Escriba el mecanismo de la reacción de Cannizzaro que realizó en el laboratorio.
3. De acuerdo al mecanismo propuesto, ¿por qué el alcohol bencílico queda en la fase orgánica?
4. ¿Cuál es la finalidad de adicionar HCl a la fase acuosa?
5. ¿Qué impurezas puede tener el ácido benzoico que precipitó al cambiar el pH?
6. Escriba la reacción que corresponde a la prueba de identificación que se realiza con la 2,4-dinitrofenilhidrazina.
7. ¿Por qué es necesario hacer la prueba de identificación con la 2,4-dinitrofenilhidrazina si los alcoholes no reaccionan con este reactivo?
8. ¿Cómo interpreta lo que observó en la prueba con el alcohol bencílico obtenido?

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar aproximadamente 85 mL de una disolución de 2,4-dinitrofenilhidrazina. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL colocar 2 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina y adicionar 80 mL de metanol usando agitación constante, poco a poco se va adicionando ácido sulfúrico concentrado por las paredes del matraz hasta observar disolución total del soluto (aproximadamente 4 mL). Debe usar guantes y lentes de seguridad. Hacerlo en la campana de extracción.

IV.- Disposición de residuos

REACCIÓN DE CANNIZZARO



CONDENSACIÓN DEL GRUPO CARBONILO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Conocer las condiciones de reacción que permiten la formación de un producto de condensación aldólica.
- Efectuar una reacción de condensación aldólica cruzada y dirigida cuidando las condiciones de reacción y la adición de los reactivos.
- Ejemplificar una reacción de condensación del grupo carbonilo.

➤ PROBLEMA

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

Experimentalmente se comprobará que, cuidando el orden de adición de los reactivos en una reacción de condensación aldólica cruzada donde un compuesto carbonílico carece de H en el C α y el otro pueda ser enolizable, al ir de la mano con el análisis del mecanismo de reacción, permite comprobar que se favorece la formación de un producto mayoritario.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|------------------|--------|---------------------|-------|
| Acetato de etilo | 1 mL | Etanol | 8 mL |
| Acetona (RA) | 0.2 mL | Hexano | 4 mL |
| Benzaldehído | 0.5 mL | NaOH | 0.1 g |
| Cromatofolios | 2 | Solución de HCl 1:1 | 1 mL |

*Ver Anexo

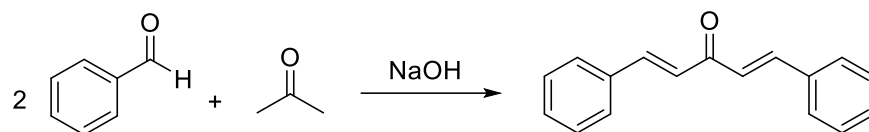
➤ EQUIPO

| | |
|----------------------|-------------------|
| Aparato Fisher-Johns | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|--------------------------------------|---|-----------------------------------------|---|
| Barra para agitación | 1 | Nave de pesado | 1 |
| Cámara de elución | 1 | Parrilla de agitación con calentamiento | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Frasco vial | 2 | Recipiente de plástico p/baño de hielo | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



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

Procedimiento

NaOH: Es corrosivo, manéjalo con cuidado.

En un vaso de 10 mL disuelva una lenteja (0.1 g) de NaOH en 2 mL de agua. Por separado, en un matraz Erlenmeyer de 10 mL, coloque 6 mL de etanol y 0.5 mL de benzaldehído. Adicione la disolución de NaOH a la del benzaldehído. Con agitación constante, adicione gota a gota, 0.2 mL de acetona y continúe agitando la mezcla de reacción durante 30 min más. Terminando el tiempo de reacción, enfríe sobre hielo. Filtre el precipitado, lave con agua fría hasta que las aguas de lavado tengan pH = 7. Seque y purifique el producto por cristalización de etanol. Si al cristalizar, la disolución adquiere un color rojo-naranja, es debido a que el pH es ligeramente alcalino, por lo que debe adicionar HCl (1:1) hasta pH = 7 y continuar con el proceso de purificación. Pese el producto obtenido, calcule el rendimiento, determine el punto de fusión y realice una cromatografía en capa fina comparando el producto puro con la materia prima usando una mezcla de hexano/AcOEt 4:1 como eluyente. Revele con luz UV y/o cámara de yodo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 343-350.
2. Bruice, P. Y., Química Orgánica 5ª edición, Pearson Educación, México **2008**, pág. 352-353.
3. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 787-793.
4. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2012**, pág. 877-890.
5. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, pág. 864-871.
6. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 487-900.
7. Vogel, A. I., A Textbook of Practical Organic Chemistry 5th edition, Longmans Scientific and Technical, New York, **1989**.
8. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004**, pág. 447-449, 787-797, 821-824.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Reacciones de condensación aldólica.
2. Reacciones de condensación aldólica cruzada y condensación cruzada y dirigida.
3. Importancia de los productos de condensación aldólica.
4. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de los reactivos y productos.

II.- Cuestionario

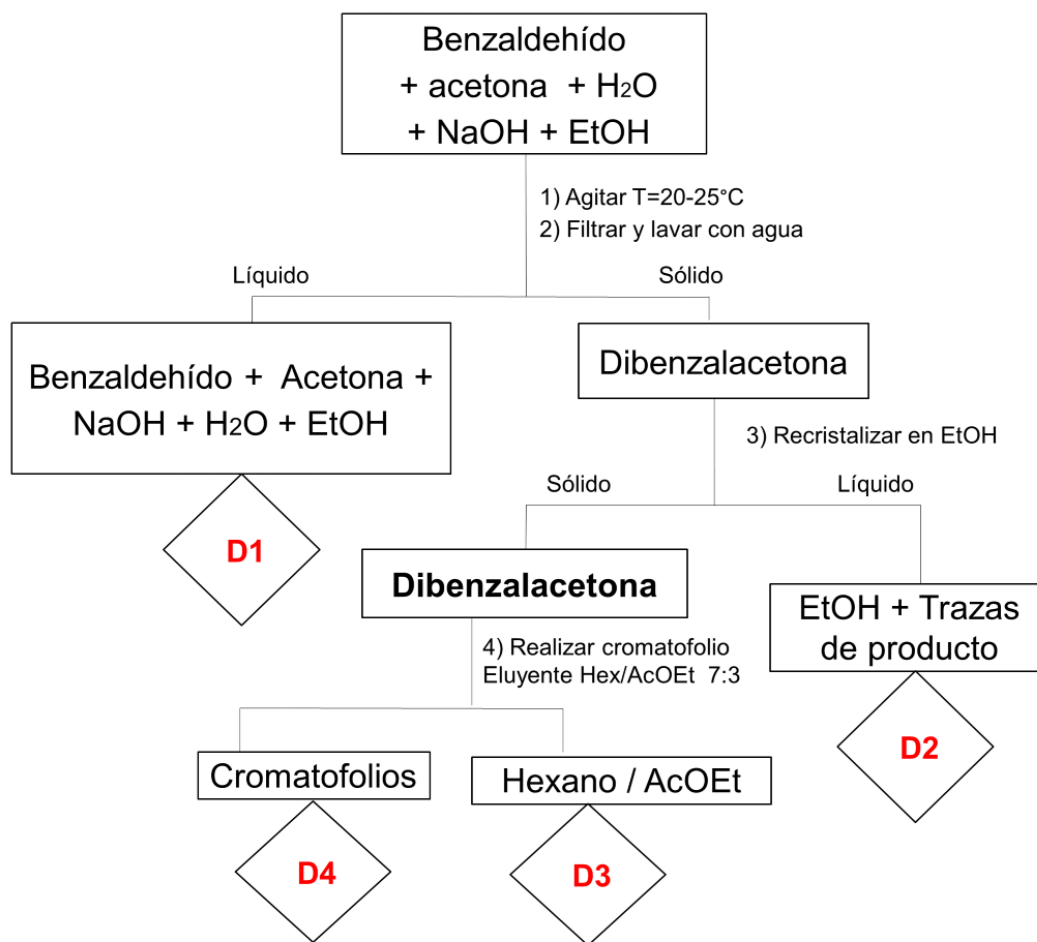
1. ¿Por qué se deben adicionar en ese orden los reactivos?
2. ¿Por qué se obtiene principalmente un producto y no una mezcla de productos en la reacción realizada en el laboratorio?
3. ¿Por qué se pierde fácilmente agua (reacción de eliminación) en medio alcalino en el producto de adición?
4. ¿Cuál es la finalidad de realizar lavados con agua hasta pH =7 antes de la cristalización?
5. ¿Cómo comprobó experimentalmente la obtención y pureza del producto?
6. ¿Qué característica tienen los hidrógenos unidos a los C α al grupo carbonilo?
7. ¿Por qué se obtiene como producto final el compuesto α,β -insaturado y no el aldol?
8. ¿Por qué debe cuidarse que la temperatura no supere los 30° C?

III.- Preparación de reactivos*

Para preparar 100 mL de una disolución de HCl 1:1 en agua. En una probeta se colocan 50 mL de agua y se sumerge en un baño de hielo, poco a poco se va adicionando el ácido clorhídrico concentrado (hacer en la campana, puede desprender vapores o calentarse demasiado).

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE DIBENZALACETONA



D1: Filtrar para eliminar sólidos. Tratar con carbón activado hasta que la solución quede incolora. Checar pH y desechar por drenaje. Los sólidos filtrados pueden guardarse para utilizarse en prácticas de cristalización o mandarse a incinerar

D2: Filtrar para eliminar sólidos. Recuperar el EtOH por destilación. Si esta diluido con agua, dar el mismo tratamiento que para D1. Los sólidos se tratan de la misma forma que D1.

D3: Enviar a incineración

D4: Empacar para incineración.



DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. SÍNTESIS DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Revisar los diferentes derivados de ácidos carboxílicos involucrados en la síntesis de ácido acetilsalicílico.
- Efectuar la síntesis de un derivado de un ácido carboxílico como lo es un éster.
- Revisar los principios de la química verde en la síntesis del ácido acetilsalicílico.
- Comparar las condiciones de reacción de una catálisis ácida y una básica en la síntesis del ácido acetilsalicílico.

➤ PROBLEMA

Los ácidos carboxílicos ocupan un lugar importante como bloques de construcción de derivados relacionados, como ésteres y amidas. Un ejemplo importante es la síntesis del ácido acetilsalicílico. Un fármaco maravilloso por excelencia que se administra ampliamente como analgésico, antipirético y en menor proporción como antiinflamatorio. También se usa para disminuir la incidencia de ataques cardíacos. Debido a que es fácil de preparar por una reacción de esterificación, la aspirina es uno de los fármacos disponibles menos costosos, se producen cerca de 200 toneladas de este compuesto cada año. Uno de los métodos más utilizados para obtenerla es por la conocida esterificación de Fischer entre un ácido carboxílico o un derivado más reactivo como un cloruro de ácido o un anhídrido y un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un ácido mineral como catalizador.

El objetivo de la química verde es desarrollar tecnologías químicas amigables al medio ambiente, utilizando en forma eficiente las materias primas (de preferencia renovables) eliminando la generación de desechos y evitando el uso de reactivos y disolventes tóxicos y/o peligrosos en la manufactura y aplicación de productos químicos. La aspirina, también se ha sintetizado usando un método de química verde usando como catalizador el hidróxido de sodio.

Experimentalmente, se tendrá la oportunidad de ver y comparar ambos métodos, las condiciones involucradas en cada técnica, así como las ventajas y desventajas en ambos métodos para la obtención de este importante fármaco.

➤ REACTIVOS (enlistar en la tabla los reactivos que se emplearán en la práctica)

| | | | |
|---------------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| Ácido salicílico | 0.6 g | Etanol | 10 mL |
| Anhídrido acético | 1.4 mL | H ₂ SO ₄ conc. | 0.5 mL |
| Disolución de HCl 1:1 | 2 mL | NaOH | 0.1 g |
| Disolución de FeCl ₃ al 3% | 1 mL | | |

*Ver Anexo

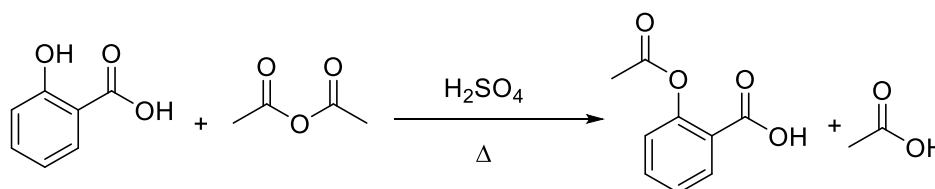
➤ EQUIPO

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

Material por equipo

| | | | |
|-----------------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Barra de agitación magnética | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Matraz bola de 10 mL | 1 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Termómetro de -10 a 260° C | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Tubo de ensaye 13x100 | 3 |
| Matraz Kitasato de 125 mL con manguera | 1 | Vaso precipitados de 10 mL | 1 |
| Mortero de porcelana de 20 mL c/pistilo | 1 | Vaso precipitados de 50 mL | 1 |
| Nave de pesado | 1 | Vidrio de reloj | 1 |
| Parrilla de agitación con calentamiento | 1 | | |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



Ácido salicílico

Anhídrido
acético

Ácido
acetilsalicílico

Masa molar (g/mol)

Densidad (g/mL)

Punto de fusión o ebullición
(°C)

Masa (g)

Volumen (mL)

Cantidad de sustancia (mol)

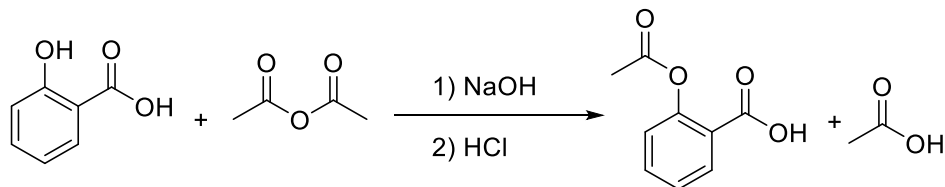
Procedimiento

NaOH: Es corrosivo, manéjalo con cuidado.

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

Método A, catálisis ácida. En un matraz bola de 10 mL coloque 0.2 g de ácido salicílico, adicione 0.3 mL de anhídrido acético y 1 gota de ácido sulfúrico con cuidado y en la campana. Coloque el refrigerante en posición de reflujo y caliente la mezcla de reacción en un baño de agua a 50° C durante 25 minutos (si la disolución se torna amarilla-café, bajar un poco la temperatura). Terminado el tiempo de reacción, deje enfriar un poco y coloque en un baño de hielo hasta observar un precipitado, si no lo observa, talle ligeramente las paredes del matraz y coloque un pedazo pequeño de hielo, filtre al vacío.

Retire las aguas madre y realice dos lavados con 5 mL de agua helada cada uno (guarde el agua para una prueba posterior). Retire nuevamente las aguas madre y seque el producto al vacío, guarde una pequeña cantidad del sólido para determinar el punto de fusión (producto crudo), el resto recrystalícelo de EtOH/H₂O. Determine el punto de fusión del producto crudo y el puro.



| | Ácido salicílico | Anhídrido acético | Ácido acetilsalicílico |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|------------------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Método B, Química Verde (catálisis básica). En un vaso de precipitados de 10 mL coloque 0.2 g (1.5 mmol) de ácido salicílico y 0.4 mL (0.43 g, 3.6 mmol) de anhídrido acético. Con un agitador de vidrio se mezclan bien los reactivos. Al observarse una mezcla homogénea, se adiciona 1 lenteja de NaOH previamente molida (o bien 1 lenteja de KOH). Agite nuevamente la mezcla con el agitador de vidrio por 10 minutos más (hasta observar la formación de una pasta).

La reacción debe realizarse inclinando el vaso de precipitados ligeramente (aprox. 45°), con el objetivo de que los reactivos estén en contacto en todo momento, de lo contrario quedará mucha materia prima sin reaccionar (ácido salicílico) y la prueba de identificación de fenoles con FeCl₃ será positiva.

Terminado el tiempo de mezclado, coloque el recipiente en un baño de hielo y adicione lentamente 0.5 mL de agua destilada y posteriormente una disolución de HCl 1:1 hasta observar un precipitado (pH aproximadamente 3). Deje reposar los cristales en el baño de hielo unos minutos más y filtre al vacío el producto. Retire las aguas madre y los cristales de ácido acetilsalicílico se lavan con agua helada (es importante que esté helada, de lo contrario el ácido acetilsalicílico se puede disolver nuevamente). Retire nuevamente las aguas madre y seque el producto al vacío. Pese los cristales para calcular el rendimiento de la reacción y determine el punto de fusión.

Prueba de pureza

Blanco. En un tubo de ensaye coloque 1 mL de agua destilada y posteriormente añada 1 o 2 gotas de una disolución de cloruro férrico al 3 %. Observe y registre su resultado.

Producto. En un tubo de ensaye coloque una pequeña cantidad del producto obtenido y adicione 1 mL de agua destilada al producto; posteriormente añada 1 o 2 gotas de una disolución de cloruro férrico al 3 %. La prueba es positiva para fenoles si se observa un color de azul a morado (muy sensible).

Agua de lavados. En un tubo de ensaye coloque una pequeña cantidad del agua de lavado (aproximadamente 1 mL), posteriormente añada 1 o 2 gotas de una disolución de cloruro férrico al 3 %. La prueba es positiva para fenoles si se observa un color de azul a morado (muy sensible).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brewster, R. Q., Vanderweft, C. A. and McEwen, W. E., Curso Práctico de Química Orgánica, Alhambra, Madrid, **1970**, pág. 272-273.
2. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 1035-1044.
3. Fieser, L. F., Organic Experiments 7th edition, D. C. Heath, Lexington, Massachusetts, **1992**, pág. 269.
4. Lehman, J. W., Operational Organic Chemistry: A Laboratory Course 2nd edition, Prentice Hall Title, New Jersey, **1988**, pp. 410-417.
5. McMurry, J., Química Orgánica 8ª edición, Cengage Learning, México, **2012**, pág. 877-890.
6. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachusetts, **1988**, pág. 864-871.
7. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, **1999**, pág. 887-900.
8. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004**, 1017-1024.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Acetilación de fenoles.
2. Reacción de fenoles con FeCl_3 , aplicación.
3. Comparación de la acidez de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos.
4. Formación de ésteres a partir de fenoles.
5. Reacciones de fenoles con anhídridos de ácidos carboxílicos.
6. Objetivo y principios de la química verde.
7. Derivados de ácidos carboxílicos y orden de reactividad.
8. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

II.- Cuestionario

1. Escriba la reacción efectuada y proponga un mecanismo para la misma.
2. ¿Para qué se utiliza el ácido sulfúrico en la reacción?
3. ¿Para qué se utiliza la base en la reacción?
4. ¿Para qué se utiliza el anhídrido acético?
5. ¿Se podría utilizar cloruro de acetilo en lugar del anhídrido acético?
6. ¿Por qué este experimento se considera un proceso de química verde?
7. ¿Con qué finalidad se lleva a cabo la prueba de pureza que se realiza al finalizar la práctica?
8. ¿Cuáles son los residuos que se obtienen al realizar esta prueba de pureza (D2)?

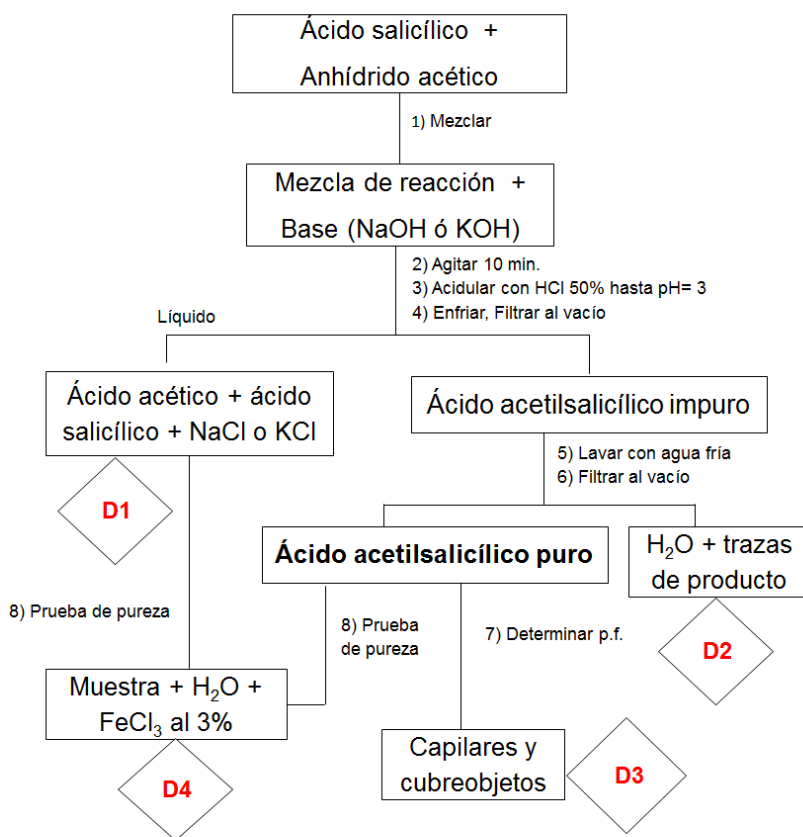
III.- Preparación de reactivos*

Para preparar 100 mL de una disolución de HCl 1:1 en agua. En una probeta se colocan 50 mL de agua y se sumerge en un baño de hielo, poco a poco se va adicionando el HCl concentrado (en la campana, puede desprender vapores o calentarse demasiado).

Para preparar 100 mL de una disolución de FeCl_3 al 3% en agua. En un matraz aforado de 100 mL se colocan 3 g de FeCl_3 y se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada. Una vez disuelto, se afora a 100 mL con agua destilada.

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO



D1: Verificar pH antes de desechar al drenaje

D2: Neutralizar , adsorber el líquido en carbón activado, filtrar y desechar el líquido por drenaje, mandar los sólidos a incineración.

D3: Empacar para incineración.

D4: Adsorber con carbón activado y desechar neutro.



DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS: SÍNTESIS DE PARACETAMOL

➤ OBJETIVO(S) ACADEMICO(S)

- Obtener una amida mediante la acetilación de una amina aromática primaria, de manera sencilla y quimioselectiva.
- Sintetizar paracetamol a partir del 4-aminofenol y anhídrido acético.
- Efectuar la síntesis de un derivado de un ácido carboxílico como lo es una amida.

➤ PROBLEMA

La reacción de acetilación es una reacción de sustitución donde se introduce un grupo acetilo (CH_3CO) y se desplaza un hidrógeno activo de un grupo hidroxilo (OH) o un grupo amino (NH_2). Cuando se desplaza el átomo de hidrógeno de un hidroxilo se obtiene un éster (acetato en específico), mientras que cuando se desplaza el átomo de hidrógeno de una amina se obtienen amidas.

El grupo acetilo funge perfectamente como un grupo protector de hidroxilos, es muy empleado en la síntesis de productos farmacéuticos inhibidores no selectivos de la *COX-1*, de alta demanda tales como: aspirina y paracetamol, donde la función del grupo acetilo permite el acceso del fármaco de forma más eficiente a la membrana celular. También se emplea en otro tipo productos químicos, por ejemplo, en la síntesis de “*drogas recreativas*” tales como la heroína (diacetato de morfina) o el acetato de THC (acetato de tetrahidrocanabinol), la presencia del grupo acetilo en este tipo de compuestos permite un acceso más rápido al interior de las células y de esta manera tener un efecto farmacológico más rápido y sostenido. También se ha utilizado recientemente para alargar la vida útil de la madera al acetilar los hidroxilos libres presentes en la celulosa y lignina que forman parte de su estructura.

Experimentalmente, se tendrá la oportunidad de observar la reacción para la obtención del ácido acetilsalicílico.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|-------------------|---------|------------------|------|
| 4-Amino fenol | 0.4 g | Acetato de etilo | 1 mL |
| Anhídrido acético | 0.35 mL | | |

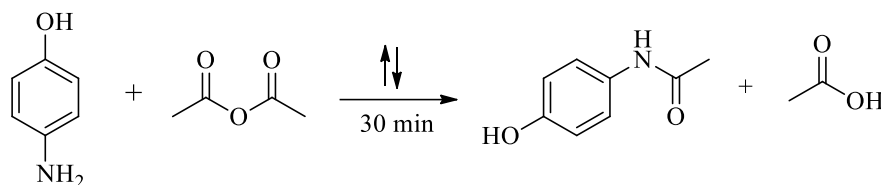
➤ EQUIPO

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

Material por equipo

| | | | |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------------|---|
| Agitador de vidrio | 1 | Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 |
| Barra de agitación magnética | 1 | Parrilla de agitación con calentamiento | 1 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Cámara de elución con tapa | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente plástico para baño de hielo | 1 |
| Frasco vial | 2 | Refrigerante de agua con mangueras | 1 |
| Matraz bola de fondo plano de 25 mL | 1 | Vaso precipitados de 50 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 25 mL | 2 | Vidrio de reloj | 1 |
| Nave de pesado | 1 | | |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



| | 4-aminofenol | Anhídrido acético | Paracetamol |
|-----------------------------------|--------------|-------------------|-------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Procedimiento

En un matraz redondo de fondo plano de 10 mL provisto de una barra de agitación magnética, adicione 0.4 g de 4-aminofenol, 0.35 mL de anhídrido acético y 0.5 mL de agua. Adapte un refrigerante en posición de reflujo y caliente la mezcla de reacción a reflujo con agitación magnética por un lapso de 30 minutos.

Finalizado el tiempo, permita que la mezcla de reacción se enfríe ligeramente y proceda a introducir el matraz dentro de un baño de hielo por unos 10 minutos hasta que precipite el producto. Filtre el sólido al vacío y lave con agua fría, retire las aguas madre, seque el producto al vacío, pese el sólido obtenido y calcule el rendimiento experimental de la reacción, por último, determine el punto de fusión del paracetamol.

Realice una cromatografía en capa fina para comprobar la pureza tanto del reactivo como del producto usando como eluyente Acetato de etilo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
4. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Trumper, P. K. Microscale Organic Laboratory **1994**, 3^{era} Edición, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
5. Vogel, A. I. Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Editorial Prentice-Hall, 5^{ta} Edición, Londres, Inglaterra.
6. Pavia, D.L Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Microscale Approach **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

ANEXO

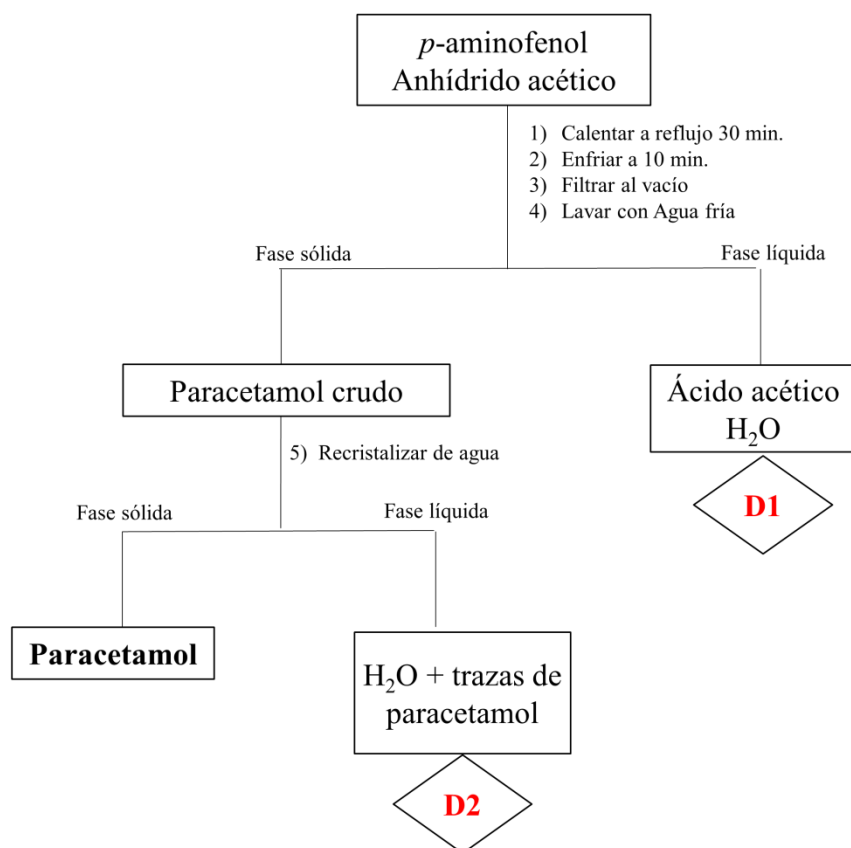
I. Conocimientos previos

1. Derivados de ácidos carboxílicos y orden de reactividad.
2. Diferentes reactivos acetilantes para alcoholes y aminas.
3. Nomenclatura, síntesis y propiedades fisicoquímicas de amidas.
4. Métodos sintéticos para obtención de paracetamol y sus usos.
5. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

II. Cuestionario.

1. ¿Podría utilizarse ácido acético en lugar del anhídrido acético para preparar el paracetamol y la acetanilida?
2. ¿Por qué en la síntesis de paracetamol no empleamos cloruro de acetilo en lugar de anhídrido acético?
3. ¿Es la acetanilida soluble en HCl al 10% o en NaOH al 10%? ¿Por qué?

III. Manejo de Residuos



SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (S_EA)

NITRACIÓN

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

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

➤ PROBLEMA

Al igual que los alquenos, el benceno tiene una nube de electrones π por encima y por debajo de los enlaces sigma. A pesar de que los electrones π se encuentran en un sistema aromático estable, están disponibles para reaccionar con un electrófilo fuerte y dar lugar a un carbocatión estabilizado por resonancia (también conocido como complejo sigma) en el cual se ha perdido la aromaticidad. La aromaticidad se regenera cuando el complejo sigma pierde el protón del carbono tetraédrico dando lugar a un producto de sustitución.

La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) del anillo aromático por un electrófilo (E^+): Sustitución electrofílica aromática (S_EA). Cuando se sustituye un átomo de H del benceno por cualquier E^+ , no importa cual se sustituya porque todos son equivalentes. Sin embargo, cuando el anillo aromático posee un sustituyente, las posiciones en las que se encuentran los H ya no son equivalentes. Dependerá de la naturaleza del sustituyente cual H se va a sustituir por un E^+ .

Experimentalmente, el alumno comprobará que el sustituyente que posee el anillo aromático dirigirá (favorecerá) la formación del producto obtenido. Particularmente, en este caso, el benzoato de metilo al sufrir una reacción de nitración permitirá la obtención del 3-nitrobenzoato de metilo.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|--------------------------------------------|--------|--------------------|-------|
| HNO ₃ concentrado | 0.5 mL | Benzoato de metilo | 0.6 g |
| H ₂ SO ₄ concentrado | 1 mL | Metanol | 10 mL |

*Ver Anexo

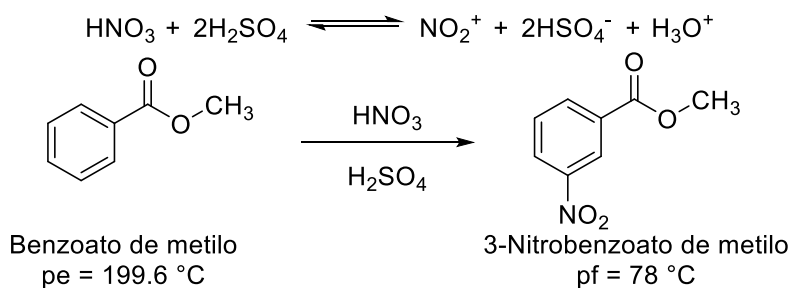
➤ EQUIPO

| | |
|----------------------|-------------------|
| Aparato Fisher-Johns | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Barra para agitación | 1 | Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso de precipitados de 10 mL | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL c/manguera | 1 | Vaso de precipitados de 50 mL | 1 |
| Nave de pesado | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



| | Benzoato de metilo | Ácido nítrico | Ácido sulfúrico | 3-Nitrobenzoato de metilo |
|-----------------------------------|--------------------|---------------|-----------------|---------------------------|
| Masa molar (g/mol) | | | | |
| Densidad (g/mL) | | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | | |
| Masa (g) | | | | |
| Volumen (mL) | | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | | |

Procedimiento

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

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL provisto de un agitador magnético inmerso en un baño de hielo, adicione 0.5 mL de HNO₃ concentrado, manteniendo la temperatura cercana a 0 °C. Adicione 0.6 g (0.55 mL) de benzoato de metilo, en todo momento se debe cuidar que la temperatura se encuentre entre los 0–10° C. Posteriormente, adicione MUY L-E-N-T-A-M-E-N-T-E 1 mL de H₂SO₄ concentrado con agitación constante y la temperatura entre 5-10° C (mantener la temperatura baja durante la adición de los reactivos es MUY IMPORTANTE. En caso de ser necesario, se pueden adicionar pequeños trozos de hielo a la mezcla de reacción para facilitar la agitación).

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

Recristalice el resto del producto de metanol, pese para calcular el rendimiento y determine el punto de fusión del producto crudo y el puro (pf producto crudo ≈ 74-76° C, pf producto puro = 78 °C).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANEXO

I.- Conocimientos previos

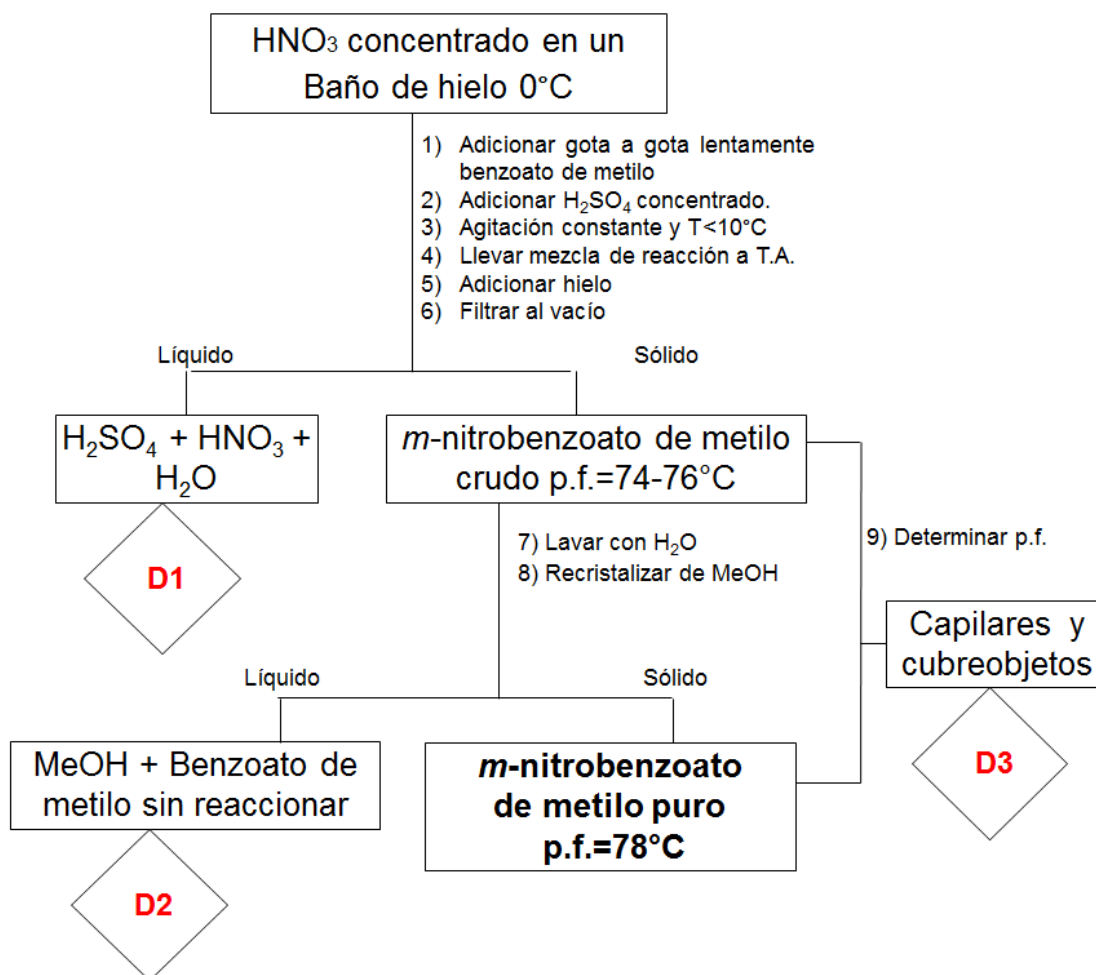
1. Sustitución electrofílica aromática: nitración.
2. Efecto de los grupos sustituyentes en el anillo en una reacción de sustitución electrofílica aromática.
3. Reactividad del benzoato de metilo hacia la sustitución electrofílica aromática.
4. Mecanismo de reacción.
5. Condiciones experimentales necesarias para realizar la nitración.
6. Variación en las condiciones experimentales en una nitración y sus consecuencias.
7. Ejemplos de agentes nitrantes.
8. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

II.- Cuestionario

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

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE *m*-NITROBENZOATO DE METILO



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

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

D3: Mandar a incineración.



REACCIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

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

➤ PROBLEMA

Los compuestos que poseen en su estructura anillos aromáticos son ricos en densidad electrónica, por ello, son buenos nucleófilos y su reacción más usada es la sustitución electrofílica aromática ($S_{E}A$). Para obtener alquilbencenos, se generan carbocationes, dado que son electrófilos fuertes, son generalmente usados para la sustitución en anillos aromáticos. Esta reacción es conocida como alquilación de Friedel-Crafts y su importancia radica en la nueva formación de un enlace C-C. Este tipo de reacciones se estudiaron por primera vez en 1877 por el químico francés Charles Friedel y su colega americano, James Crafts, donde para generar el carbocatión la reacción necesita un ácido de Lewis como catalizador, por ejemplo, el cloruro de aluminio ($AlCl_3$) o el cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$).

La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) del anillo aromático por un electrófilo (E^+): Sustitución electrofílica aromática ($S_{E}A$). Cuando se sustituye un átomo de H del benceno por cualquier E^+ , no importa cual se sustituya porque todos son equivalentes. Sin embargo, cuando el anillo aromático posee un sustituyente, las posiciones en las que se encuentran los H ya no son equivalentes. Dependerá de la naturaleza del sustituyente cual H se va a sustituir por un E^+ .

Experimentalmente, se comprobará que el sustituyente que posee el anillo aromático dirigirá (favorecerá) la formación del producto obtenido. Particularmente, en este caso, el fenol al sufrir una reacción de alquilación de Friedel-Crafts permitirá la obtención del 4-*t*-butilfenol (*p-t*-butilfenol) como producto principal.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|------------------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| Cloruro de <i>t</i> -butilo | 0.4 mL | Hidróxido de sodio (lentejas) | 0.44 g |
| Fenol | 0.25 g | Na_2SO_4 anhidro | 0.5 g |
| Cloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$) | 0.1 g | Hexano | 15 mL |

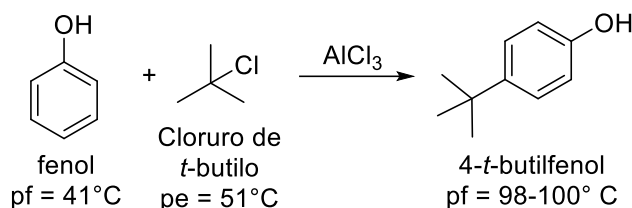
➤ EQUIPO

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

Material por equipo

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

➤ **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



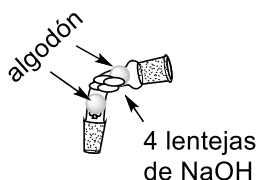
| Fenol | Cloruro de <i>t</i> -butilo | 4- <i>t</i> -Butilfenol |
|------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Masa molar (g/mol) | | |
| Densidad (g/mL) | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | |
| Masa (g) | | |
| Volumen (mL) | | |
| Cantidad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

Procedimiento

NaOH: Es corrosivo, manéjalo con cuidado.

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

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



En un matraz bola de fondo plano de 25 mL coloque 0.25 g de fenol y 0.4 mL de cloruro de *t*-butilo recién destilado, tape el matraz con la trampa de NaOH y agite. Adicione a la disolución aproximadamente 0.1 g de AlCl₃ (no lo pese porque se hidrata rápidamente, adicione la mitad de una espátula, *debe hacerse en la campana*) y tape rápidamente con la trampa. Agite el matraz MANUALMENTE, observará un burbujeo (desprendimiento de HCl), SOLO si es muy violento, sumerja en un baño de hielo el matraz de lo contrario la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Conforme avance la reacción la mezcla de reacción se irá solidificando y se dejará de observar el burbujeo (15-20 min de agitación manual).

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

producto en las paredes del matraz bola, puede hacer lavados con el hexano caliente que usará para cristalizar cuidando de no exceder un volumen de 15 mL.

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

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANEXO

I.- Conocimientos previos

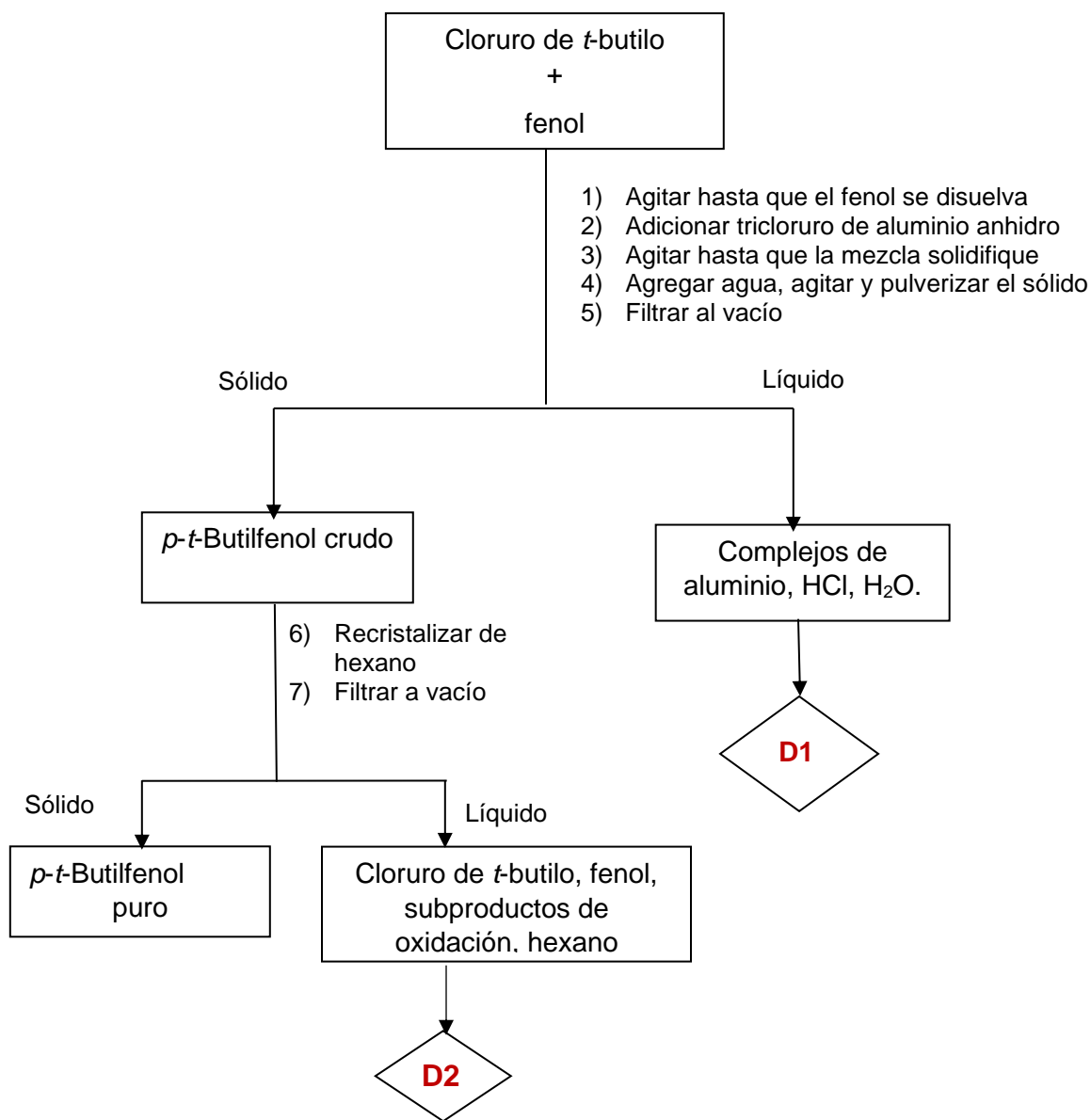
1. Sustitución electrofílica aromática.
2. Efecto de los grupos sustituyentes en el anillo en una reacción de sustitución electrofílica aromática.
3. Reacción de alquilación de Friedel y Crafts, características, condiciones de reacción y aplicaciones.
4. Limitaciones de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.
5. Mecanismo de reacción.
6. Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

II.- Cuestionario

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

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE *p-t*-BUTILFENOL



D1: Neutralizar y desechar al drenaje con abundante agua

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



SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (S_{NA})

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Obtener la 2,4-dinitrofenilhidrazina mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática.
- Analizar las características de los compuestos aromáticos susceptibles de reaccionar a través de reacciones de sustitución nucleofílica aromática.
- Buscar la aplicación del compuesto.

➤ PROBLEMA

Los compuestos que en su estructura poseen anillos aromáticos son ricos en densidad electrónica, por ello su naturaleza es ser buenos nucleófilos y su reacción más usada es la sustitución electrofílica aromática (S_EA). Sin embargo, los nucleófilos pueden desplazar a los iones haluro de los haluros de arilo, sobre todo si hay grupos fuertemente electroattractores en las posiciones *orto*- y/o *para*- con respecto al haluro. Como un grupo saliente del anillo aromático es sustituido por un nucleófilo, a este tipo de reacciones se les denomina *sustituciones nucleofílicas aromáticas* (S_NAr).

Experimentalmente se llevará a cabo una reacción de sustitución nucleofílica aromática, donde, el anillo aromático además de poseer un halógeno (grupo saliente) contiene grupos electro-attractores fuertes (grupos nitro) que le permitan llevar a cabo la sustitución nucleofílica aromática por un nucleófilo, en este ejemplo en particular, la hidracina.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|-------------------------|-------|----------------------|--------|
| Acetato de etilo | 10 mL | Hexano | 10 mL |
| 2,4-Dinitroclorobenceno | 0.4 g | Hidrato de hidrazina | 0.7 mL |
| Etanol | 15 mL | Cromatofolios | 2 |

*Ver Anexo

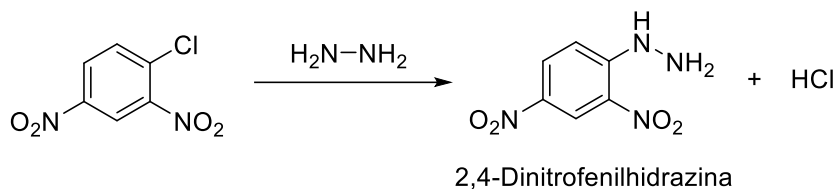
➤ EQUIPO

| | |
|----------------------|-------------------|
| Aparato Fisher-Johns | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Barra para agitación | 1 | Nave de pesado | 1 |
| Bomba de agua sumergible | 1 | Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 |
| Cámara de elución con tapa | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Probeta graduada de 10 mL | 1 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Frasco vial | 2 | Refrigerante con mangueras | 1 |
| Matraz bola de fondo plano de 25 mL | 1 | Vaso precipitados de 10 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso precipitados de 50 mL | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL con manguera | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



| | 2,4-Dinitro- clorobenceno | Hidrato de hidrazina | 2,4-dinitro- fenilhidrazina |
|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Masa molar (g/mol) | | | |
| Densidad (g/mL) | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | |
| Masa (g) | | | |
| Volumen (mL) | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | |

Procedimiento

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

En un matraz bola de 25 mL de fondo plano disuelva 0.5 g del 2,4-dinitroclorobenceno en 5 mL de etanol tibio. Adicione gota a gota 0.7 mL de hidrato de hidracina con agitación constante. Al terminar la adición coloque el refrigerante, caliente la mezcla a reflujo suave por 10 min. Enfríe y filtre al vacío, el precipitado se lava en el mismo embudo con 3 mL de agua caliente, retire las aguas madre y realice un lavado con 3 mL de etanol tibio. Seque al vacío, pese para calcular el rendimiento y determine el punto de fusión.

Realice una cromatografía en capa fina (ccf) para comparar el producto con el 2,4-dinitroclorobenceno disolviendo las muestras en un poco de acetato de etilo, usando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt 7:3 y revelar con una lámpara de luz UV.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Allinger, N. L., Química Orgánica 2ª edición, Reverté, Barcelona; **1984**, pág. 398-401.
2. Ávila A. J. G. et al, Química Orgánica: Experimentos con un enfoque ecológico 2ª edición, UNAM, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, **2009**, pág. 221-226.
3. Carey, F. A., Química Orgánica 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 1009-1017.
4. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica 5ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Boston Massachussets, **1988**, pág. 986-1009.

5. Solomons, T. W. G., Química Orgánica 2ª edición, Limusa-Wiley, México, 1999, pág. 1139-1143.
6. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica 5ª edición, Prentice Hall, España, 2004, pág. 750-754.

ANEXO

I.- Conocimientos previos

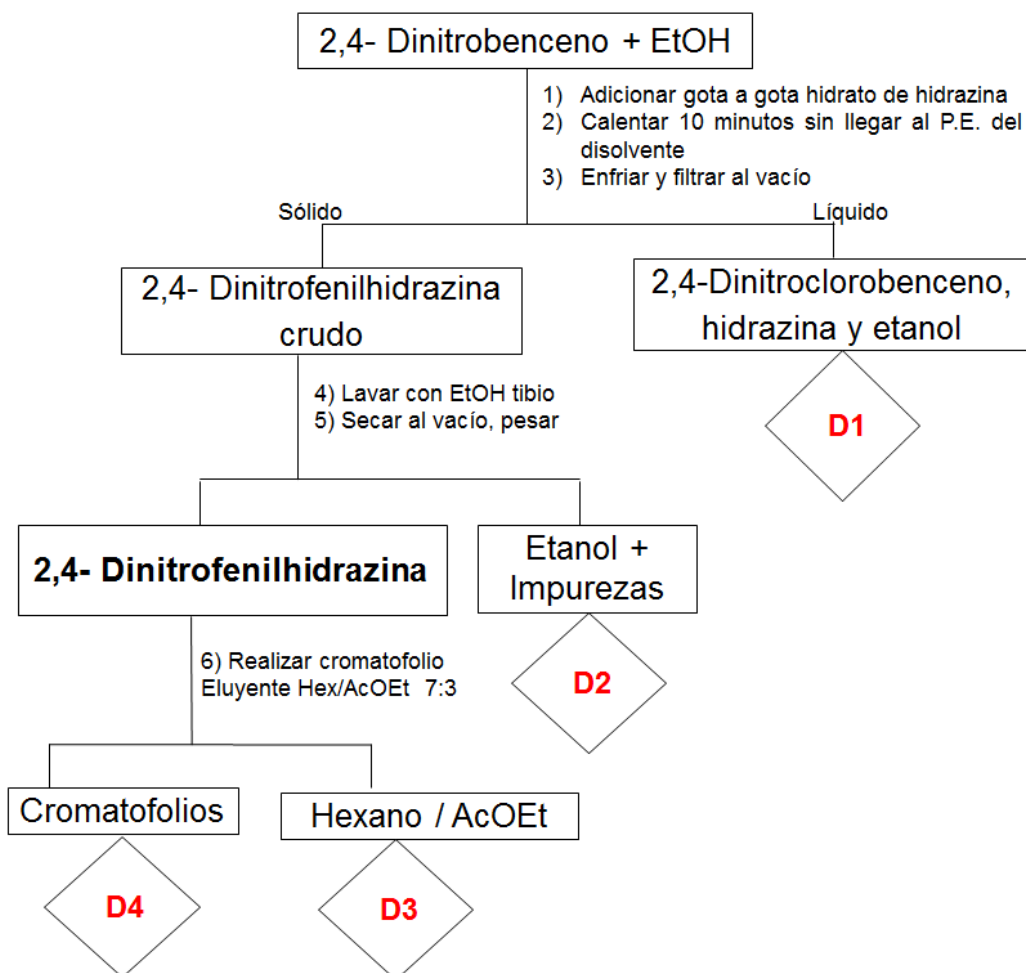
1. Sustitución nucleofílica aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
2. Comparación de estas condiciones con las que se requieren para efectuar una sustitución electrofílica aromática.
3. Utilidad de la sustitución nucleofílica aromática.
4. Diferencias con la sustitución nucleofílica alifática.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

II.- Cuestionario

1. ¿Qué sustituyentes facilitan la sustitución nucleofílica aromática (S_NA)? Explique su respuesta
2. ¿Cómo se pueden preparar los haluros de arilo? Escriba las reacciones correspondientes.
3. Sí se usa anilina en lugar de hidracina en la S_NA , ¿Esperaría que fuera un mejor o un peor nucleófilo? ¿A qué lo atribuye?
4. Escriba las estructuras resonantes del 2,4-dinitroclorobenceno y proponga el mecanismo de la sustitución nucleofílica aromática que se lleva a cabo en la práctica.
5. Escriba la fórmula de tres compuestos que pueden ser susceptibles de sufrir una sustitución nucleofílica aromática, fundamente su elección.
6. ¿Por qué el 2,4-dinitroclorobenceno es irritante a la piel, a las mucosas y a los ojos?

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE 2,4- DINITROFENILHIDRAZINA



D1: ¡RESIDUO TOXICO! Puede contener 2,4-DINITROCLOROBENCENO, se absorbe por vía oral, cutánea o respiratoria. El hidrato de hidrazina es corrosivo y produce cáncer en animales. Evite usar exceso de este reactivo cuando haga la mezcla de reacción. Guarde el desecho para enviarse a incineración (o sus derivados) no está mezclada con otros residuos puede tratarse con Hipoclorito de Sodio.

D4: Empacar para confinamiento.

D2 y D3: Recuperar disolvente por destilación.



ACOPLAMIENTO DE SALES DE DIAZONIO

➤ OBJETIVO(S) ACADÉMICO(S)

- Obtener el colorante conocido como rojo de metilo usando reacciones de acoplamiento de sales de diazonio.
- Aprender el proceso de generación de sales de diazonio en solución para ser usados en una reacción electrofílica aromática (acoplamiento diazo).
- Conocer la aplicación de estos compuestos principalmente en el área biológica.

➤ PROBLEMA

Los compuestos que contienen iones arenodiazonio actúan como electrófilos débiles en las sustituciones electrofílicas aromáticas. Dependiendo de con quién se hagan reaccionar pueden formar productos de sustitución nucleofílica aromática o llevar a cabo un acoplamiento azoico con un anillo aromático activado por un mecanismo de sustitución electrofílica aromática. Los productos de acoplamiento tienen la estructura Ar–N=N–Ar en la que dos anillos aromáticos están unidos por el enlace diazo –N=N–. Por ello, a los productos se les denomina diazocompuestos y la reacción es conocida como acoplamiento azoico. Los diazocompuestos tienen dos anillos aromáticos en conjugación con el grupo diazo formando un cromóforo fuerte; debido a esto, la mayoría de los diazocompuestos son coloridos y tienen una gran variedad de usos.

Experimentalmente, se preparará un azocompuesto para conocer las condiciones de reacción que permiten obtener una sal de diazonio y posteriormente acoplarla para formar un indicador de pH, en este caso en particular rojo de metilo, que actúa en un pH entre 4.2 y 6.3, que encuentra aplicación en la determinación de formación de ácidos durante la fermentación de un carbohidrato efectuada por un microorganismo.

➤ REACTIVOS

| | | | |
|----------------------------|---------|------------------------|--------|
| Ácido antranílico | 0.08 g | Disolución de NaOAc 3M | 1 mL |
| Metanol | 10 mL | Disolución de NaOH 3M | 0.1 mL |
| NaNO ₂ | 0.04 g | Disolución de HCl 3M | 0.7 mL |
| <i>N,N</i> -dimetilanilina | 0.25 mL | | |

*Ver Anexo

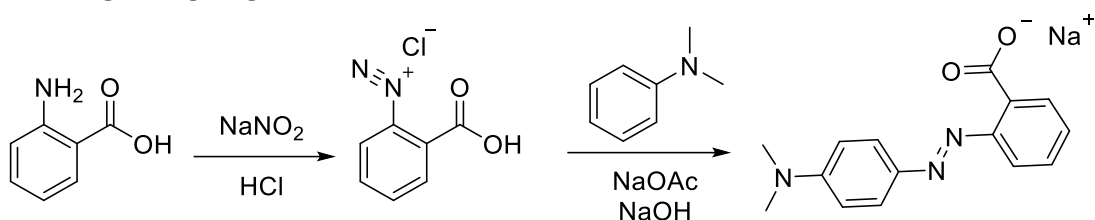
➤ EQUIPO

| | |
|----------------------|-------------------|
| Aparato Fisher-Johns | Lámpara de luz UV |
| Balanza analítica | |

Material por equipo

| | | | |
|----------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Barra para agitación | 1 | Parrilla de agitación c/calentamiento | 1 |
| Embudo Büchner con alargadera | 1 | Pinzas de tres dedos con nuez | 3 |
| Embudo de filtración rápida | 1 | Recipiente de peltre | 1 |
| Espátula | 1 | Recipiente plástico p/baño de hielo | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 10 mL | 1 | Vaso precipitados de 10 mL | 1 |
| Matraz Erlenmeyer de 50 mL | 2 | Vaso precipitados de 50 mL | 1 |
| Matraz Kitasato de 125 mL con manguera | 1 | Vidrio de reloj | 1 |

➤ DESARROLLO EXPERIMENTAL



| | Ácido antranílico | NaNO ₂ | <i>N,N</i> -dimetil-anilina | Rojo de metilo |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|----------------|
| Masa molar (g/mol) | | | | |
| Densidad (g/mL) | | | | |
| Punto de fusión o ebullición (°C) | | | | |
| Masa (g) | | | | |
| Volumen (mL) | | | | |
| Cantidad de sustancia (mol) | | | | |

Procedimiento

En un matraz Erlenmeyer de 10 mL provisto con una barra de agitación magnética añada 0.08 (80 mg) de ácido antranílico y adicione 0.7 mL de una disolución de HCl 3M. Si el sólido no se disuelve, caliente un poco la mezcla de reacción, coloque el matraz en un baño de hielo con agitación por 5 minutos y adicione 0.04 g (40 mg) de NaNO₂ (PRECAUCIÓN: este proceso debe hacerse lentamente y a baja temperatura). Continúe con la agitación 5 minutos más y posteriormente agregue gota a gota 0.25 mL de *N,N*-dimetilanilina a la mezcla de reacción y agite 15 minutos más.

Transcurrido el tiempo, adicione 0.3 mL de una disolución 3M de NaOAc, retire el baño de hielo y agite 20 minutos más. Finalmente, adicione 0.1 mL de una disolución 3M de NaOH y continúe con la agitación a temperatura ambiente de 10 a 15 minutos para asegurar que el producto precipite completamente. Filtre el sólido al vacío, realice dos lavados con 3 mL de agua fría. El rojo de metilo obtenido puede ser cristalizado de metanol. Pese el producto final para calcular el porcentaje de rendimiento y determine el punto de fusión (pf reportado es de 181° C).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mayo D. W., Pike R. M., Trumper P. K., *Microscale Organic Laboratory*, Ed. John Wiley & Sons Inc., USA, 3th edition, **1994** p 358-363.
2. *Org. Synth.* 1922, 2, 47. DOI: 10.15227/orgsyn.002.0047.
3. Carey, F. A., *Química Orgánica* 6ª edición, McGraw-Hill Interamericana, México, **2006**, pág. 1009-1017.
4. UC Santa Barbara, <http://chem.ucsb.edu/~chemclub/index.html>
5. Wade, L. G. Jr., *Química Orgánica* 5ª edición, Prentice Hall, España, **2004**, pág. 750-754.

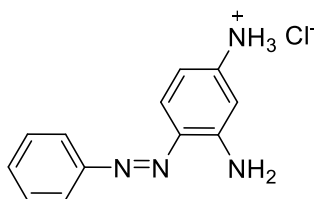
ANEXO

I.- Conocimientos previos

1. Empleo de las sales de diazonio en la reacción de Sandmeyer.
2. Reacciones de formación de sales de diazonio en solución, características y condiciones de reacción.
3. Reacciones de acoplamiento de sales de diazonio con compuestos aromáticos, características y condiciones de reacción.
4. Aplicación de los colorantes obtenidos por el acoplamiento de sales de diazonio.
5. Toxicidad y propiedades físicas de reactivos y productos.

II.- Cuestionario

1. Al adicionar la solución de NaNO_2 a la solución de la amina aromática más HCl se desprenden vapores de color café pardo, ¿Qué compuesto se está produciendo?
2. ¿Por qué es necesario adicionar NaOH en la etapa final de la reacción?
3. A partir de la amina aromática apropiada y usando cualquier otro reactivo orgánico o inorgánico, diseñe una secuencia sintética para la preparación del siguiente diazo-colorante:



Crisoidina

4. Con tus propias palabras describe el principal efecto estructural de los diazocolorantes que les confieren colores vivos.
5. ¿Por qué estos compuestos son empleados como indicadores de pH y varían su color conforme se modifica el pH ?

III.- Preparación de reactivos*

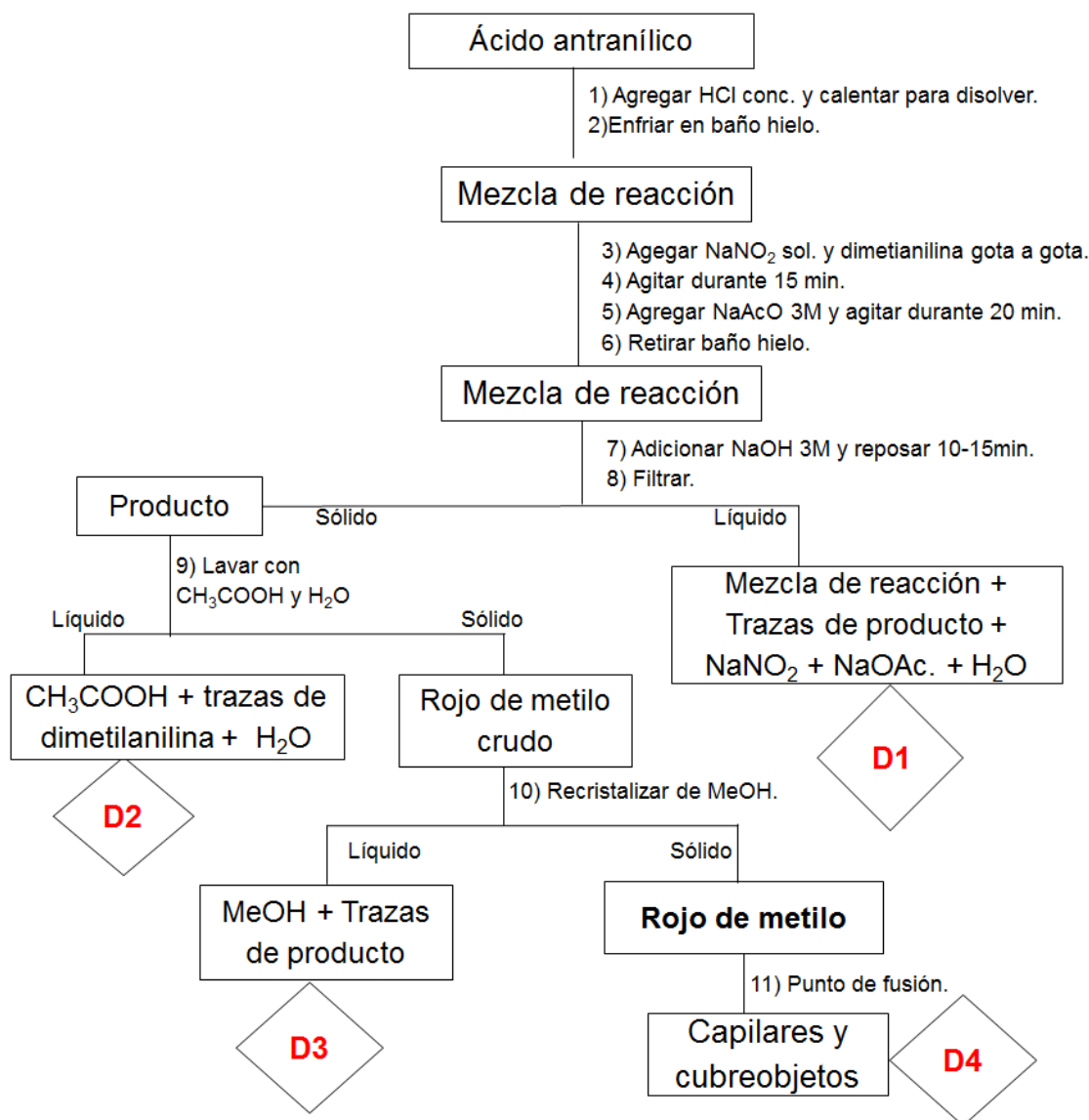
Para preparar 250 mL de una disolución 3 M de HCl en agua. Se toman 60.5 mL de HCl concentrado (38%, $d=1.19$ g/mL). En 50 mL de agua en un recipiente sumergido en un baño de hielo, se adiciona lentamente el volumen de ácido. Una vez terminada la adición, se completa el volumen hasta 250 mL.

Para preparar 100 mL de una disolución 3 M de NaOH en agua. Se pesan 12 g de NaOH y se colocan en un matraz aforado de 100 mL. Se va adicionando poco a poco agua destilada hasta disolución total. Una vez disuelto el sólido se afora el volumen a 100 mL con agua destilada.

Para preparar 100 mL de una disolución 3 M de NaOAc en agua. Se pesan 24.6 g de acetato de sodio y se colocan en un matraz aforado de 100 mL. Se adiciona agua destilada poco a poco y se agita hasta disolución total. Una vez disuelto, se afora a 100 mL con agua destilada.

IV.- Disposición de residuos

OBTENCIÓN DE ROJO DE METILO



D1: Adsorber con carbón activado y desechar neutro al drenaje.

D2: Filtrar el producto y desechar la solución neutra.

D3: Recuperar el disolvente para su reúso.

D4: Empacar para incineración.



V.- Reglamento de Higiene y Seguridad para los Laboratorios de la Facultad de Química.

<https://quimica.unam.mx/proteccion-civil-facultad-quimica/reglamento-higiene-seguridad-laboratorios-la-facultad-quimica/>