

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA



GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS
LABORATORIO I DE QUÍMICA ORGÁNICA

COORDINADORA: PROFESORA JACQUELINE PEZOA O.

COLABORADORES: PROFESOR RAMIRO ARAYA M.
PROFESORA CAROLINA JULLIAN M.
PROFESOR JORGE MEDINA C.
PROFESOR PATRICIO NAVARRETE E.
PROFESOR ONEY RAMÍREZ R.
PROFESOR MEHRDAD YAZDANI – PEDRAM Z.

TÉCNICO DE LABORATORIO: SR. HUMBERTO GÓMEZ D.

AUXILIAR DE LABORATORIO: SR. CLAUDIO FERNÁNDEZ R.

PRIMAVERA 2010

CALENDARIO DE ACTIVIDADES

SEMANA	FECHA	TEMA
1	02 - 06 / AGOSTO	ENTREGA DE MATERIAL.
2	09 - 13 / AGOSTO	PURIFICACIÓN DE SÓLIDOS.
3	16 - 20 / AGOSTO	MUESTRA PROBLEMA DE SÓLIDOS.
4 5	23 - 27 / AGOSTO 30 / AGOSTO – 03 / SEPTIEMBRE	Esterificación. SÍNTESIS DE BENZOATO DE ETILO A PARTIR DE ÁCIDO BENZOICO
6	06 - 10 / SEPTIEMBRE	Saponificación. HIDRÓLISIS DEL BENZOATO DE ETILO.
	13 – 17 / SEPTIEMBRE	SIN ACTIVIDADES. “FIESTAS PATRIAS”
7	20 - 24 / SEPTIEMBRE	Sustitución electrofílica aromática con orientación <i>meta</i> . SÍNTESIS DE <i>m</i> - NITROBENZOATO DE ETILO A PARTIR DE BENZOATO DE ETILO.
8	27 / SEPTIEMBRE – 01 / OCTUBRE	SIN ACTIVIDADES. “SEMANA OLÍMPICA”
9	04 – 08 / OCTUBRE	Formación de amidas. SÍNTESIS DE ACETANILIDA A PARTIR DE ANILINA.
10	10 – 15 / OCTUBRE	Sustitución electrofílica aromática con orientación <i>para</i> . SÍNTESIS DE <i>p</i> -NITROACETANILIDA A PARTIR DE ACETANILIDA.
11	18 – 22 / OCTUBRE	Hidrólisis de aminas aromáticas. SÍNTESIS DE <i>p</i> - NITROANILINA A PARTIR DE <i>p</i> - NITROACETANILIDA.
12	25 – 29 / OCTUBRE	Sustitución nucleofílica. SÍNTESIS DE CLORURO DE <i>t</i> -BUTILO A PARTIR DE <i>t</i> - BUTANOL.
13	01 – 05 / NOVIEMBRE	DEVOLUCIÓN DE MATERIAL - RECUPERACIÓN. Con ausencia justificada
14	08 – 12 / NOVIEMBRE	

TEMAS	BIBLIOGRAFÍA UTILIZADA
Purificación de sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • L Galagousky Kurman, "Química Orgánica. Fundamentos Teórico-Prácticos para el Laboratorio", Ed. Universitaria de Bs. Aires, 2ª Ed., Bs.As., Argentina, 1987, 39-54. • A I Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co. Ltd., Londres, 3ª Ed., 1956, 21-45. • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 36 – 52.
Síntesis de benzoato de etilo	<ul style="list-style-type: none"> • Adaptación de R Q Brewster, C A van der Werf, W E Mc Ewen, "Curso Práctico de Química Orgánica", Alhambra SA, España, 2ª Ed., 1970, 254
Síntesis de ácido benzoico	<ul style="list-style-type: none"> • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 298 - 299.
Síntesis de <i>m</i>-nitrobenzoato de etilo	<ul style="list-style-type: none"> • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 269 - 273.
Síntesis de acetanilida	<ul style="list-style-type: none"> • A I Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co. Ltd., Londres, 3ª Ed., 1956, 577.
Síntesis de <i>p</i> - nitroacetanilida	<ul style="list-style-type: none"> • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 266 - 269.
Síntesis de <i>p</i> - nitroanilina	<ul style="list-style-type: none"> • J R Mohring, D C Neckers, "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", Van Nostrand Co., N. York, 2ª Ed., 1973, 217. • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 300 - 302.
Síntesis de cloruro de <i>t</i> - butilo	<ul style="list-style-type: none"> • R Q Brewster, C A van der Werf, W E Mc Ewen, "Curso Práctico de Química Orgánica", Alhambra SA, España, 2ª Ed., 1970, 77. • R J Fessenden, J S Fessenden, "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", Willard Grant Press, Boston, 3ª Ed., 1983, 180 –184.

METODOLOGÍA

En esta asignatura, los alumnos, en forma individual, deberán desarrollar diversas técnicas experimentales en sesiones semanales de 4 horas de laboratorio. Cada alumno recibirá el material de laboratorio necesario para el trabajo experimental del semestre. Todo el material recibido deberá ser devuelto después de la última sesión de trabajo colectivo. Si algún material se ha roto o extraviado deberá ser repuesto por el alumno. Cada sesión experimental, que será coordinada por un académico junto a un ayudante alumno, empezará con un control teórico acerca del trabajo a realizar, seguido de una breve explicación teórica y luego de la parte experimental correspondiente. Al final del trabajo, cada alumno deberá confeccionar un informe donde se detallen los resultados obtenidos.

La inasistencia a cualquiera de las sesiones, deberá ser obligatoriamente justificada para tener derecho a su posterior recuperación.

Finalmente, los alumnos que obtengan un promedio final igual o superior a 4,0 aprobarán la asignatura previa devolución del material de trabajo entregado al inicio del semestre.

EVALUACIONES

Promedio de Controles teóricos de Laboratorio (PCL)	50%
Promedio de Informes de Laboratorio (PIL)	50%

$$\text{Nota final} = \frac{(\text{PCL}) + (\text{PIL})}{2}$$

NORMAS DEL LABORATORIO

Es necesario e imprescindible que cada alumno se presente a los trabajos de laboratorio con **DELANTAL**, fósforos, un paño para limpieza, toalla NOVA o similar y un cuaderno de laboratorio.

Debido al **sistema de Evaluación**, se ha acordado que **TODA INASISTENCIA A UN TRABAJO DE LABORATORIO O SU CONTROL DEBERÁ SER JUSTIFICADA. La no justificación a cualquier inasistencia es causal de reprobación del curso.** Un alumno podrá recuperar un trabajo de laboratorio sólo en **una fecha fijada de común acuerdo con él y a la brevedad**. Si el estudiante no asistiese a recuperar el trabajo práctico indicado en la fecha acordada, **NO** tendrá una nueva posibilidad de hacerlo y se le calificará con nota 1,0. **SE PODRÁN RECUPERAR UN MÁXIMO DE TRES TRABAJOS PRÁCTICOS.** Un número superior de inasistencias serán calificadas con nota 1,0. Las **inasistencias a controles** de laboratorio se recuperarán en la última semana lectiva. La inasistencia a estas recuperaciones se calificarán con nota 1,0. Además, la **NOTA FINAL** del laboratorio será un **promedio** de los controles e informes que se obtengan durante el semestre.

Al inicio de cada sesión de trabajo práctico se realizará un control escrito que versará sobre el tema del trabajo práctico del día y durará aproximadamente 20 minutos, por lo que se exigirá puntualidad esperándose cinco minutos, después de los cuales, se procederá a cerrar la puerta con lo que el alumno atrasado no podrá rendir el control y será calificado con nota 2,0, además se exigirá, un conocimiento acabado del tema experimental. Durante la exposición teórica posterior habrá controles orales aleatorios. **Esta guía es sólo un apoyo y el alumno deberá completar la información que se da en ella.**

Cada alumno es responsable del material asignado durante el semestre, el que es **INDIVIDUAL**. Por lo tanto, la ruptura o pérdida del material deberá ser repuesto por el alumno **antes del término de la asignatura**. Quien no reponga el material adeudado no tendrá las notas del laboratorio, sin excepciones. Además, cada alumno es responsable de la limpieza y orden de su lugar de trabajo, del material que se le entrega y del de uso general. (Ver figuras)



Durante el trabajo de laboratorio no se permitirá dejar objetos personales sobre los mesones (carteras, abrigos, libros, etc.), ni la ingesta de alimentos o bebidas.



Los **INFORMES** deben completarse con lápiz pasta, en forma ordenada, el no cumplimiento de estos requisitos implicará una disminución en la nota. El **INFORME** que no esté completo se lo calificará con nota 1,0. **Para aclarar dudas sobre el llenado del Informe debe consultar a su ayudante alumno.**

Los **INFORMES** de las muestras problemas para sólidos y líquidos tienen diferentes formatos. Su ponderación se dará a conocer durante la realización del laboratorio.

La **NOTA DE LOS INFORMES** corresponderá a:

- Constante Física Experimental : **3,5 puntos**
- Rendimiento : **3,5 puntos**
- Los informes relacionados con síntesis, obligatoriamente se deberán complementar con la ecuación (es), los datos espectroscópicos y la bibliografía correspondiente. La ausencia de estas informaciones tendrá como resultado, una rebaja de la calificación.

UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Cs. Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

Fecha:.....

LABORATORIO I QUÍMICA ORGÁNICA.

INFORME DE LABORATORIO N°

NOMBRE DEL ALUMNO(A):..... CARRERA:

DÍA DE TRABAJO PRÁCTICO (O GRUPO):..... CAJONERA N°:

TEMA DEL INFORME:.....

PREPARACIÓN DE:.....

ECUACIÓN:

CONSTANTES FÍSICAS:			RENDIMIENTO:			
LITERATURA		EXPERIMENTAL	TEÓRICO		EXPERIMENTAL	
PF			gr		gr	
PEb					%	
n_D^{20}						

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS:

IR :			
Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de Banda	Vibración	Fragmento del compuesto

¹H – RMN:

Desplaz. Qco. (ppm)	Multiplicidad	Tipo de Protón	Integración

BIBLIOGRAFÍA: ⇒

⇒

Observaciones (si fuese necesario):

FIRMA DEL ALUMNO(A):.....

FIRMA DEL CORRECTOR.....**NOTA**.....

MEDIDAS DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Precauciones para evitar incendios:

1. Siempre que use la llama de un mechero observe las siguientes instrucciones:
 - ▷ No caliente nunca un solvente inflamable de punto de ebullición inferior a 100 °C (por ejemplo, metanol, etanol, acetona, benceno, éter etílico, etc.) en un recipiente abierto.
 - ▷ Cuando tenga que calentar un líquido inflamable en una destilación o a reflujo, asegúrese que todas las conexiones estén bien ajustadas.
 - ▷ No trasvasije líquidos inflamables cerca de una llama.
 - ▷ No reciba un destilado inflamable en un recipiente colocado muy por debajo del condensador, ni cerca de la llama de su vecino. Póngase de acuerdo con él para que los colectores queden juntos y las llamas lo más alejadas posibles de ellos.
2. No caliente nunca un sistema cerrado aunque vaya provisto de un condensador.
3. Siempre que realice una operación exotérmica, tenga preparado un baño de agua fría o de hielo para poderla controlar.
4. No guarde los solventes inflamables en vasos abiertos, sino que en recipientes tapados y manténgalos lejos de cualquier mechero encendido.
5. No deje los frascos con solventes inflamables en el mesón de trabajo. Colóquelos en una estantería lateral.
6. No vierta líquidos inflamables en los lavatorios, hágalo en el recipiente destinado para ello.
7. No deje ningún objeto ajeno al trabajo (libros, cuadernos, carteras, etc.) encima del mesón.
8. Familiarícese con la ubicación del extintor más próximo y aprenda a usarlo.

Precauciones en el manejo de productos químicos:

1. No permita que se pongan en contacto con su piel o su ropa.
2. No pruebe ningún producto químico, a menos que se le diga específicamente.
3. Evite, en lo posible, inhalar vapores de solventes. Si quiere tomar el olor de alguna sustancia para usarlo como criterio de identificación, hágalo con precaución y colocando el frasco a unos 15 cm de la nariz.
4. Limpie cualquier porción de líquido que se derrame. Si se trata de un ácido fuerte, lave bien con agua, neutralice después con bicarbonato o carbonato de sodio y vuelva a lavar con agua.

Quemaduras con productos químicos:

Las áreas de la piel que hayan estado en contacto con productos químicos corrosivos deben lavarse bien con abundante agua. Si el producto es ácido, lavar con una solución saturada de bicarbonato de sodio y nuevamente con agua. Si se trata de un álcali, lavar con agua, con una solución al 1% de ácido acético y finalmente, con agua nuevamente.

Si saltan trozos de sodio a la piel, sacar todos los pedacitos visibles con una pinza, lavar la piel con alcohol y luego, con una solución al 1% de ácido acético y finalmente colocar una gasa con un ungüento adecuado.

Las quemaduras con bromo son especialmente delicadas. Deben lavarse primero con agua y empaparse después con una solución de tiosulfato de sodio al 10%.

Si un producto químico, corrosivo o caliente, salta a los ojos, hay que lavar con abundante agua de la llave más próxima, tanto el globo ocular como el párpado.

Envenenamiento con:

• **Sólidos y Líquidos**

- ▷ **Ácidos:** beber mucha agua y luego, leche de magnesia. También, se puede tomar leche, pero no eméticos.
- ▷ **Bases:** beber mucha agua, después vinagre, jugo de limón o de naranja o soluciones de ácido cítrico. Se puede tomar leche pero no eméticos.
- ▷ **Sales de metales pesados:** beber leche o clara de huevo.
- ▷ **Arsénico o mercurio:** dar un emético inmediatamente. Por ejemplo, una cucharada de sulfato de zinc en un vaso de agua tibia.

• **Gases**

Sacar a la persona al aire libre y aflojarles las ropas del cuello. Si ha inhalado vapores de cloro o de bromo, hacerle inhalar vapores de amoníaco.

Otras normas de carácter general:

1. Mantenga las llaves del agua y las llaves del gas cerradas, excepto cuando las esté utilizando.
2. No tire nunca desechos insolubles, tales como papeles de filtro, fósforos o similares en los lavaderos.
3. No trabaje nunca solo en el laboratorio.
4. No eche trozos de sodio metálico en los lavaderos o en los tarros de basura. Sumérjalo en parafina y pregunte dónde y cómo deshacerse de ellos.
5. El trabajo con sustancias irritantes debe realizarse en campana.
6. No mire por la boca de los matraces o tubos de ensayos cuando se está efectuando una reacción.
7. Evite inundaciones sobre el mesón dando una presión suave al agua del refrigerante.

Instrucciones que deben seguirse en caso de accidente con fuego:

1. Apague todas las llamas y retire todos los productos inflamables de las proximidades.
2. Si el fuego es pequeño puede ser sofocado con un trapo mojado.
3. Si el fuego es grande, debe usarse el extintor más próximo.
4. En caso de incendiarse las ropas de una persona, es necesario:
 - ▷ Evitar que corra.
 - ▷ Hacerla rodar por el suelo para que el fuego no llegue a la cabeza
 - ▷ Cubrirla inmediatamente con un manta o con cualquier prenda que esté a mano.
 - ▷ Tratar las quemaduras menores con un ungüento, las de mayor grado deben tratarse por un médico.

Algunos Consejos Importantes:

1. **Apague su celular en la sesión de Laboratorio.**
2. **No debe ingerir alimentos** dentro del laboratorio.
3. No utilice los materiales del laboratorio para beber líquidos.
4. No coma el hielo que está en la hielera.
5. Lave **siempre** el material de laboratorio usado.
6. Guarde todo el material correspondiente a su cajonera y **cierre con llave.**
7. **Devuelva la llave** al personal encargado.
8. **Lave bien sus manos** antes de retirarse del Laboratorio.

PURIFICACIÓN DE UNA SUSTANCIA ORGÁNICA POR RECRISTALIZACIÓN

Consideraciones Teóricas.

1. ¿Qué se entiende por recristalización?

La recristalización es el procedimiento por el cual se separan las impurezas de un compuesto sólido basándose en la diferencia de solubilidades de ambos, en algún solvente o mezcla de solventes a diferentes temperaturas.

2. Factores que afectan la solubilidad:

- a) La solubilidad de un soluto en un solvente particular varía con la temperatura. La mayoría de los compuestos orgánicos son más solubles en caliente en un determinado solvente que en el mismo solvente en frío.
- b) Otro factor que modifica la solubilidad de un soluto en un solvente es el “efecto de ion común”, basado en el principio de Le Chatelier.

Consideraciones Experimentales.

3. ¿Cómo se recristaliza?

El método de purificación de una sustancia por recristalización, comprende los siguientes pasos:

- a) Selección del solvente adecuado
- b) Disolución del sólido impuro en el solvente caliente
- c) Decoloración de la solución, si procede
- d) Separación de las impurezas insolubles por filtración en caliente
- e) Recolección de los cristales por filtración en frío
- f) Determinación de la pureza del sólido obtenido (P. Fusión)
- g) Cálculo del rendimiento logrado

⇒ Veamos en detalle cada uno de los pasos mencionados:

3. a. Selección del solvente adecuado.

El punto clave para el éxito de la recristalización es la elección del solvente apropiado. El solvente ideal para purificar un sólido por recristalización debe reunir las siguientes características:

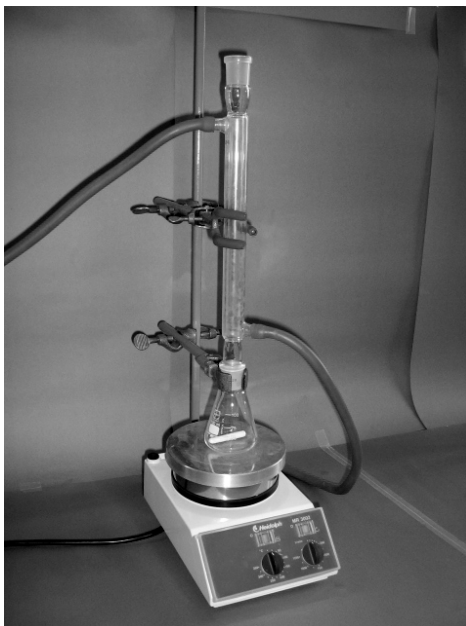
- 1. No debe reaccionar con el soluto.
- 2. La temperatura de su punto de ebullición debe ser inferior a la del punto de fusión del compuesto a purificar.

3. Debe disolver una cantidad significativamente mayor del producto a purificar a una alta temperatura (normalmente la del P. Ebullición del solvente) que a baja temperatura (generalmente, temperatura ambiente), es decir, el cociente entre la solubilidad en caliente y en frío debe ser grande.
4. No debe disolver los contaminantes en caliente, o bien disolverlos completamente en frío.
5. Debe tener una tensión de vapor alta para facilitar el secado de los cristales húmedos.

Cuando 2 o más solventes resulten igualmente indicados para un recristalización, se elegirá el de más fácil recuperación, menor inflamabilidad, menor toxicidad y menor costo.

3. b. Disolución del sólido impuro en el solvente caliente.

El sólido debe disolverse, en caliente, en la mínima cantidad del solvente, para facilitar un máximo de recuperación de la muestra cuando se enfríe la solución. Se armará un aparato para calentamiento a reflujo y eventualmente se calentará en un baño de agua. (Ver figura)



Si debe agregarse más solvente, se hace adicionando pequeñas cantidades de él por la parte superior del refrigerante (retirando previamente el mechero, si el solvente elegido es inflamable) y calentando a ebullición después de cada agregado. El calentamiento a reflujo asegura que no se pierda el solvente por evaporación, durante la disolución en caliente. Esto resulta fundamental cuando se agrega una mezcla de solventes, ya que en un sistema sin reflujo, se perdería el solvente más volátil.

3. c. Decoloración de la Solución.

Cuando la muestra a recrystalizar es coloreada, al ser disuelta también dará una solución coloreada. Algunas veces ocurre que la muestra no lo es, pero la solución sí, debido a la presencia de impurezas coloreadas.

Estos contaminantes solubles se eliminan, agregando, generalmente, carbón activado, al producirse la adsorción selectiva de las impurezas sobre la superficie del carbón. Éste u otro tipo de adsorbente se agregan, previos al paso de la filtración, en pequeñas cantidades, (no más de un 2%), porque en el carbón también se puede adsorber algo del compuesto que se intenta purificar. El agregado del adsorbente debe efectuarse sobre la solución tibia, ya que si se hace sobre la solución a ebullición, es muy probable que se produzcan peligrosas proyecciones del solvente, que, a menudo es inflamable y en ocasiones de alto punto de ebullición. Luego se calienta a reflujo algunos minutos y después se filtra en caliente para separar el adsorbente. Este paso se lleva a cabo únicamente cuando la solución es coloreada y el color se debe a impurezas y no a la muestra.

3. d. Separación de las impurezas insolubles por filtración en caliente.

Las impurezas insolubles y el carbón decolorante se deben eliminar cuando la solución está caliente ya que en frío precipitaría también el compuesto deseado, por lo que es de suma importancia que durante este proceso de filtración no se enfríe la solución. La filtración se efectúa en un embudo analítico, preferentemente de vástago corto, usando un papel filtro plegado para aumentar la velocidad de filtración. Es muy conveniente calentar el embudo, el filtro plegado y el recipiente en que se recibirá el filtrado para evitar la cristalización del sólido en ellos.

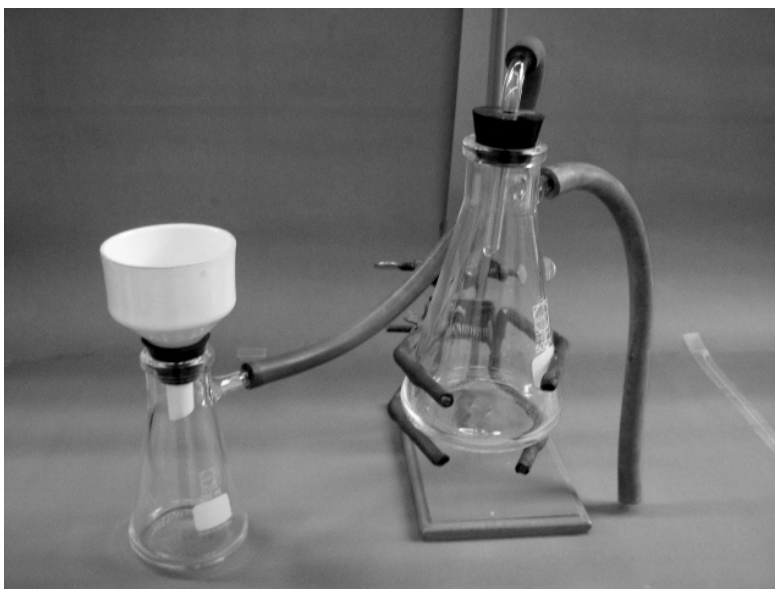
Una vez efectuada la filtración en caliente, se deja enfriar la solución para que cristalice el sólido que se está purificando. Este enfriamiento debe hacerse a una velocidad moderada para obtener cristales medianos. Conviene evitar la formación de cristales muy pequeños (por enfriamiento rápido); pues poseen una gran superficie de adsorción, en la que queda retenida una mayor cantidad de impurezas solubles.

Si el sólido no cristaliza, se pueden utilizar los siguientes pasos para inducir la recrystalización:

1. Agregar un cristal del compuesto puro (siembra). Si no se dispone de cristales puros, se pueden lograr por evaporación de una alícuota de solvente.
2. Raspar las paredes del recipiente con una varilla de vidrio de punta redondeada y por debajo del nivel de la solución.
3. Enfriamiento de la solución a una temperatura bajo la ambiental (mezclas frigoríficas de hielo - sal), sin alcanzar el punto de congelación del solvente.

3. e. Recolección de los cristales por filtración en frío.

Una vez producida la recristalización, los cristales se recolectan mediante una filtración al vacío; empleando generalmente, un embudo Büchner. (Ver figura)



Frecuentemente, parte de los cristales permanece en el recipiente, siendo conveniente devolver una pequeña cantidad del líquido filtrado (aguas madres) al recipiente original para poder trasvasar con su ayuda los cristales. Este arrastre de sólido no debe hacerse con solvente puro ya que solubilizaría gran parte de los cristales, lo que no se produce con las aguas madres que están saturadas con el sólido en cuestión. Luego, estos cristales deben ser lavados, en el embudo Büchner, con el objeto de eliminar restos de aguas madres que los impregnan, los cuales por secado depositarían sobre las superficies de los cristales las impurezas que llevan disueltas. El solvente de lavado puede ser el mismo empleado para la recristalización y, como ya se indicó, para evitar pérdidas por disolución, debe usarse la menor cantidad posible y en frío, o bien puede ser otro solvente, que debe ser muy volátil y no debe solubilizar los cristales que se están purificando. Para efectuar los lavados, primero se debe desconectar el sistema de vacío, luego se humedecen los cristales que se hallan en el embudo con el solvente muy frío, y con la ayuda de una bagueta se agita cuidadosamente el contenido del embudo para que el solvente impregne toda la masa cristalina y luego se aplica nuevamente la succión.

Este lavado conviene repetirlo varias veces, a menos que se observe una apreciable disolución de los cristales en el líquido de lavado. Finalmente, los cristales se dejan secar ya sea a temperatura y presión ambiente o bien en un desecador a presión ambiente o al vacío.

3. f. Determinación de la pureza del sólido obtenido. Punto de fusión.

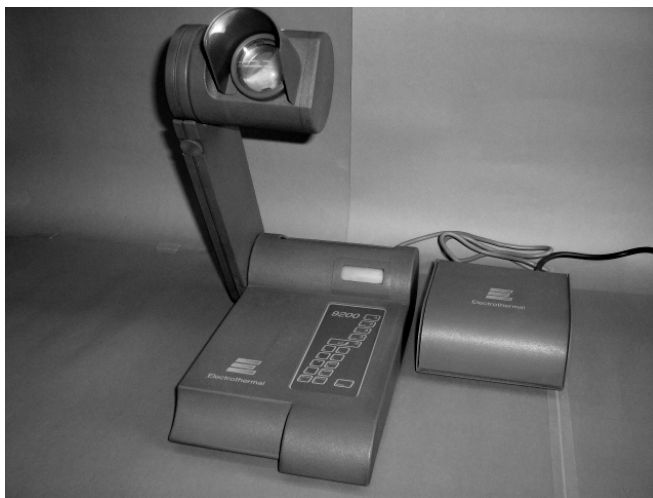
El punto de fusión de un sólido cristalino es la temperatura a la cual el sólido cambia del estado sólido al líquido, no depende de la presión atmosférica y normalmente se informa como un rango de fusión.

El punto de fusión se determina calentando lentamente una pequeña cantidad del sólido hasta que se produzca la fusión de él. La menor temperatura del rango de fusión de una muestra es aquella en la cual se observa la formación de la primera gotita de líquido en la muestra sólida y la mayor temperatura es aquella en la cual la muestra se ha transformado completamente en un líquido transparente. Es conveniente realizar varias determinaciones del punto de fusión de una muestra de un compuesto orgánico; la primera de ellas se hace de modo que el aumento de temperatura se lleve a cabo a una velocidad aproximada de 2 - 3 °C / minuto y se anota el rango de fusión observado, por ejemplo 90 - 96° C. El resto de las determinaciones se realizan a partir de una temperatura un poco inferior al rango observado, por ejemplo, a partir de 85 °C y graduando la velocidad con que se aumenta la temperatura de modo que no suba más allá de 1° C por minuto.

Un compuesto orgánico puro tiene un rango de fusión bastante estrecho el que, generalmente, no es mayor de 1 - 2 °C. Si el compuesto orgánico no está puro, se observa que, por una parte, el rango de fusión es más amplio y por otra, se produce una disminución del punto de fusión; así, si un compuesto puro funde a 95 °C, cuando está impuro puede fundir con un rango de varios grados, por ejemplo, entre 88 - 93 °C, y mientras más impuro esté un compuesto, mayor es el rango de fusión y está más alejado del punto de fusión real. Por ello, si al determinar un punto de fusión de una muestra orgánica, se observa un rango de fusión de varios grados, esto indica, con una alta probabilidad, que el compuesto está impuro y debe purificarse por recristalización. Si después de una o más recristalizaciones, se observa que el punto de fusión tiene un rango de fusión inferior a 1 -2 °C, se puede considerar que el compuesto está puro. Si se dispone del compuesto puro (comercial u obtenido anteriormente), se puede realizar una determinación del punto de fusión de una mezcla del producto recristalizado y del compuesto puro. El punto de fusión de esta mezcla debe ser igual al del compuesto puro. (Punto de fusión mixto).

El punto de fusión de un compuesto orgánico se determina experimentalmente de dos maneras, y en ambas se coloca una pequeña cantidad de la muestra dentro de un capilar de vidrio. En el primer método, se adosa el capilar a un termómetro y el conjunto se sumerge, generalmente, en aceite mineral (vaselina líquida), dentro de un tubo de vidrio con tubuladura lateral (Tubo de Thiele), y luego se calienta la tubuladura indicada por medio de un mechero Bunsen. Al calentarse, la vaselina disminuye su densidad y al subir en el tubo, provoca una corriente de convección en forma continua.

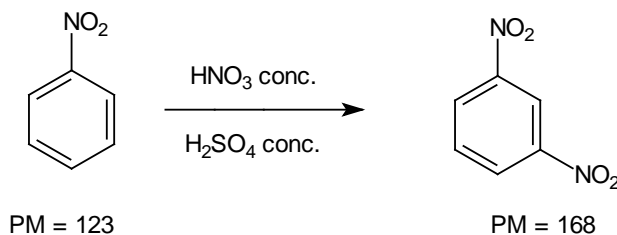
Cuando se produce la fusión del compuesto dentro del capilar, se observa la temperatura que registra el termómetro adosado. En el segundo método, el capilar con la muestra se coloca en un bloque metálico que se calienta por medio de un reóstato que varía el voltaje aplicado, así, a mayor voltaje, mayor temperatura de calentamiento. El punto de fusión del compuesto se registra en forma digital. (Ver figura)



3. g. Cálculo del rendimiento de la recristalización.

El rendimiento de una recristalización corresponde al cociente entre la cantidad de producto puro recristalizado y el producto impuro inicial. Por ejemplo, si se recristalizan 5 gramos de un compuesto impuro y se obtienen 2 gramos de producto recristalizado puro, el rendimiento de la recristalización es de un 40%.

En el cálculo del rendimiento de una reacción es fundamental considerar la estequiometría de la reacción y no debe confundirse el rendimiento de una recristalización con el rendimiento de una reacción. Así, por ejemplo, dada la reacción:



Si se nitrán 5 gramos de nitrobeneno (PM = 123) y se obtienen 2 gramos de *m*-dinitrobeneno (PM = 168), ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

Raciocinio:

123 gr nitrobenzeno pueden producir 168 gr m - dinitrobenzeno si la reacción transcurre con un 100% de rendimiento. ¿Cuántos gramos de m - dinitrobenzeno pueden sintetizarse, como máximo (100 %) a partir de 5 gr de nitrobenzeno?

$$\begin{array}{l} 123 \text{ g} \text{ ————— } 168 \text{ g} \\ 5 \text{ g} \text{ ————— } X \text{ g} \end{array} \quad X = 6,83 \text{ g}$$

Pero, como solo se obtuvieron 2 gramos de m - dinitrobenzeno:

$$\begin{array}{l} 6,83 \text{ g} \text{ ————— } 100\% \\ 2,00 \text{ g} \text{ ————— } Y \text{ \%} \end{array} \quad Y = 29,3 \text{ \%}$$

Luego, el rendimiento de la reacción es de un 29,3 %.

4. Recristalización en mezcla de solventes.

A menudo un compuesto orgánico es muy soluble en un solvente y es insoluble o muy poco soluble en otro; por lo que es imposible recristalizarlo de la manera ya descrita, vale decir, de un solo solvente. Aprovechando la diferente solubilidad en dos solventes, en este caso, se usa la recristalización en mezcla de ambos solventes, siempre que ellos sean totalmente miscibles entre sí y en proporción adecuada.

Por ejemplo, un compuesto es muy soluble en etanol e insoluble en agua.

La técnica a seguir en estos casos es la de disolver la sustancia a reflujo, en la mínima cantidad posible de solvente en el cual sea más soluble, en este caso en etanol. Se obtiene así una solución concentrada transparente, a la que se agrega gota a gota el otro solvente, en el que es insoluble (agua), a través del refrigerante, manteniendo el reflujo, y agitando hasta observar una ligera turbidez permanente. (Si la solución inicial no es transparente, sino turbia debido a contaminantes, se debe filtrar previamente antes de agregar el segundo solvente para obtener una solución transparente). Una vez obtenida la solución levemente turbia, se agregan, siempre a reflujo y a través del refrigerante, gotas del líquido en el cual el compuesto orgánico es soluble (etanol) hasta observar una solución transparente. De este modo se tiene la seguridad de tener una solución saturada del compuesto en cuestión, a reflujo, en la mezcla de solventes. Después, se sigue con el proceso normal de recristalización.

Pares de solventes muy útiles son etanol - H₂O; cloroformo - hexano; etanol absoluto - benceno, etc. Conviene que los solventes de la mezcla tengan puntos de ebullición cercanos, para evitar variaciones en la composición de la mezcla al calentar o al filtrar por succión (evaporación del más volátil).

PURIFICACIÓN DE UNA SUSTANCIA ORGÁNICA POR DESTILACIÓN

DESTILACIÓN SIMPLE

Es una técnica experimental que permite purificar un líquido, remover un solvente o separar mezclas de líquidos. En la destilación, un líquido se calienta en un recipiente adecuado (matraz, balón, etc.) hasta su punto de ebullición y luego se condensan los vapores, producto de la ebullición nuevamente en otro recipiente.

Esta técnica no presenta mayores problemas cuando en el sistema existe sólo un líquido a purificar, pero, cuando hay una mezcla de ellos, su separación puede verse dificultada si los puntos de ebullición de los líquidos son similares, o bien, aunque diferentes, pueden destilar como mezclas azeotrópicas. Si se necesita destilar un líquido levemente impurificado con otro líquido de punto de ebullición muy diferente que no interacciona con el primero, o con un sólido, se procede a efectuar una **DESTILACIÓN SIMPLE**.



En esta técnica, el líquido se calienta en un matraz junto con una o dos piedras de ebullición hasta alcanzar el punto de ebullición. Este se define como la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido iguala a la presión atmosférica. En este momento, el líquido pasa al estado gaseoso y la temperatura se mantiene constante durante todo el proceso. Al pasar por el condensador, la fase gaseosa vuelve al estado líquido separándose así de su impureza; se ha producido la destilación del líquido

El punto de ebullición generalmente se reporta como un rango de destilación, pero a diferencia del punto de fusión, sí depende de la presión. Como ya se indicó, un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala con la atmosférica, por lo tanto el término presión de vapor se puede reemplazar por presión atmosférica.

Si ésta disminuye, también lo hará el punto de ebullición de un líquido y viceversa. Esta propiedad se utiliza cuando un líquido hierve a una alta temperatura o cuando se descompone al llegar a su punto de ebullición o cercano a él. Por ejemplo, el yodobenceno hierve a 188° C a 760 mm Hg (1 atm.) y a 75° C a 10 mm Hg.

DESTILACIÓN DE MEZCLAS

Este es el caso más corriente, y para el caso de una mezcla de dos líquidos A y B que no interactúan entre sí, se pueden distinguir dos situaciones: el punto de ebullición de A es muy inferior al de B, supongamos una diferencia de 100 °C. Al calentar la mezcla se alcanzará, en primer lugar, el punto de ebullición de A, el que comenzará a destilar, a temperatura constante hasta que destile completamente. Una vez que ha sucedido esto, la temperatura subirá hasta alcanzar el punto de ebullición de B, el que destilará totalmente, a esa temperatura y en forma constante.

La situación indicada anteriormente, rara vez ocurre, ya que lo normal es que dos líquidos orgánicos presenten puntos de ebullición más cercanos. Supongamos dos líquidos A y B en esta situación, siendo **A**, el compuesto de menor punto de ebullición. En la destilación de esta mezcla, al alcanzarse el punto de ebullición del líquido más volátil, destilará una mezcla de A y B, pero enriquecida en el compuesto más volátil (A). ¿Por qué ocurre esto? Ya dijimos que un líquido hierve cuando su presión de vapor iguala a la atmosférica.

De acuerdo a la ley de Dalton, la presión total de un gas es igual a la suma de las presiones parciales de sus componentes: $P_{TOTAL} = P_A + P_B$ y, de acuerdo a la ley de Raoult, a una presión y temperatura dada, la presión parcial de vapor de un compuesto en una solución ideal es igual a la presión de vapor del compuesto puro multiplicado por su fracción molar en el líquido.

$$X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles de A} + \text{moles de B}} \quad X_B = \frac{\text{moles de B}}{\text{moles de A} + \text{moles de B}}$$

y, para la mezcla líquida

$$P_A = X_A P_A^{\circ} \quad P_B = X_B P_B^{\circ}$$

$P_{A,B}^{\circ}$ = presión parcial de A o B puro a una temperatura dada, luego :

$$P_{TOTAL} = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

La destilación es un proceso dinámico, así a medida que el vapor se condensa, el líquido que está hirviendo genera más vapor. En una mezcla de dos líquidos A y B, a medida que transcurre la destilación, el destilado se va haciendo más pobre en el líquido más volátil (A) y más rico en el otro (B). La combinación de ambas leyes lo demuestra matemáticamente. ¿Cómo cambia la composición del

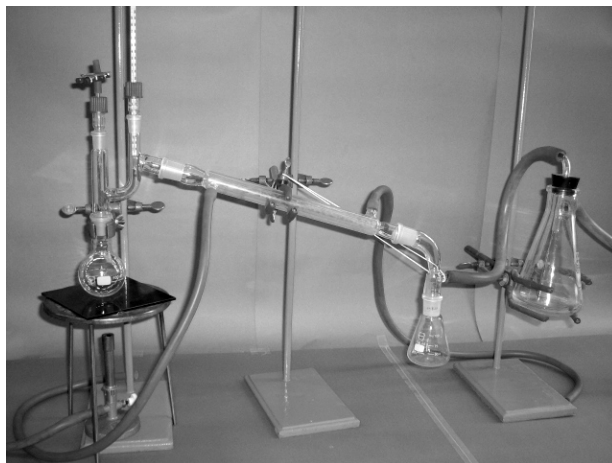
destilado? Supongamos una mezcla de benceno A ($P. Eb = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) y tolueno B ($P. Eb = 111\text{ }^{\circ}\text{C}$). Como A hierve a menor temperatura que B, P°_A es mayor que P°_B . Por esta razón el benceno contribuye con una mayor presión parcial de vapor, y al principio de la destilación el vapor contiene más A que B. A medida que la destilación procede el líquido que hierve contiene, progresivamente, mayor cantidad de B, ya que disminuye la fracción molar de A y aumenta la de B.

Rango($^{\circ}\text{C}$)	Composición	
	Benceno	Tolueno
80 - 85	90	10
85 - 90	72	28
90 - 95	55	45
95 - 100	45	55
100 - 105	27	73
105 - 110	10	90



Dada esta situación, la separación de los líquidos indicados es deficiente, ya que todas las fracciones están constituidas por una mezcla de ambos líquidos en diferente proporción. Ahora bien, cada una de estas fracciones puede someterse a sucesivas destilaciones, en las que las primeras fracciones estarán enriquecidas en el compuesto más volátil, es decir benceno. Esta serie de destilaciones no se realizan separadamente sino en una sola operación, en una columna de fraccionamiento, rellena de un material adecuado, donde se van produciendo sucesivas evaporaciones y condensaciones de las fracciones a medida que la mezcla gaseosa va ascendiendo por la columna. De este modo, a la parte superior de la columna llega una fracción que prácticamente consta sólo del compuesto más volátil. Se ha realizado una DESTILACIÓN FRACCIONADA.

DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA



Los compuestos orgánicos tienen un rango muy amplio de puntos de ebullición, siendo en algunos casos muy elevados y en otros el compuesto se descompone *antes* de llegar el punto de ebullición correspondiente.

Como ya sabemos, el punto de ebullición de un compuesto se alcanza cuando la presión de sus vapores iguala a la atmosférica, por lo tanto, si se reduce esta última, lo mismo sucederá con el punto de ebullición.

Para reducir la presión, experimentalmente, se puede recurrir a trompas de agua o a bombas de vacío. El uso de una trompa de agua tiene la ventaja de ser muy simple y económica y las desventajas son que sólo se puede lograr una presión aproximada de 25 a 30 mm Hg limitando su uso y, que la presión de agua puede fluctuar durante la destilación. Si baja mucho puede pasar agua desde la trompa al sistema, por lo que es conveniente intercalar un matraz como trampa de agua, entre el sistema y la trompa de agua (ver figura). Con las bombas de vacío, en cambio, se puede obtener una presión inferior a 1 mm Hg lo que facilita la destilación de líquidos orgánicos de alto punto de ebullición.

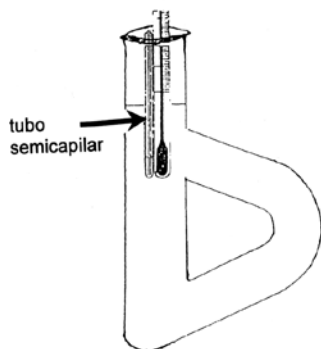
El punto de ebullición de un líquido orgánico es difícil de calcular exactamente a una presión distinta de la atmosférica a 0 °C y a nivel del mar. Una estimación muy aproximada de un punto de ebullición a presión reducida es la de que cuando la presión se reduce a la mitad, el punto de ebullición se reduce en 15 - 20 °C.

	Puntos de ebullición		° C
Presión (mm Hg)	agua	benzaldehído	éter difenílico
760	100	179	258
100	51	112	179
40	34	90	150
20	22	75	131

CRITERIOS DE PUREZA DE LÍQUIDOS

Como criterio de pureza de un compuesto líquido se puede considerar, luego de sucesivas purificaciones, la constante de punto de ebullición (P. Eb.) y de índice de refracción (η).

⇒ **DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN:** Método de Siwoloboff.



Coloque en un tubo semicapilar 2 ó 3 gotas del líquido problema, introduzca en él un capilar cerrado en un extremo y con el extremo abierto sumergido en el líquido. Una todo este conjunto a un termómetro y sumérjalo en un baño de calentamiento de alto punto de ebullición en un tubo de Thiele, frente a la rama lateral superior.

Haga primero una determinación rápida para establecer en forma aproximada la temperatura de ebullición del líquido. Para ello caliente rápidamente el baño calefactor (vaselina líquida, ácido sulfúrico) y a medida que aumenta la temperatura, también lo hace, dentro del capilar, la presión de vapor de vapor del líquido, cuyo punto de ebullición se está determinando, lo que se manifiesta en la salida de los vapores desde el interior del capilar hacia el exterior.

Cuando la presión dentro del capilar supera a la atmosférica, los vapores salen del capilar como una corriente continua de burbujas. En este momento se deja de calentar para que empiece a disminuir la presión de los vapores dentro del capilar y se observa que la corriente de burbujas que salen del capilar se hace menos rápida hasta que, cuando la presión de los vapores del líquido cuyo punto de ebullición se está determinando (dentro del capilar), iguala a la atmosférica, se observará que en la salida del capilar habrá una burbuja en equilibrio entre el interior y el exterior de él. La temperatura a la que ocurre esto, es el punto de ebullición del líquido.

Repita esta determinación usando otro capilar con nuevas gotas de líquido, calentando rápidamente hasta unos 20 °C antes de alcanzar la temperatura de ebullición y luego, en forma gradual a razón de aproximadamente 1 °C / minuto.

La temperatura de ebullición observada corresponde al punto de ebullición del líquido a la presión atmosférica del momento. Este valor experimental se debe corregir a 1 atmósfera de presión, la fórmula es:

$$\text{P.Eb. corregido} = t + 0,00012 (760 - p) (t + 273)$$

donde: t = temperatura de ebullición observada experimentalmente.

p = presión atmosférica expresada en mmHg en el momento de la determinación, por ejemplo 715 (presión atmosférica habitual en Santiago).

Al informar el punto de ebullición de un compuesto líquido, por lo tanto, debe anotar:

P.Eb. = t °C

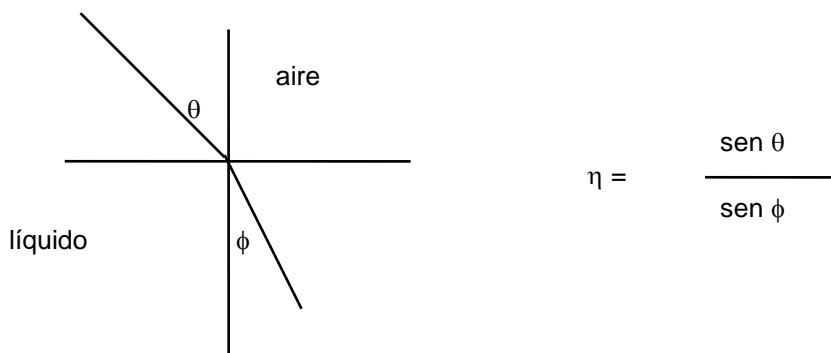
Ejemplo: P.Eb. = 128 °C

p = presión en mmHg del momento o si se corrigió, anotar: 760. **P.Eb. = 130 °C**

⇒ ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

Cuando un rayo de luz se hace incidir oblicuamente desde un medio como aire (o vacío) sobre otro de diferente densidad se produce un cambio en su dirección.

Esta refracción se debe a que la luz varía su velocidad en forma inversamente proporcional a la densidad del medio y se mide calculando el cociente entre el ángulo de incidencia del rayo en un medio (aire) y el ángulo de refracción en el otro medio (líquido) y se denomina índice de refracción (η).



El valor de η es característico para cada líquido puro y es considerado como criterio de pureza de un líquido al comparar el valor obtenido con el valor que aparece en la literatura para el mismo líquido puro; además, en algunas ocasiones puede utilizarse para su identificación.

El índice de refracción depende de dos factores:

- a) Temperatura:** al variar la temperatura de un líquido también lo hace en forma inversamente proporcional su densidad afectando de la misma forma el índice de refracción, es decir, a mayor temperatura de un líquido, menor su densidad y su índice de refracción. Esto se debe a que, al atravesar el líquido, el rayo de luz interacciona con una menor cantidad de moléculas por unidad de volumen y de ahí que la refracción sea menor. Lo contrario ocurre a menor temperatura.
- b) Longitud de onda:** los rayos de luz de diferente longitud de onda son refractados en forma distinta por el medio líquido.

Por estos factores, es necesario reportar el índice de refracción indicando la temperatura de trabajo (generalmente 20 °C) y la longitud de onda usada que generalmente corresponde a la línea D del espectro del sodio (589,3 μm) y se expresa siempre con cuatro decimales.

Por ejemplo, el índice de refracción del isopropanol determinado a 20 °C con lámpara de sodio es:

$$\eta_D^{20} = 1,3770$$

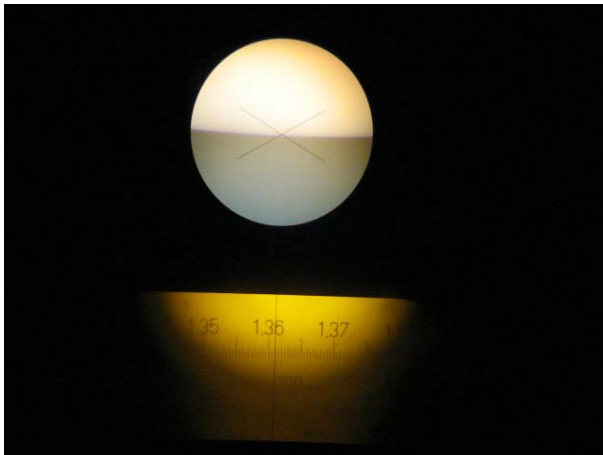
Con los instrumentos actuales se puede determinar este índice con gran precisión usando un baño termostático para tener una temperatura de trabajo constante.

Para la determinación se utiliza el refractómetro de Abbe, que presenta las siguientes ventajas:

- a) El índice de refracción puede observarse directamente en una escala con precisión de 0,0005.
- b) Requiere solamente gotas del compuesto líquido.
- c) No es necesario una fuente de luz monocromática, ya que mediante un compensador, el η observado se hace corresponder al que se obtendría con la radiación de la línea D del espectro del sodio aunque se emplea luz blanca como fuente luminosa.



El líquido a analizar se coloca como un film entre las caras de los prismas (**nunca tocar los prismas ni pasar la bagueta o pipeta sobre ellos**), dejando caer gotas del líquido sobre ellos.



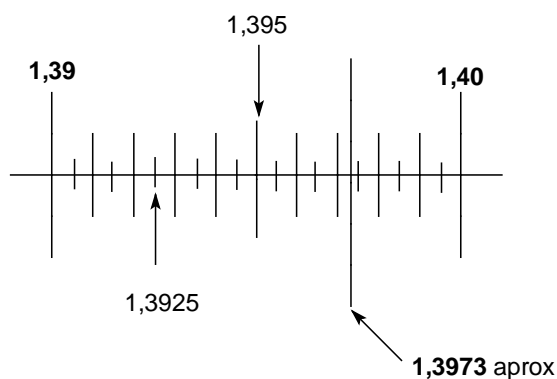
Al observar por el lente se ve una circunferencia con dos rayas cruzadas y una zona oscura que se mueve mediante un tornillo hasta que el nivel superior corte la intersección de dichas rayas. (Ver figura).

El instrumento posee además otro tornillo compensador que elimina la dispersión de la luz permitiendo que desaparezca la coloración difusa

obteniendo un límite neto como una línea.

El índice se obtiene, leyendo directamente sobre la escala que aparece iluminada inmediatamente por debajo del campo luminoso. En esta escala, se observa una línea vertical que

secciona la escala y cuya graduación permite determinar un valor exacto con tres decimales, aproximándose el cuarto. Más abajo, aparece otra escala que es utilizada para determinar índices de refracción de soluciones alcohólicas.



El valor del índice de refracción es una cifra que se encuentra entre 1,397 y 1,398. La cuarta decimal se puede aproximar a 3; luego el índice de refracción del compuesto es 1,3973.

Al hacer una determinación, no olvide anotar la temperatura a la cual trabajó y limpiar las placas del instrumento con un algodón impregnado con acetona o éter.

Corrección de temperatura:

$$\eta_D^{20} = \eta_D^t \pm \Delta t (0,00045)$$

+ si $t > 20\text{ }^\circ\text{C}$

- si $t < 20\text{ }^\circ\text{C}$

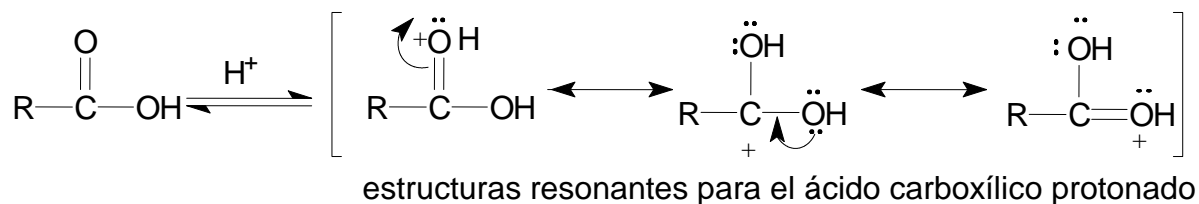
COMPUESTOS CARBONÍLICOS: Esterificación.

Uno de los procedimientos para preparar un éster es una reacción reversible catalizada con ácido, de un alcohol con un ácido carboxílico que se denomina usualmente *esterificación de Fischer*.

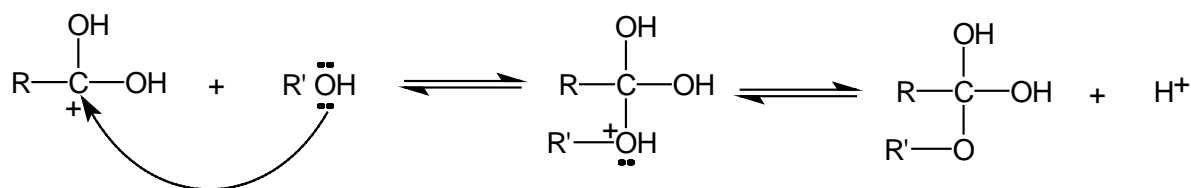
La esterificación de Fischer corresponde a la reacción inversa de la hidrólisis de un éster catalizada por un ácido

En el mecanismo de la esterificación ocurren una serie de reacciones reversibles:

1^{er} Paso, protonación:

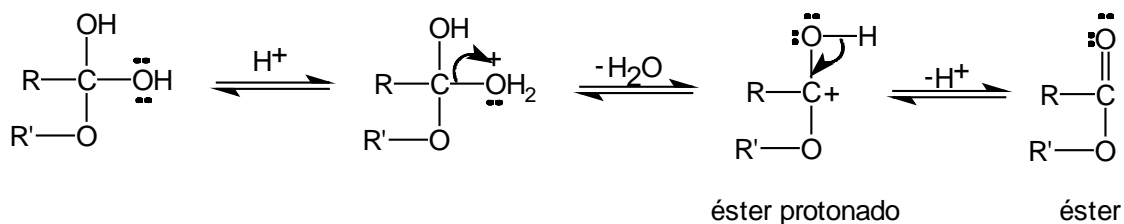


2^{do} Paso, adición de R'OH y pérdida del H⁺:



En las etapas finales, el grupo OH es protonado y luego, eliminado como agua. Una desprotonación final conduce al éster,

3^{er} Paso, protonación, eliminación y desprotonación:

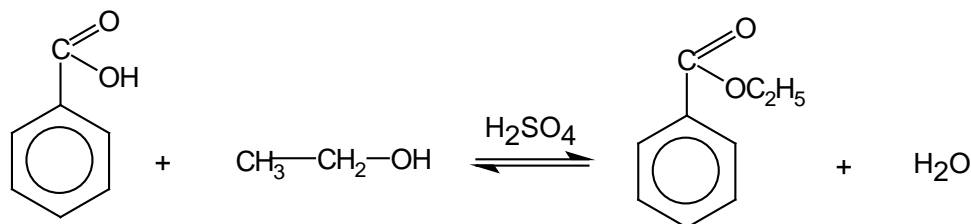


Síntesis de Benzoato de Etilo: (En dos etapas)

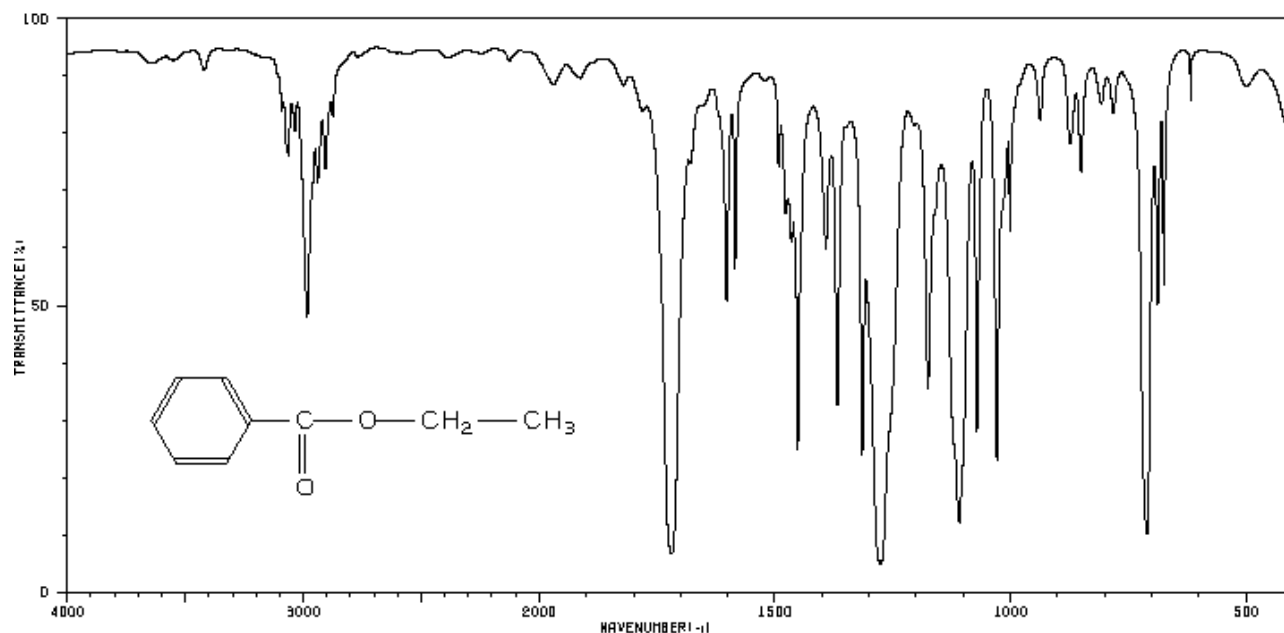
a) En un matraz **seco** de 250 mL con boca esmerilada, se coloca una mezcla de 24,4 gr de ácido benzoico, 60 mL de alcohol etílico absoluto y 8 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta la mezcla a reflujo suavemente con mechero durante 45 minutos. Se enfría la mezcla unos minutos a temperatura ambiente y luego en un baño de agua con hielo (aprox. hasta 10 °C), se vierte sobre 150 mL de H₂O fría y se coloca en un embudo de decantación. Se separa la capa inferior del benzoato de etilo formado ($d_4^{25} = 1,050$) el que se lava con una porción de 100 mL de NaOH al 2,5% y luego con una porción de 60 mL de agua manteniendo la temperatura en 10 °C (aprox.), para todos los lavados. Se coloca luego el producto en un matraz Erlenmeyer con boca esmerilada de 100 mL pequeño y con tapa plástica.

b) Se agrega MgSO₄ anhidro al producto en el Erlenmeyer de 100 mL, agitando ocasionalmente durante 5 minutos. Se filtra el extracto orgánico a través de un papel filtro plegado a un balón de 50 mL y se prepara un equipo de destilación simple (no olvide colocar 1 piedra de ebullición) y se destila, con el refrigerante **sin agua**, calentando fuertemente. Tome la precaución de que el fondo del matraz quede tocando la placa calefactora. El benzoato de etilo, que destila a 211-212 °C (a 760 mm Hg), se recoge en un tubo de ensayo seco pesado previamente. Calcule la masa de producto por diferencia de pesada. Determine el índice de refracción. Corrija su valor y el del punto de ebullición del éster obtenido.

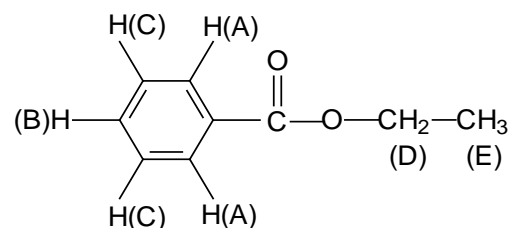
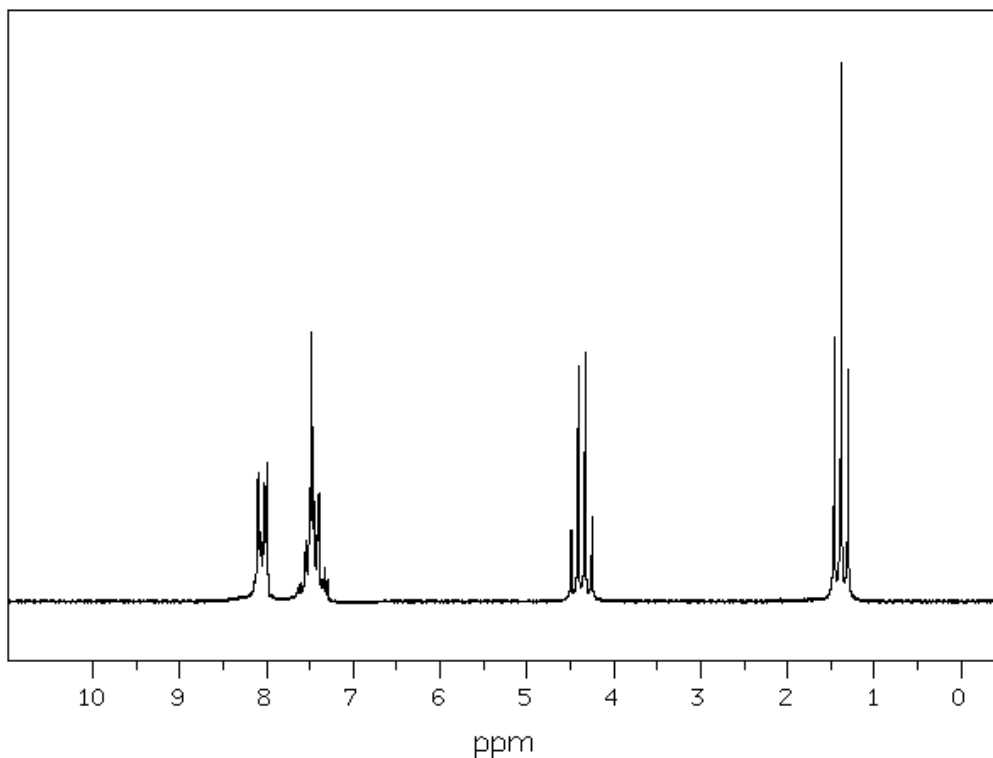
ECUACIÓN



ESPECTRO IR DEL BENZOATO DE ETILO



ESPECTRO $^1\text{HRMN}$ DEL BENZOATO DE ETILO



Asign	ppm
A	8.05
B	7.52
C	7.41
D	4.36
E	1.38

Síntesis de ácido benzoico por saponificación de benzoato de etilo.

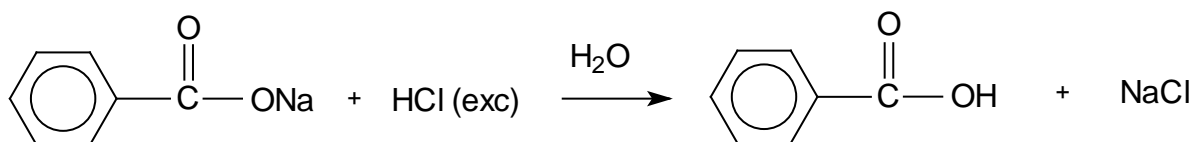
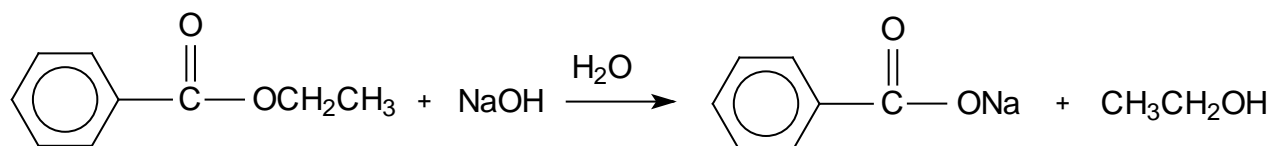
Pese 3,0 g de benzoato de etilo en un matraz Erlenmeyer de 100mL. Agregue 30 mL de una solución acuosa de NaOH al 10% y caliente a ebullición por aproximadamente 30 minutos, para obtener una mezcla homogénea.

Enfríe la solución en baño de hielo hasta temperatura ambiente, transfírela a un matraz Erlenmeyer y agregue, gota a gota, ácido clorhídrico concentrado (en campana) hasta pH ácido. Se requieren alrededor de 10 mL.

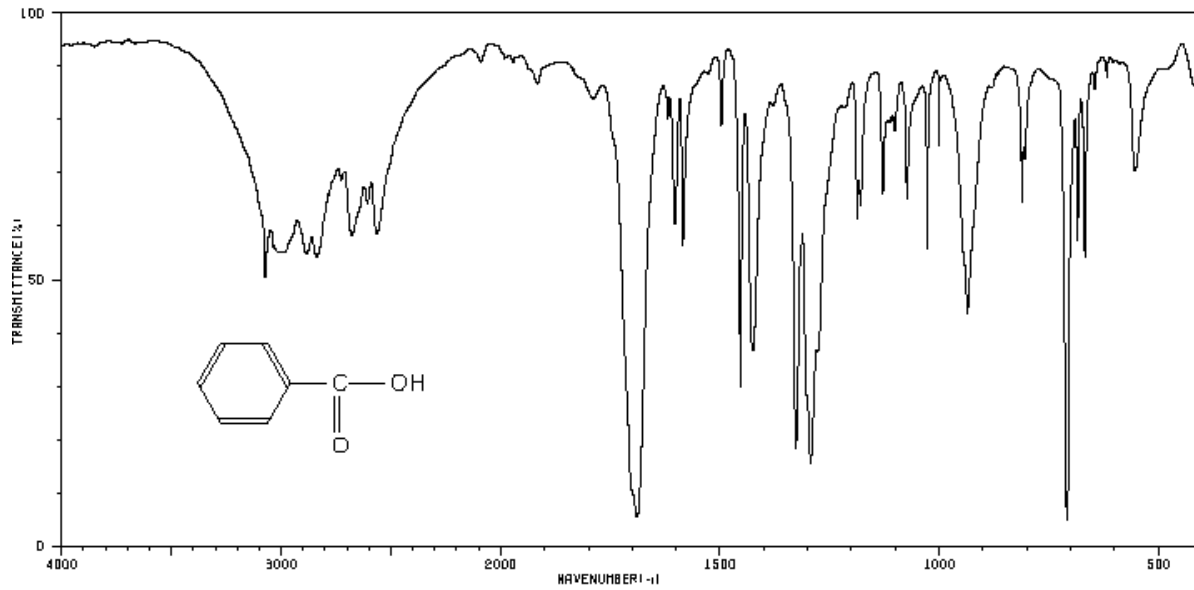
Enfríe la mezcla en baño de hielo, filtre al vacío, lave con agua fría y recristalice de agua en un matraz Erlenmeyer de 100 mL. (La solubilidad de ácido benzoico es de 1,7 g/L a 0 °C; 2,9 g/L a 20 °C y de 68 g/L a 100 °C)

Deje secando en el cristalizador hasta la siguiente sesión experimental, donde procederá a pesar el producto ya seco. Además deberá determinar su punto de fusión y el rendimiento de la reacción.

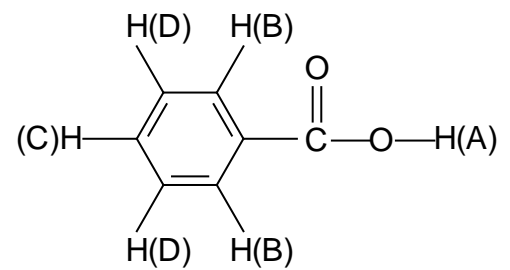
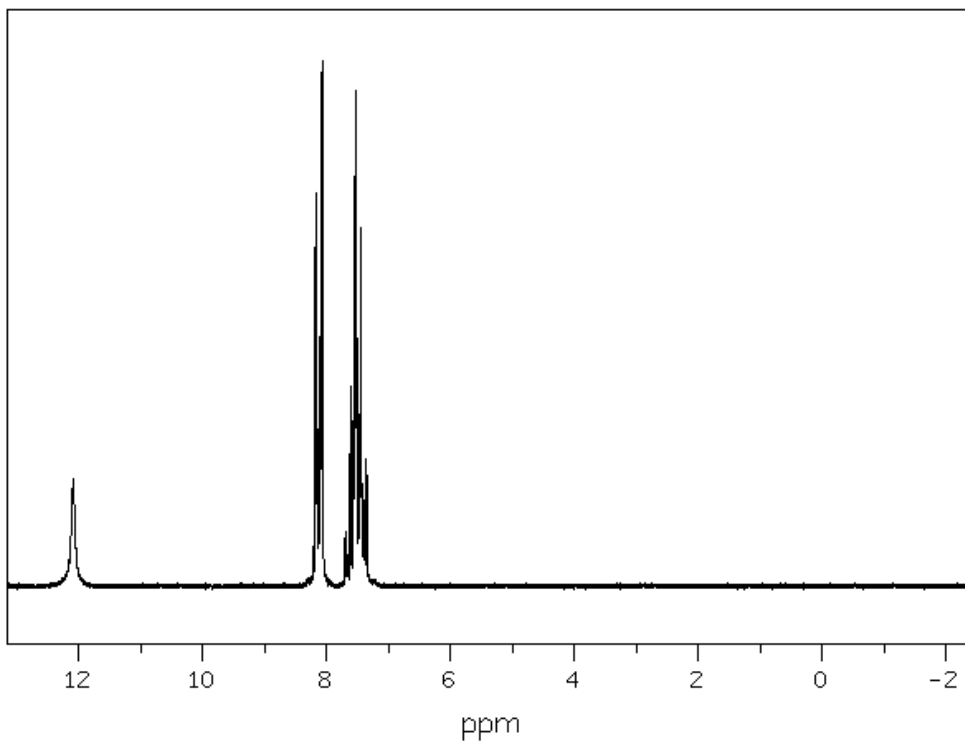
ECUACIÓN



ESPECTRO IR DEL ÁCIDO BENZOICO



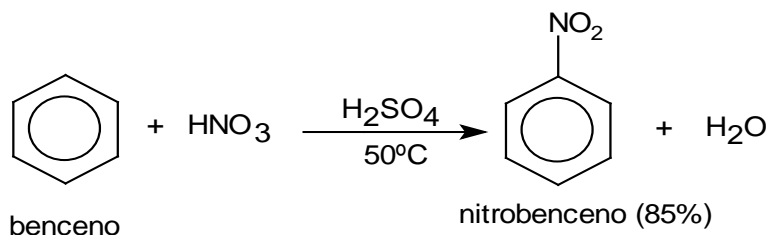
ESPECTRO ¹HRMN DEL ÁCIDO BENZOICO



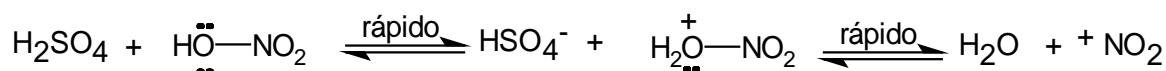
Asign	ppm
A	12.09
B	8.12
C	7.62
D	7.45

REACCIONES DE SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DEL BENCENO.

El benceno no sufre las reacciones típicas de los alquenos, tales como oxidación con KMnO_4 o adición de Br_2 . Sin embargo, en la presencia de un catalizador de Lewis apropiado, el benceno puede sufrir una **reacción de sustitución aromática electrofílica**. En este tipo de reacción, otro átomo o grupo sustituye a un hidrógeno en el anillo. La nitración es una reacción de sustitución aromática típica.



El mecanismo para la nitración del benceno involucra: (1) formación de un electrófilo ($^+\text{NO}_2$); (2) ataque de este electrófilo al anillo y (3) pérdida del H^+ .

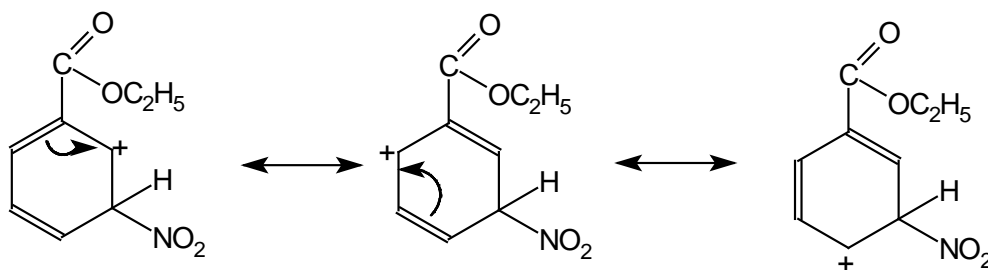


Segunda sustitución electrofílica:

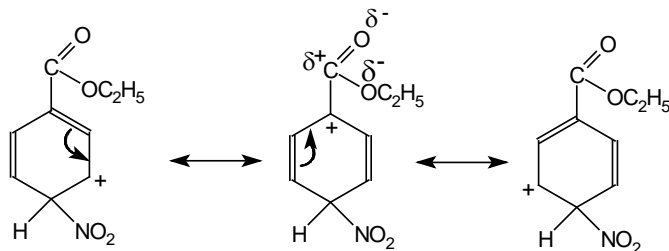
Orientación a la posición *meta*:

La nitración del benzoato de etilo conduce predominantemente al producto sustituido en la posición *meta*. Las estructuras resonantes de los intermediarios pueden ser usadas para explicar esta observación.

Estructuras resonantes del intermediario *meta*:



Estructuras resonantes del intermediario *para*:



cargas más adyacentes desestabilizan el intermediario *para*

La estructura resonante secundaria para el intermediario *para* muestra la carga positiva del ion "benzononio" adyacente a la carga positiva parcial al grupo carbonílico. La proximidad de las dos cargas positivas desestabiliza el intermediario *para* relativa al *meta*. El intermediario *meta* es el más estabilizado con respecto al *para* y al *orto* y es formado más rápidamente. Así, el producto *meta* predomina.

Síntesis de *m*- Nitrobenzoato de Etilo:

A un matraz Erlenmeyer de 250 mL, colocado en un baño de hielo (hielo + agua + sal), se le agregan 24 mL de ácido sulfúrico concentrado y frío y, manteniendo la temperatura a 0 °C o menos, se agregan 11 mL de benzoato de etilo.

Se agrega **muy lentamente**, gota a gota (con pipeta) **NO PIPETEE CON LA BOCA. LA PIPETA SE DEJA LLENAR POR CAPILARIDAD**, una mezcla fría de 6,3 mL de ácido sulfúrico concentrado y 6,3 mL de ácido nítrico concentrado. Durante la adición de la mezcla nitrante, se agita continuamente la mezcla, cuidando que la temperatura se mantenga entre 8 y 10 °C cuidando que no exceda los 15 °C. (Se requieren aproximadamente 30-45 minutos para completar la adición).

Luego, se agita la mezcla de reacción por 15 minutos a temperatura ambiente. (Si la temperatura del matraz excede la temperatura ambiente, enfríelo y luego agítelo a temperatura ambiente por 15 minutos adicionales).

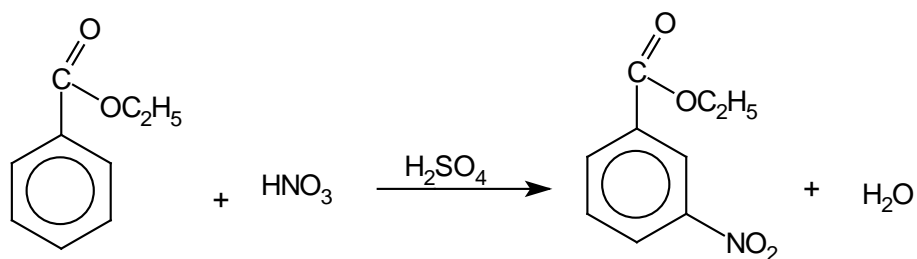
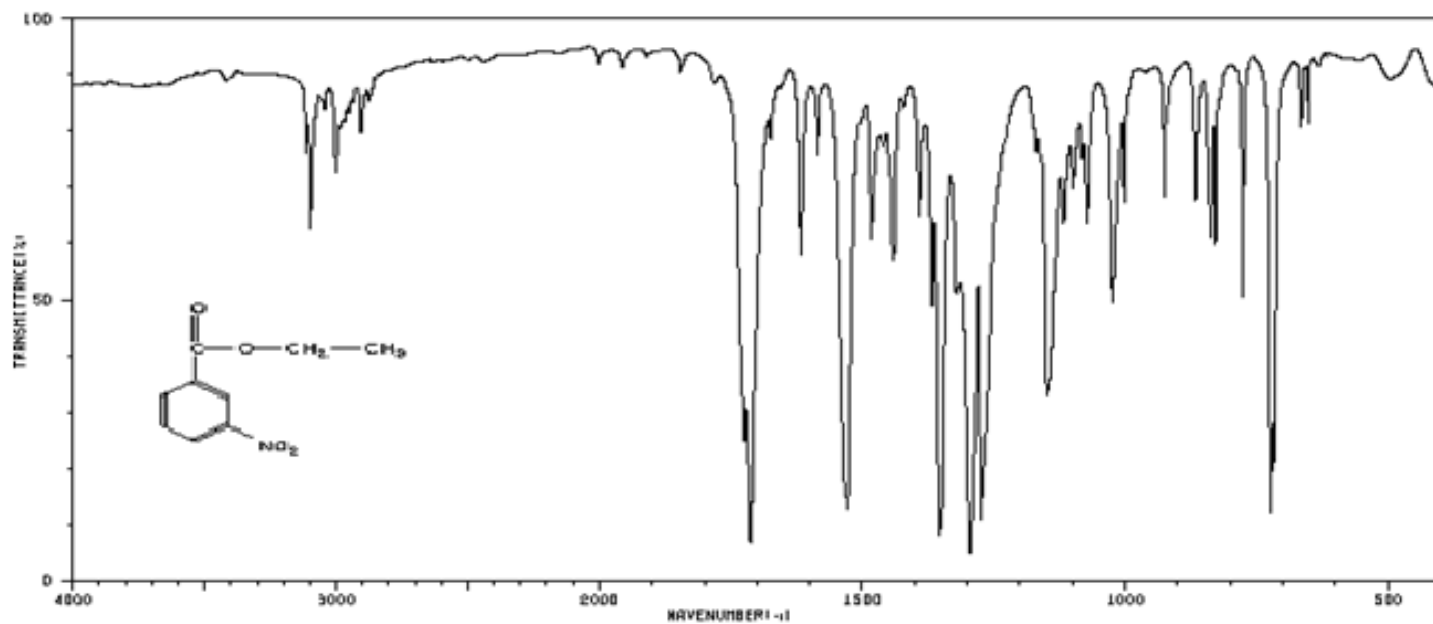
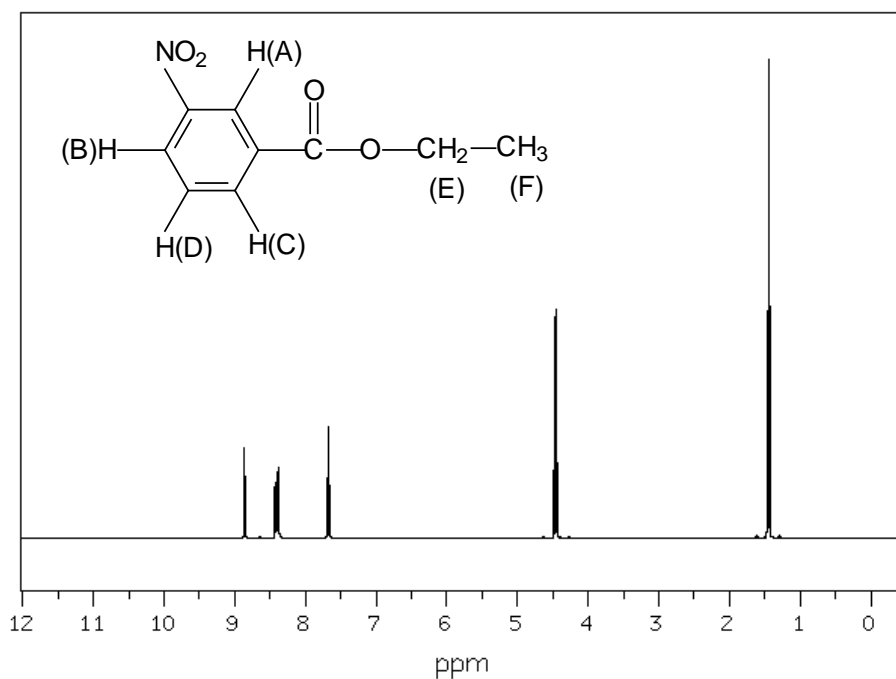
Se vacía la mezcla de reacción, con agitación, a un vaso precipitado de 250 mL que contiene la mitad de agua con hielo. (**NOTA:** si observa unas manchas de aceite agregue más hielo, agitando, hasta que desaparezcan).

El sólido que se forma se filtra al vacío y, en el filtro Büchner, se lava **cuidadosamente** con dos porciones de 30 mL de agua fría para remover completamente el ácido. El producto crudo se lava finalmente con dos porciones de 20 mL de etanol frío, cuidando que desaparezca el color amarillento de los cristales. Precristalice de etanol. El producto puro tiene P. F. = 47 °C.

NOTA: ☆ Cuando se agrega la mezcla nitrante no olvide de **USAR GAFAS**, es imprescindible!!

☆ Una de las etapas críticas es el último lavado con **etanol frío**. Por lo tanto, siga las instrucciones que le den los encargados del laboratorio.

ECUACIÓN

ESPECTRO IR DEL *m*-NITROBENZOATO DE ETILOESPECTRO ¹HRMN DEL *m*-NITROBENZOATO DE ETILO

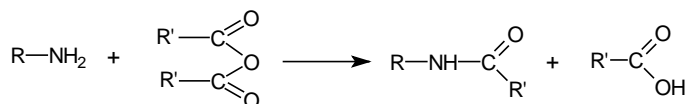
Asign	ppm
A	8.86
B	8.42
C	8.39
D	7.67
E	4.46
F	1.45

COMPUESTOS NITROGENADOS: Formación de amidas.

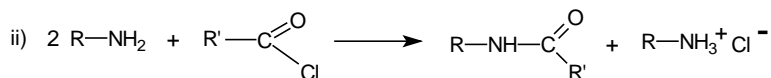
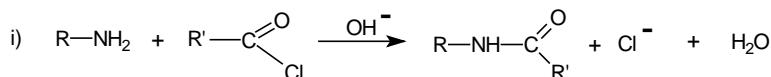
Las amidas tienen la fórmula global $R\text{-CONR}'R''$. Si R' y R'' son H, la fórmula corresponde a una amida primaria; si $R' = \text{H}$ y $R'' =$ radical alquilo o arilo, se trata de una amida secundaria y si tanto R' como R'' son radicales orgánicos, entonces la amida es terciaria. Las amidas son los derivados de ácidos carboxílicos menos reactivos; forman puentes de hidrógeno, por lo que sus puntos de ebullición son más elevados que lo esperado por sus pesos moleculares. Se encuentran en la naturaleza en forma abundante, especialmente como proteínas, que son polímeros biológicos formados por la condensación de una gran cantidad y variedad de aminoácidos.

En general, las amidas pueden sintetizarse de varias maneras:

a) Reacción de una amina con un anhídrido de ácido



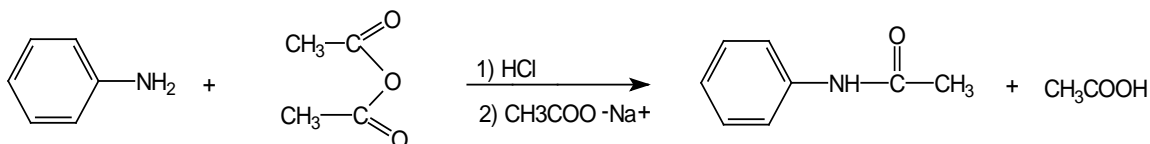
b) Reacción de una amina con un halogenuro de ácido, i) en presencia de una base para neutralizar el HCl resultante o ii) usando un exceso de amina con el mismo propósito.



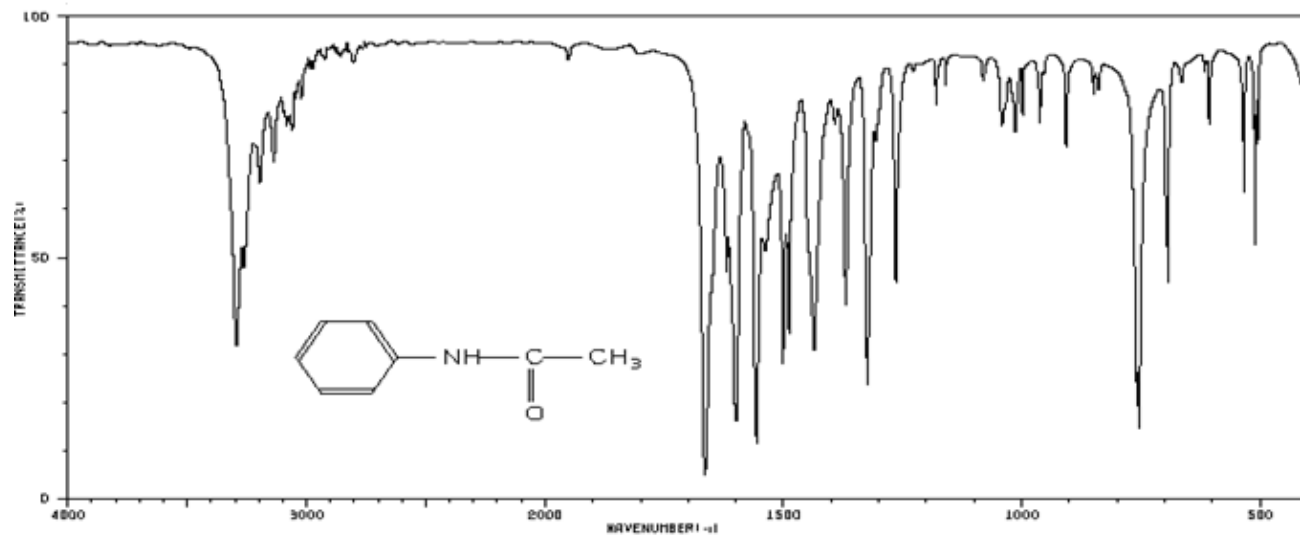
Síntesis de Acetanilida:

En un matraz Erlenmeyer esmerilado de 250 mL, se colocan: 100 mL de H_2O , 4,5 mL de ácido clorhídrico y 5 mL de anilina. Se agita hasta que la anilina se disuelve completamente y se filtra a través de un filtro plegado. A la solución resultante, se le añaden 6,5 mL de anhídrido acético. Se agita e inmediatamente se vacía la mezcla en una solución preparada con 8,25 gr de acetato de sodio en 25 mL de H_2O . Se agita vigorosamente y se enfría con hielo. Se filtra al vacío, se lava con agua y se escurre bien sobre un papel filtro. Se recrystaliza en aproximadamente 100 mL de H_2O . El producto puro tiene un P.F. = 114 °C.

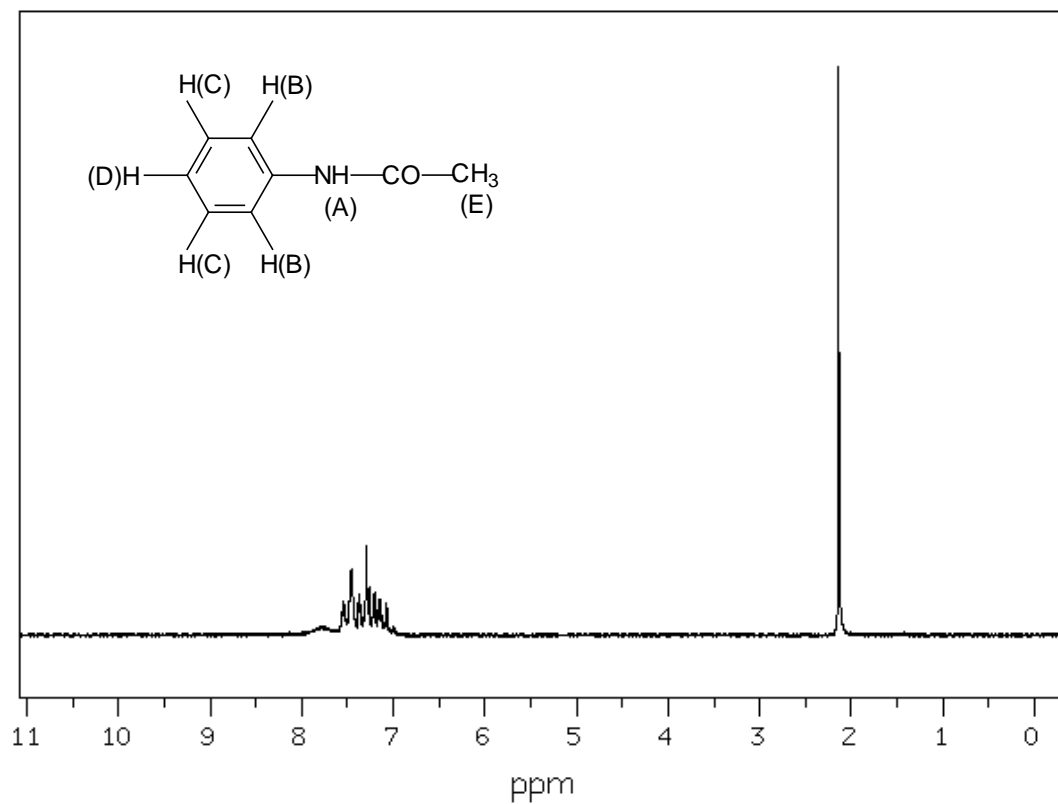
ECUACIÓN



ESPECTRO IR DE ACETANILIDA



ESPECTRO ¹HRMN DE ACETANILIDA

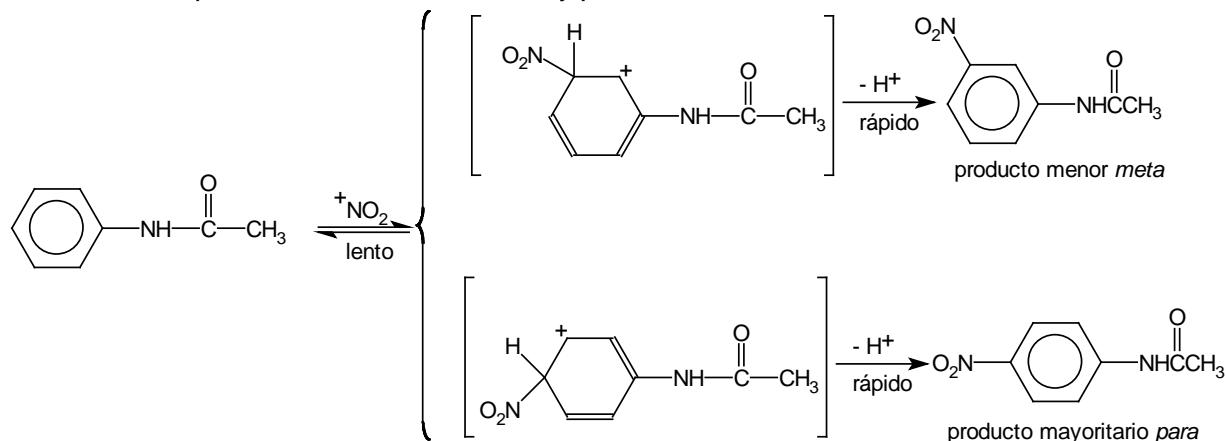


Asign	ppm
A	7.79
B	7.49
C	7.30
D	7.10
E	2.14

COMPUESTOS NITROGENADOS: Sustitución electrofílica aromática con orientación *para*.

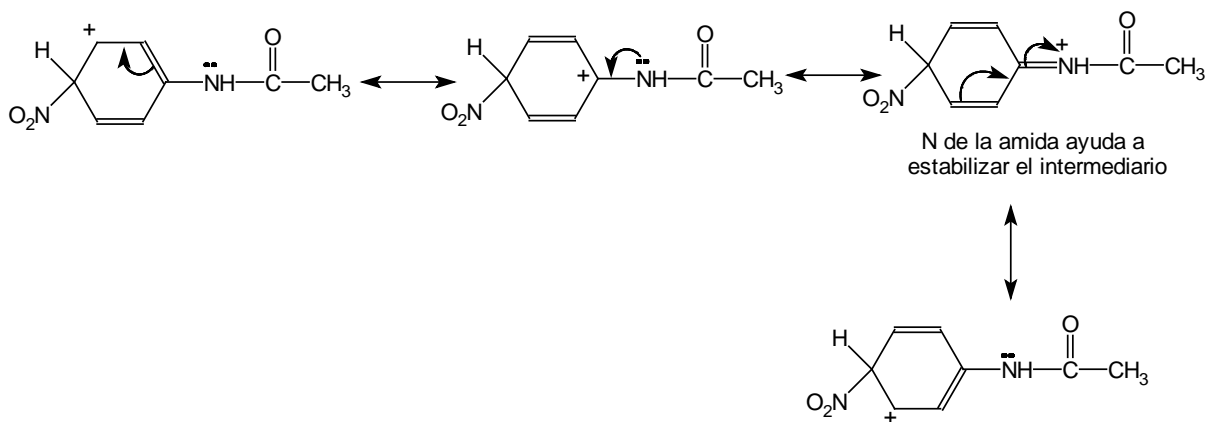
El mecanismo para una segunda sustitución en el anillo bencénico es similar al de la primera sustitución.

Se examinará el mecanismo de la nitración de la acetanilida en consideración de los intermediarios para las sustituciones *meta* y *para*.



Si se escriben las estructuras resonantes para el intermediario *para*, se observa que la carga positiva del intermediario puede ser estabilizada por resonancia por los electrones π del anillo bencénico y también por el par desapareado de electrones del átomo de nitrógeno del grupo amida.

Estructuras resonantes para el intermediario *para*:



El intermediario *meta* no está estabilizado como el intermediario *para* ya que los electrones desapareados del nitrógeno del grupo amida no pueden ayudar a deslocalizar la carga positiva.

Síntesis de *p*-Nitroacetanilida:

Colocar 5 gr de acetanilida en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, agregar 8 mL de ácido acético glacial. Enfriar el matraz en un baño de hielo (por debajo de los 20° C). Luego, agregar 8 mL de H₂SO₄ cc frío. (La mezcla de reacción puede subir por sobre los 60° C). Enfriar la solución por debajo de los 10° C en un baño de hielo.

Agregar lentamente la solución nitrante (3 mL HNO₃ cc + 4 mL H₂SO₄ cc), ± 1 mL por vez, a la solución de acetanilida. Conservar la mezcla de reacción en un baño de hielo de modo que la temperatura se mantenga entre 10 – 20 ° C. la total adición de la mezcla nitrante requiere ± de 15 minutos.

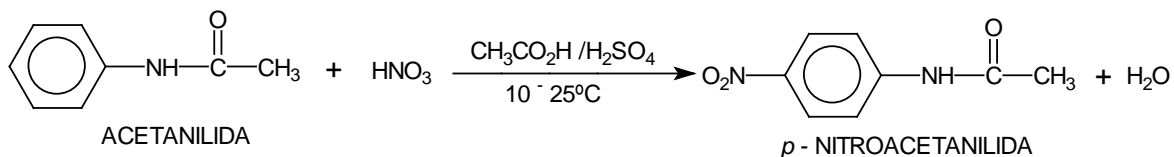
Dejar el matraz a temperatura ambiente por 30 minutos, teniendo la precaución de que no suba por sobre los 25° C. Si esto ocurriese deberá volver a enfriar y contar nuevamente los 30 minutos.

Vaciar la solución en un matraz de 250 mL que contenga 80 mL de agua y 20 gr de hielo. Filtrar al vacío.

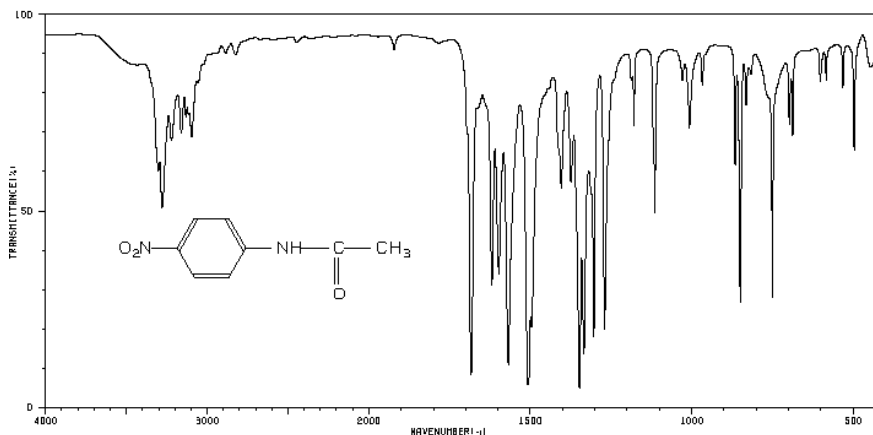
Transferir el precipitado amarillo pálido a un matraz de 250 mL y agregar 100 mL de una solución acuosa de fosfato monoácido disódico al 5%. Mezclar y volver a filtrar al vacío. Lavar con tres porciones de ±50 mL de agua fría. Presionar el precipitado con espátula para remover el agua. El producto crudo se recrystaliza en etanol (±150 mL. Si después de agregar los 150 mL de EtOH queda turbio **se debe** filtrar en caliente).

NOTA: No olvide usar GAFAS cuando utilice la mezcla nitrante.

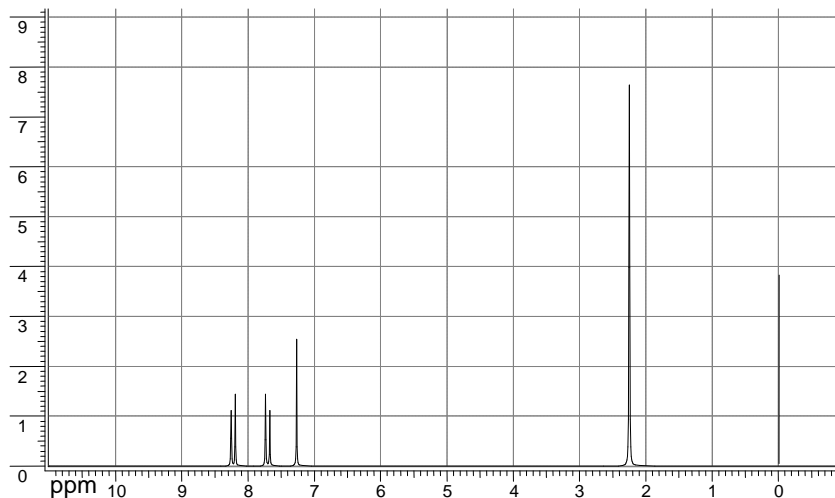
Ecuación:



ESPECTRO IR DE *p*-NITROACETANILIDA



ESPECTRO ¹HRMN DE *p*-NITROACETANILIDA

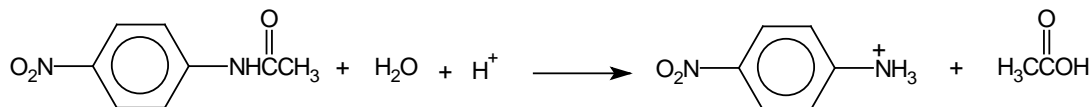


COMPUESTOS NITROGENADOS: Hidrólisis, aminas aromáticas.

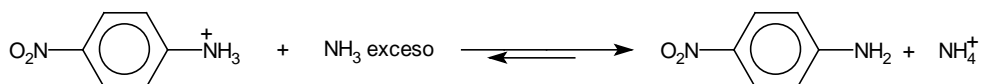
Las amidas pueden ser hidrolizadas por una base o ácido fuertes: ambos tipos de reacciones son irreversibles.

En la hidrólisis ácida, el ácido no es un reactivo catalítico, pero si es un reactante y debe ser utilizado a lo menos en cantidades estequiométricas. Bajo condiciones de medio ácido, los productos son un ácido carboxílico y una amina protonada. La amina libre puede ser generada por una neutralización de la mezcla de reacción.

Hidrólisis:



Neutralización:

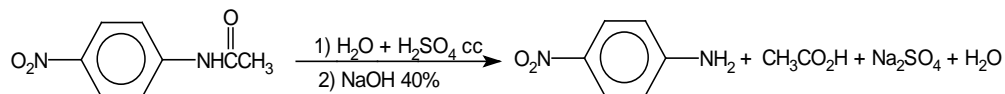


Síntesis de *p* - Nitroanilina:

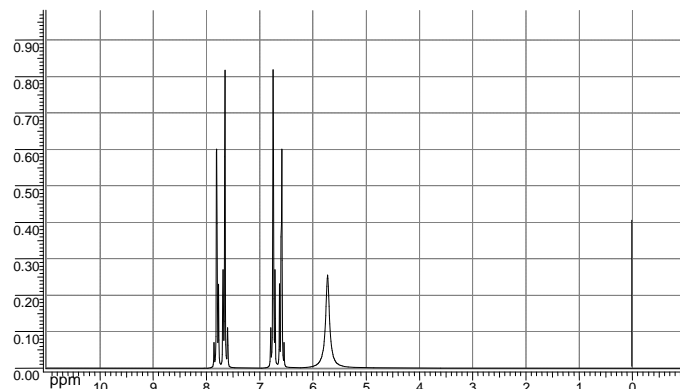
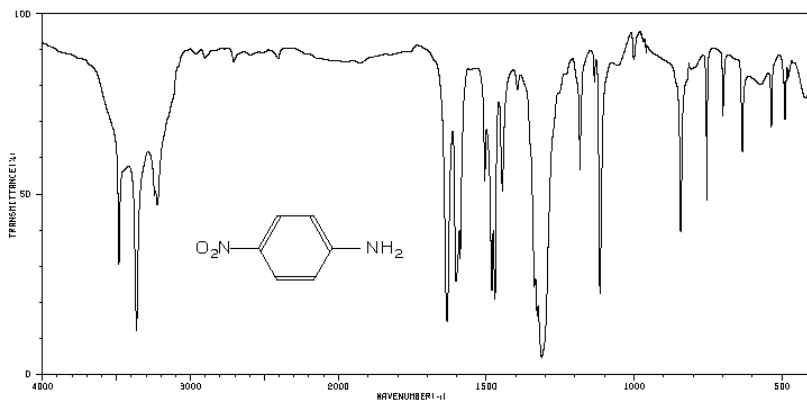
En un matraz esmerilado de 100 mL, se colocan 1,5 gr de *p* -nitroacetanilida y 8 mL de agua. Se añaden lentamente 8 mL de ácido sulfúrico concentrado, mientras se agita. La mezcla se somete a reflujo, durante 30 minutos.

Se enfría el balón y se vierte el contenido en 15 gr de hielo picado y 30 mL de agua. Se añade lentamente al precipitado un exceso de una solución de hidróxido de sodio al 40% (± 50 mL). La mezcla de reacción se calentará durante esta adición por eso, se debe agitar bien. La mezcla enfriada se filtra al vacío y se lava bien con agua fría. El producto crudo se recristaliza en agua.

Ecuación



ESPECTROS DE IR y $^1\text{HRMN}$ DE *p* - NITROANILINA

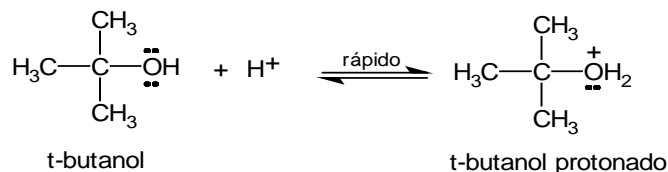


COMPUESTOS HIDROXILADOS: Sustitución Nucleofílica

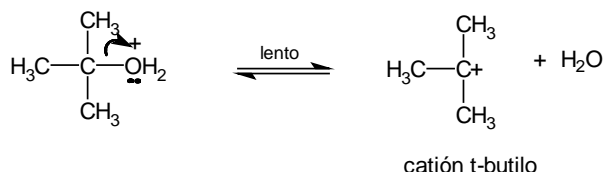
El grupo -OH es un grupo saliente pobre y no sufre un desplazamiento directo por un nucleófilo. Consecuentemente, los alcoholes son inertes a nucleófilos tales como Br⁻ o Cl⁻ si las condiciones de reacción son neutras o alcalinas. En una solución fuertemente ácida; sin embargo, la sustitución puede ocurrir. La razón es que, en soluciones acídicas, el grupo -OH puede ser protonado y así salir como agua (-OH₂⁺), que es un buen grupo saliente.

Un alcohol terciario sufre un **mecanismo SN1** (vía carbocatión):

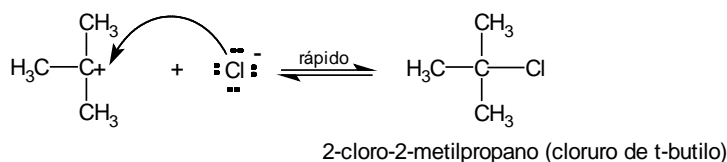
1^{er} Paso (protonación):



2^{do} Paso (ionización):



3^{er} Paso (ataque del nucleófilo):



Síntesis de Cloruro de t-butilo:

En un embudo de decantación de 250 mL (**VER FIGURA**), se colocan 25 mL de alcohol t-butílico anhidro ($d = 0,79$) y 65 mL de ácido clorhídrico concentrado y se agita la mezcla, en forma suave al principio y luego más vigorosamente, durante 10 minutos. Después de las primeras agitaciones, se afloja la tapa del embudo para disminuir la presión interna; luego, como se muestra en las figuras, en las siguientes agitaciones, se invierte el embudo, teniendo la precaución de sostener fuertemente la tapa y se abre la llave del embudo. Se deja reposar la mezcla algunos minutos hasta que se separen nítidamente ambas capas y se descarta la capa acuosa. Se lava la fase orgánica con 20 mL de una solución de bicarbonato de sodio al 5% y después con 20 mL de agua. Se seca con cloruro de calcio anhidro, se filtra a través de un papel plegado a un balón de destilación, se agregan 1-2 piedras de ebullición y se recoge la fracción que destila entre **49 - 51 °C** en un tubo de ensayo seco previamente pesado. Calcule la cantidad de producto obtenido y el rendimiento de la reacción. Determine el índice de refracción y corrija el punto de ebullición de su producto.

NOTA: El producto obtenido (cloruro de ter-butilo) debe ser entregado en el mismo tubo de ensayo previamente lavado, secado y pesado.

ECUACIÓN



P. M.: 74,12 uma

92,57 uma

P. Eb.: 82,2° C

52,0° C

 n_D^{20} : 1,3878

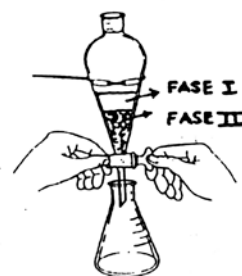
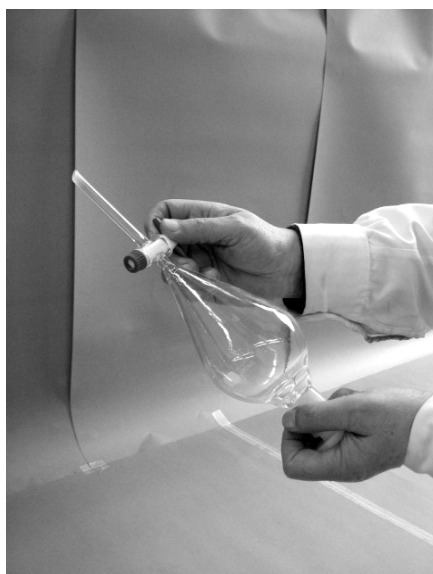
1,3857

d: 0,79 gr./mL

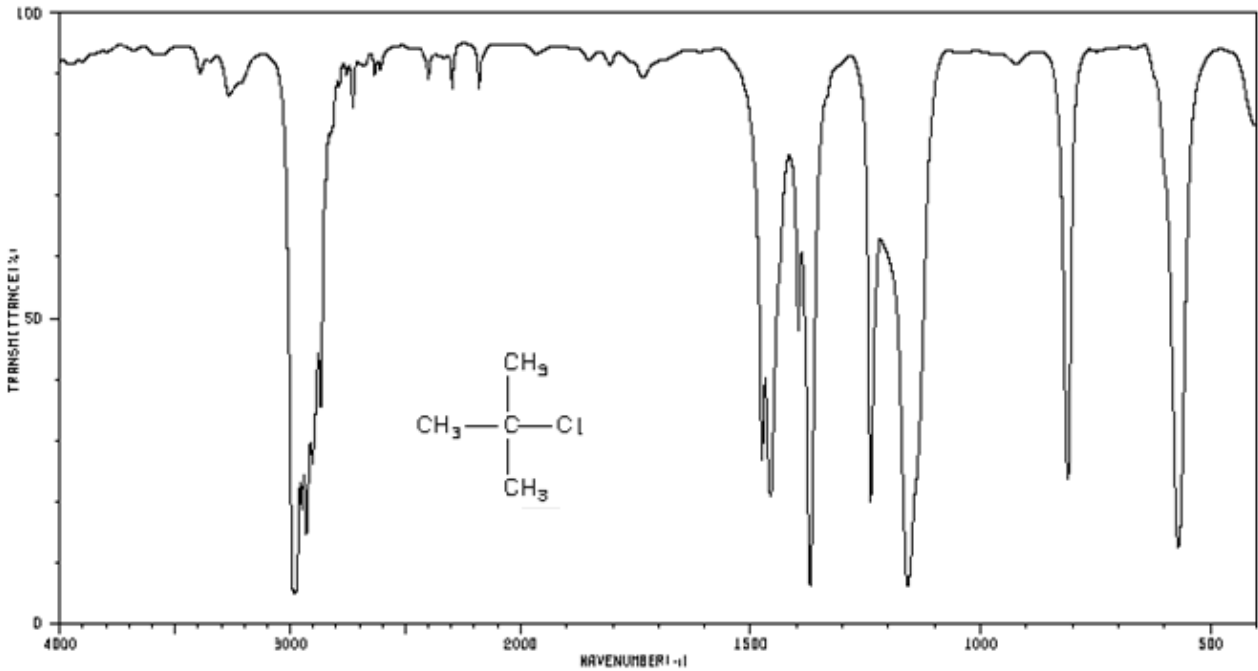
0,84 gr./mL

soluble en H₂Oinsoluble en H₂O

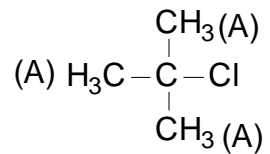
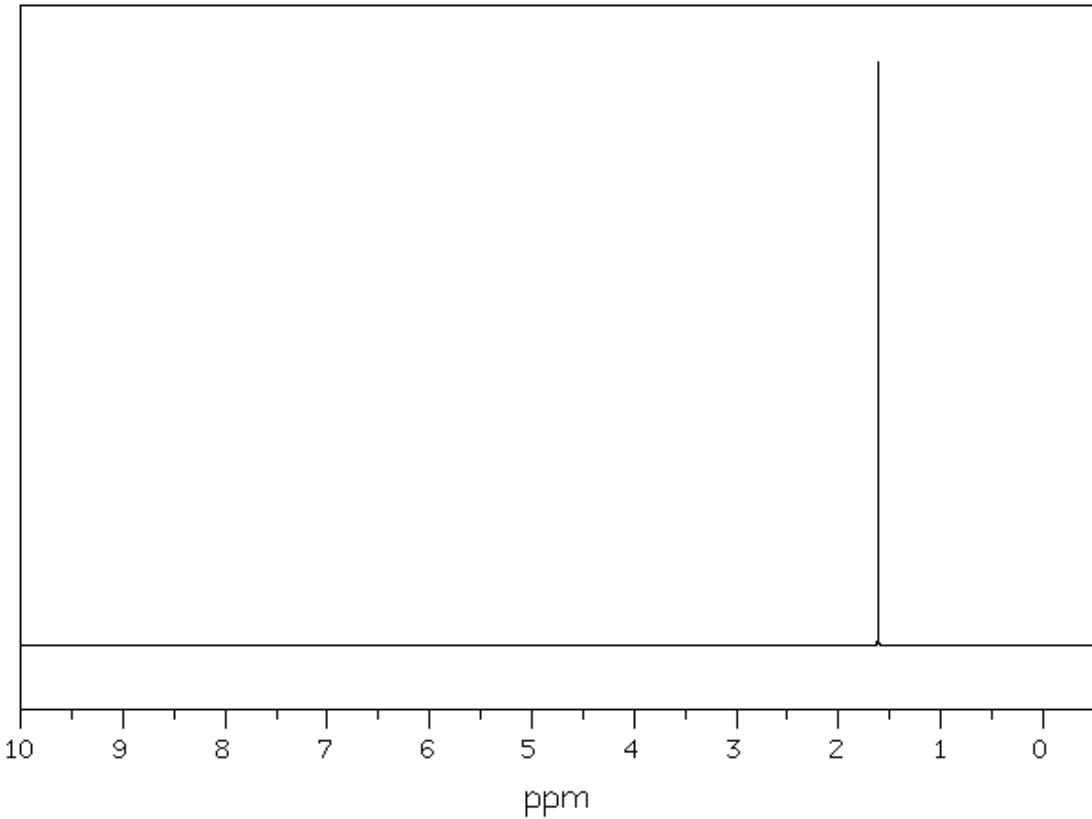
FIGURAS



ESPECTRO IR DE CLORURO DE TERBUTILO



ESPECTRO ¹HRMN DEL CLORURO DE TERBUTILO



Assign	ppm
A	1.55