

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



GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS
LABORATORIOS DE QUÍMICA ORGÁNICA

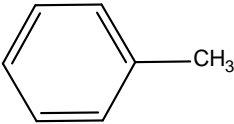
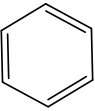
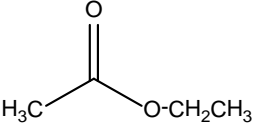
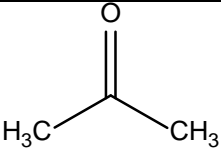
JACQUELINE PEZOA O.
RAÚL MOSCOSO C.

Se agradece al Profesor Sergio Muñoz por las fotografías, al CEPEDEQ por los espectros ^1H -RMN y a SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp>, base de datos de donde se obtuvieron la mayoría de los espectros IR.

CONTENIDOS

Tabla de los disolventes más usados en orden de polaridad	3
Principales grupos funcionales en orden de prioridad	4
Agentes desecantes de uso común en soluciones orgánicas	5
Metodología	6
Evaluaciones	6
Normas de Laboratorio	8
Preparación de Informes y Cuadernos de Laboratorio	9
Material de vidrio	18
Montajes de Aparatos Experimentales	20
Informe de laboratorio	25
TRABAJO PRÁCTICO Nº1_ Normas de seguridad	26
TRABAJO PRÁCTICO Nº2_ Purificación de sólidos - Cromatografía en placa fina	32
TRABAJO PRÁCTICO Nº3_ Muestra problema	51
TRABAJO PRÁCTICO Nº4_ Extracción de cafeína de hojas de té	52
TRABAJO PRÁCTICO Nº5_ S _N 1: Síntesis de cloruro de t-butilo	58
TRABAJO PRÁCTICO Nº6_ S _N 2: Síntesis de 1-bromobutano	64
TRABAJO PRÁCTICO Nº7_ S _E Ar: Nitración de ácido benzoico	70
TRABAJO PRÁCTICO Nº8_ COMPUESTOS CARBOXÍLICOS: Síntesis de acetato de isoamilo	76
TRABAJO PRÁCTICO Nº9A_ COMPUESTOS NITROGENADOS: Formación de amidas	81
TRABAJO PRÁCTICO Nº9B_ COMPUESTOS NITROGENADOS: Sustitución electrofílica aromática (S _E Ar)	86
TRABAJO PRÁCTICO Nº9C_ COMPUESTOS NITROGENADOS: Hidrólisis de amidas aromáticas	92
TRABAJO PRÁCTICO Nº10_ COLORANTE: Síntesis del colorante <i>Rojo para</i>	97

Tabla de los disolventes más usados en orden de polaridad

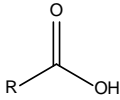
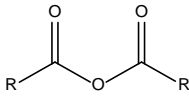
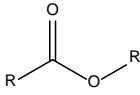
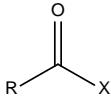
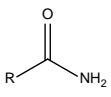


TABLA DE DISOLVENTES MÁS USADOS EN ORDEN DE POLARIDAD			
DISOLVENTES	FÓRMULA SEMI-DESARROLLADA	P Eb. °C	DENSIDAD g/cm ³
Éter de petróleo	Mezcla de hidrocarburos	35-60°	0.640
Hexano	CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	69°	0.659
Tolueno		110°	0.865
Benceno		80°	0.874
Éter	CH ₃ -CH ₂ - O- CH ₂ - CH ₃	35°	0.706
Tetracloruro de carbono	CCl ₄	77°	1.604
Cloroformo	CHCl ₃	61°	1.492
Cloruro de metileno	CH ₂ Cl ₂	40°	1.325
Diclorometano			
Acetato de etilo		77°	0.902
Acetona		56°	0.791
Etanol	CH ₃ CH ₂ -OH	78°	0.785
Metanol	CH ₃ -OH	65°	0.791
Agua	H ₂ O	100°	1.000

POLARIDAD



Principales grupos funcionales en orden de prioridad

Cuando un compuesto tiene uno o más grupos funcionales, su nombre base tendrá la terminación del grupo con mayor prioridad y el otro grupo será un sustituyente.

Grupo Funcional	Fórmula	Sufijo	Cuando el grupo es un sustituyente se nombra como:
Ácidos carboxílicos		-ico.	carboxi-
Anhídridos de ácido		-ico.	
Esteres		-ato de alquilo.	alcoxi-carbonil-
Halogenuros de alquilo		halogenuro de -ilo.	halógeno-alcanoil-
Amidas		-amida.	carbamoil-
Nitrilos	R-CN	-nitrilo.	ciano-
Aldehídos		-al.	formil- / (carbaldehído)
Cetonas		-ona.	oxo-
Alcoholes	R-OH	-ol.	hidroxi-
Mercaptanos	R-SH	-tiol.	mercapto-
Aminas	R-NH ₂	-amina.	amino-
Éteres	R-O-R	éter.	alcoxi-
Sulfuros	R-S-R	sulfuro	alquiltio-
Alquenos	R-CH=CH-R	-eno.	alquenil-
Alquinos	R-C≡C-R	-ino.	alquinil-
Halogenuros	R-X	-	halógeno-
Nitro	R-NO ₂	-	nitro-
Alcanos	R-H	-ano.	alquil-

Para nombrar a los ácidos carboxílicos y a los anhídridos es necesario anteponer la palabra *ácido* y *anhídrido* respectivamente, seguido del nombre de la cadena hidrocarbonada con el sufijo -ico.

Agentes desecantes de uso común en soluciones orgánicas

Agente	Capacidad ⁺	Velocidad	Eficiencia	Aplicabilidad
Cloruro de calcio	Alta, 90%	Lenta	Pobre	Solo para hidrocarburos, o haluros; reacciona con muchos compuestos que contienen oxígeno y nitrógeno; puede contener CaO (básico).
Sulfato de calcio	Baja, 7%	Muy rápida	Muy buena	Generalmente útil; neutra.
Sulfato de Magnesio	Alta, 100%	Rápida	Buena	Excelente para propósitos generales; es una acido de Lewis débil; no debe ser usado para compuestos ácidos <i>muy</i> sensitivos.
Tamiz molecular	Moderada, 20%	Rápida	Buena	Cuando esta recientemente activada, es excelente para remover gran cantidad de agua, pero las soluciones deben ser pre-secadas.
Carbonato de Potasio	Bastante alta.	Bastante rápida	Bastante buena	Básico; reacciona con compuestos ácidos; bueno para compuestos que contienen oxígeno o nitrógeno.
Sulfato de sodio	Alta, 75%	Lenta	Pobre	Suave, generalmente útil, pero menos eficiente que MgSO ₄ .

Estos agentes son para secar soluciones orgánicas, no para secar disolventes. El secado de disolventes, es un tópico completamente distinto.

+El número indica la cantidad de agua, como un porcentaje en su propio peso, que el agente secante puede capturar.

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. El estudiante debe confeccionar un CUADERNO DE LABORATORIO donde trasparará todos los hechos fundamentales del experimento como también los cálculos implicados; el profesor encargado y/o el ayudante alumno podrán pedir el cuaderno para su revisión. 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.

EVALUACIONES

Promedio de Controles teóricos de Laboratorio (PCL)	45%
Promedio de Informes de Laboratorio (PIL)	30%
Promedio de Informes del Académico por trabajo experimental (PIAc)	25%

CÁLCULO DE LA NOTA FINAL:

$$(P1) = (PCL \times 0,45 + PIL \times 0,30 + PIAc \times 0,25) = \text{Nota Final}$$

Si (P1) es 5,0 o superior, el alumno puede optar por la eximición en la Asignatura. Si P1 es inferior a 4,9 el estudiante deberá rendir un EXAMEN teórico – práctico (10% corresponderá a un Control escrito-teórico- y un 30% pertenecerá a un trabajo experimental). La nota final del curso se calculará asignando un 60% al promedio (P1) y un 40% al examen.

[7]

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.**

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(s) ecuación(es), los datos espectroscópicos y la bibliografía correspondiente. La ausencia de estas informaciones tendrá como resultado en una disminución de la calificación.

NORMAS DE LABORATORIO

Es necesario e imprescindible que cada alumno se presente a los trabajos de laboratorio con **DELANTAL**, fósforos, un paño para limpieza, toalla adsorbente (ejemplo: NOVA, ELITE, etc.) 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 el profesor 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 reemplazado 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.

PREPARACIÓN DE INFORMES Y CUADERNOS DE LABORATORIO

Un aspecto importante en el trabajo desarrollado en una ciencia experimental como es la Química Orgánica es la anotación de los resultados obtenidos en el trabajo de Laboratorio. A efectos prácticos, se puede distinguir entre la elaboración de un informe de una experiencia concreta y la de un cuaderno de laboratorio.

Elaboración de un Informe

En un Informe se procede a comunicar los resultados obtenidos en el laboratorio por ejemplo en una práctica de una asignatura experimental.

El informe debe constar de los siguientes apartados:

1. Título del Experimento.

Debe ser claro y descriptivo de la experiencia realizada:

- Síntesis de ...
- Purificación de... por recristalización...

2. Introducción.

Debe ser lo más breve posible (uno o dos párrafos). En ella se explicará el tipo de experimento o reacción que se ha realizado (por ejemplo: reacción de nitración mediante un proceso de sustitución aromática electrofílica sobre benzoato de metilo), su uso en química orgánica (es muy común, es muy raro, se utiliza en la industria, es similar a un proceso que ocurre en los seres vivos, etc.) y otros aspectos generales.

3. Explicación de la reacción (o reacciones).

Cómo tienen lugar las reacciones, si son comunes a otros tipos de sustratos, qué papel cumple cada uno de los reactivos (actúa como oxidante, reductor, nucleófilo, base, etc.) y el tipo de mecanismo de la reacción (S_N1 , sustitución electrofílica aromática, eliminación, etc.). Debe también explicarse el mecanismo de la reacción, con un esquema indicando los movimientos de electrones mediante flechas curvadas y todos los

[10]

intermedios de reacción importantes. Pueden también indicarse los estados de transición claves. En su caso, debe explicarse la regioquímica y la estereoquímica de la reacción y si producen reacciones competitivas, que dieran lugar a la formación de productos secundarios.

4. Desarrollo experimental.

Se debe indicar brevemente como se ha llevado a cabo el experimento.

En primer lugar las cantidades de los productos utilizadas (en g o mg, mL, mmol y equivalentes), con lo cual se analiza los reactivos que se utilizan en exceso y el o los reactivos limitantes que van a condicionar el rendimiento de la reacción.

A continuación se deben indicar las condiciones en las que se realiza la reacción justificando de forma razonada las operaciones que se han realizado

- Disolvente y cantidad del mismo
- Orden y forma en que se adicionan los reactivos
- Temperatura
- Tipo de agitación: magnética o manual
- Montaje y material utilizado: reflujo con o sin torre de cloruro cálcico, destilación simple, tipo de filtración etc.
- Tiempo de reacción
- Tratamiento al que se somete al crudo de reacción
- Aislamiento y purificación de los productos obtenidos

Es útil iniciar este apartado con una tabla en la que se representen todos los reactivos y productos, sus características más relevantes (fórmula, masa molecular, densidad si son líquidos, y cantidad utilizada (mg, mmol)):

Compuesto	Peso Molecular (PM)	Densidad	Cantidad (g, mg, mL)	Nº mol

Es importante mencionar cualquier dato de interés que se observe en el transcurso de la reacción

- cambios de color
- dificultad de disolución de algunos reactivos
- aparición de precipitados
- desprendimiento de calor
- generación de gases
- procedimiento por el que se realiza el seguimiento de la reacción: tiempo, aspecto, cromatografía de capa fina etc.

Finalmente, dentro de este apartado, se debe indicar también la cantidad de producto o productos obtenidos (peso, nº de moles y rendimiento), grado de pureza, aspecto físico (estado físico: líquido, sólido amorfo, sólido cristalino; color; olor; etc.) y sus características físicas y espectroscópicas (punto de fusión, datos de IR y RMN) si se disponen de ellas, asignando las señales de ^1H -RMN y las bandas de IR más importantes.

Una forma habitual de presentar los datos espectroscópicos es en forma de listado o tabla, o bien sobre el dibujo de la molécula. Conviene pegar o adjuntar copias de los espectros obtenidos.

5. Observaciones y conclusiones.

Se debe indicar si la reacción ha tenido lugar según lo previsto, si el producto ha podido obtenerse puro y si los datos espectroscópicos y de otro tipo son los esperados. En caso de que algo haya ido mal, razonar por qué.

Si se han realizado un proceso por etapas se dará el rendimiento de cada una de las reacciones calculando también el rendimiento global.

Explicar si ha habido alguna incidencia destacable.

Exponer las principales conclusiones del experimento: qué se ha logrado con él y qué se ha aprendido. Puede también relacionarse con otros conceptos o reacciones estudiadas en la asignatura.

6. Bibliografía.

Confección de un Cuaderno de Laboratorio

Uno de los aspectos más importantes del trabajo en el Laboratorio es el de la confección de un cuaderno en donde queden recogidos de forma clara y reproducible los experimentos que se han realizado con la inclusión, entre otros de los siguientes apartados

- Descripción de la síntesis de un compuesto
- Procedimientos y técnicas empleadas
- Reactivos usados
- Productos obtenidos
- Rendimiento de las reacciones
- Métodos de purificación
- Constantes físicas
- Incidencias y observaciones
- Precauciones

El cuaderno de laboratorio debe concebirse como un diario en el que se recojan todos y cada uno de los experimentos realizados con las incidencias de todo tipo que se han producido. Hay que tener en cuenta que en muchas ocasiones hay que repetir una experiencia en varias ocasiones como cuando se usa una sustancia como materia prima y hay que prepararla con asiduidad o bien proceder a la modificación parcial de un procedimiento. Por ejemplo para la mejora de rendimientos.

Las líneas generales para la confección de un cuaderno serían las siguientes:

1. Se debe evitar el manejar hojas sueltas, aunque sea para graparlas con posterioridad. Es mucho más seguro usar un cuaderno con las hojas unidas permanentemente y con las páginas numeradas.
2. Escribir lo que realmente se ha hecho en el experimento y no lo que se supone que se debería haber hecho. Si queremos que un experimento que se ha realizado con éxito, sea reproducible, es esencial ser fiel a la realidad. Si por el contrario, el resultado de nuestra experiencia es negativo, el disponer de una información veraz y pormenorizada, será la única forma de corregir los errores.
3. Resulta conveniente escribir en hojas consecutivas (sin saltos) e introducir la fecha en los que se ha realizado el experimento

4. Al desarrollar los procedimientos, procurar usar un estilo conciso y claro, preferentemente formas impersonales. Resulta más adecuado emplear expresiones como
 - a. Se disuelve el producto A... en lugar de disolví el producto A...
 - b. Se procede a separar la mezcla... en lugar de para separar la mezcla realicé tal o cual procedimiento..
 - c. El rendimiento de la reacción es en lugar de me salió un rendimiento de...
5. El cuaderno de laboratorio es un instrumento de trabajo y por tanto de uso constante. Si hay que introducir notas adicionales u observaciones, hacer correcciones etc. no debe ser problema.

A efectos prácticos los experimentos de laboratorio se pueden clasificar en dos grandes grupos los cuales requieren un tratamiento diferente

- a. Técnicas Experimentales
- b. Síntesis de un producto

Técnicas Experimentales

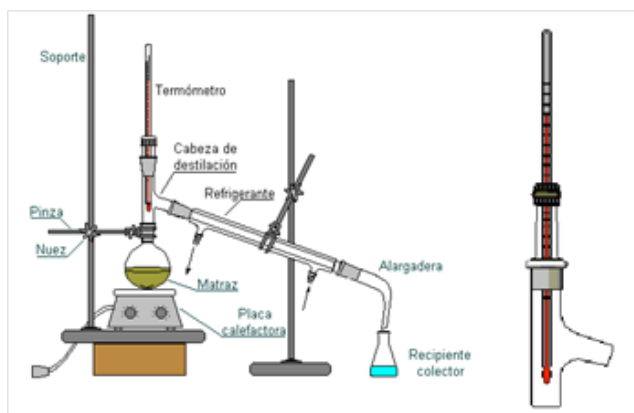
21/06/11

7

Separación de una mezcla de líquidos por destilación simple

La destilación simple es un método para la separación y purificación de líquidos. Se nos da una mezcla de líquidos para separarla por destilación.

Previamente a la destilación se seca la mezcla añadiendo sulfato sódico anhidro. Se agita unos minutos y se elimina el desecante por filtración por gravedad.



Se transvasa el líquido a un matraz de fondo redondo y se monta el sistema de destilación simple sin olvidar añadir plato poroso (vol aprox. 105ml).

Comienza la ebullición y se recogen dos fracciones

	Temp. Ebullición	vol
1ª fracción	63º-69º	33 ml
2ª fracción	80º-83º	64 ml

Cuando se observa un salto brusco en la temperatura de los vapores se deja de recoger destilado

Observaciones: Queda un pequeño volumen de líquido sin destilar de coloración más oscura que una vez frío se elimina en el recipiente de disolventes no clorados

**Es una
obviedad**

**No se dan otros
datos. Los dos
líquidos quedan
sin identificar**

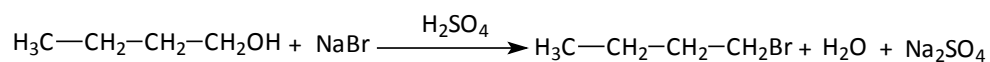
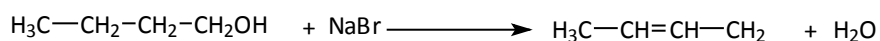
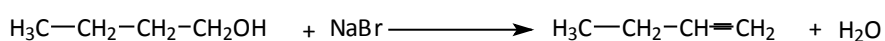
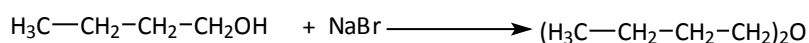
a. Síntesis de un producto

La síntesis de un compuesto es la preparación de una sustancia con el mayor grado de pureza posible. A la hora de describir en el cuaderno de laboratorio la síntesis de un producto se deben de incluir los siguientes apartados

1. Título del experimento. Por ejemplo: "Síntesis del 1-bromobutano".
2. Esquema con la reacción que se realiza, anotando fórmula molecular y masa molecular.
3. Esquema con las reacciones secundarias que se dan, si es que éstas se producen y se conocen.
4. Reactivos y catalizadores empleados incluyendo
 - a. Fórmula molecular.
 - b. Masa molecular.
 - c. Propiedades físicas de los reactivos: Punto de fusión, densidad, riqueza.
 - d. Cantidad empleada expresada en gramos y moles y en, su caso, en mililitros.
5. Condiciones en las que se realiza la reacción:
 - a. Disolvente y cantidad del mismo.
 - b. Forma en que se produce la adición de los reactivos:
 - i. Mezclar todo al principio.
 - ii. Adición gota a gota si es líquido.
 - iii. En pequeñas porciones si el reactivo es sólido.
 - iv. En frío, en caliente.
 - c. Temperatura a la que se produce la reacción (especificarlo, si es en frío, a temperatura ambiente, en caliente, a la temperatura de ebullición del disolvente).
 - d. Tiempo que tarda la reacción.
 - e. Necesidad de llevar a cabo la reacción en atmósfera inerte.
 - f. Equipos y montajes usados: de usos generales o modificados.
6. Forma de seguir el desarrollo de la reacción: tiempo, cambio de color, cromatografía, técnicas espectroscópicas.
7. Métodos de aislamiento y purificación del producto o productos obtenidos.
8. Cantidad de producto final y cálculo del rendimiento en %.
9. Propiedades físicas de los productos puros.
 - a. Punto de fusión o ebullición.
 - b. Poder rotatorio si es una molécula quiral.
 - c. Datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de infra-rojo, resonancia magnética nuclear de carbono y protones, ultra-violeta.
10. Estabilidad observada del producto y condiciones de almacenamiento.

Algunos de los datos que se recogen en el cuaderno pueden darse en forma de tabla.

25/06/11

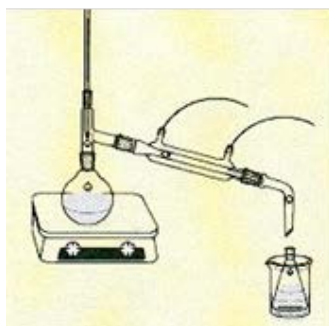
Síntesis del 1-bromobutano**Esquema:****Reacciones secundarias:****Reactivos:**

Nombre	Fórm.	PM	Densidad	Cant.	Moles
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	0,80	17 mL	0,18
Ácido sulfúrico (96%)	H ₂ SO ₄	98	1,8	20 mL	0,35
Bromuro de sodio	NaBr	102,9	----	24 g	0,23
1-bromobutano	C ₄ H ₉ Br	137	1,27		

Disolvente: agua (25 mL)**Procedimiento:**

- Se colocan 24 gr de NaBr en 25 mL de agua junto a 17 mL de 1-butanol en un matraz de fondo redondo de 250 mL y se introduce el matraz en un baño de agua-hielo de manera que la temperatura no supere los 10 °C.

- Se añaden muy lentamente 20 mL de ácido sulfúrico concentrado agitando con mucha precaución.
- El matraz se acopla a un sistema de reflujo y se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente durante 30 minutos.
- Una vez frío, se procede a separar el producto final por destilación mediante un montaje de destilación simple recogiendo el destilado en un colector sobre un baño de hielo hasta que el destilado que se obtiene no presente turbidez.
Temperatura de ebullición: 100 -103 °C.



- El destilado se transvasa a un embudo de decantación y se lava sucesivamente con:
 1. 25 ml de agua.
 2. 15 ml de ácido sulfúrico concentrado.
 3. 15 ml de disolución de hidróxido sódico al 10%.
- El producto se seca sobre sulfato de sodio anhidro.
- Se elimina el desecante por filtración, obteniéndose 16.2 g.

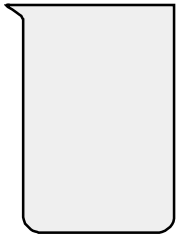
Cálculo del rendimiento:

Rendimiento teórico

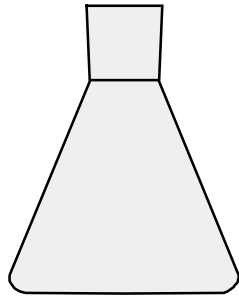
$$0.18 \text{ moles} \times 137.03 = 25.4 \text{ g}$$

$$\text{Rendimiento obtenido } 16.2 \text{ g} / 25.44 \times 100 = 63.7\%$$

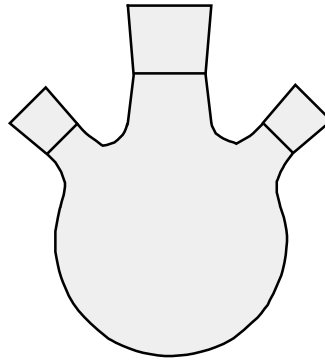
MATERIAL DE VIDRIO



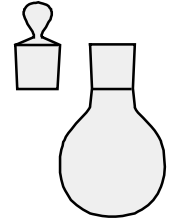
Vaso precipitado



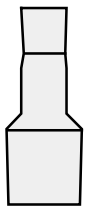
Matraz Erlenmeyer



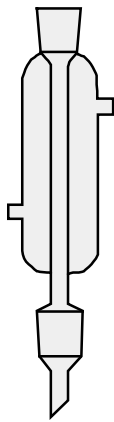
Balón esmerilado con 3 bocas



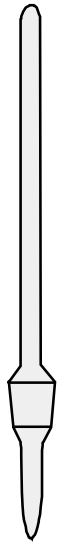
Balón esmerilado con tapa sólida



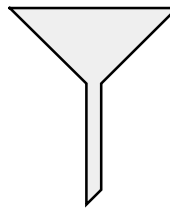
Adaptador esmerilado



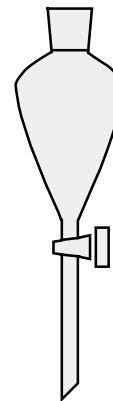
Refrigerante



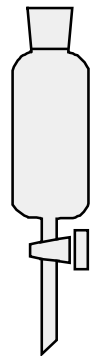
Termómetro



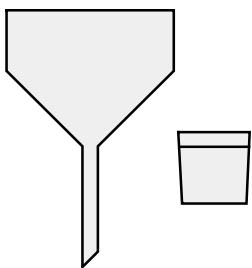
Embudo Corriente



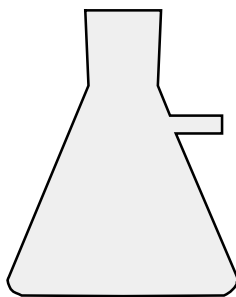
Embudo de decantación



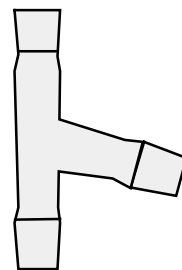
Embudo de adición



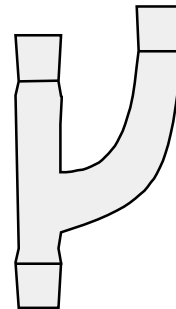
Embudo Büchner con cono de goma



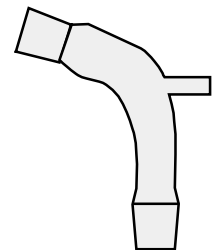
Matraz Kitasato



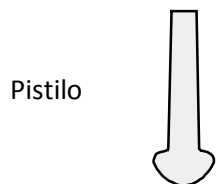
Cabeza de destilación



Cabeza tipo Claisen



Codo de destilación



Pistilo



Mortero

[19]

A continuación se presenta el material de trabajo que usted utilizará en Laboratorio I de Química Orgánica para los trabajos prácticos designados:



MONTAJES DE APARATOS EXPERIMENTALES

Figura 1. Esquema de Destilación Simple

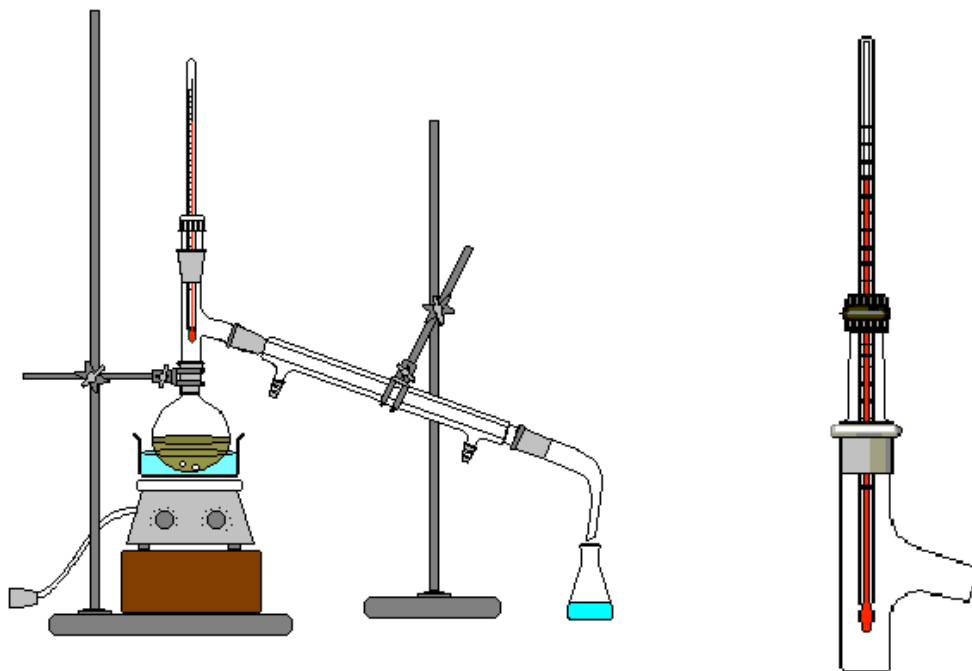


Figura 2. Esquema para una recristalización

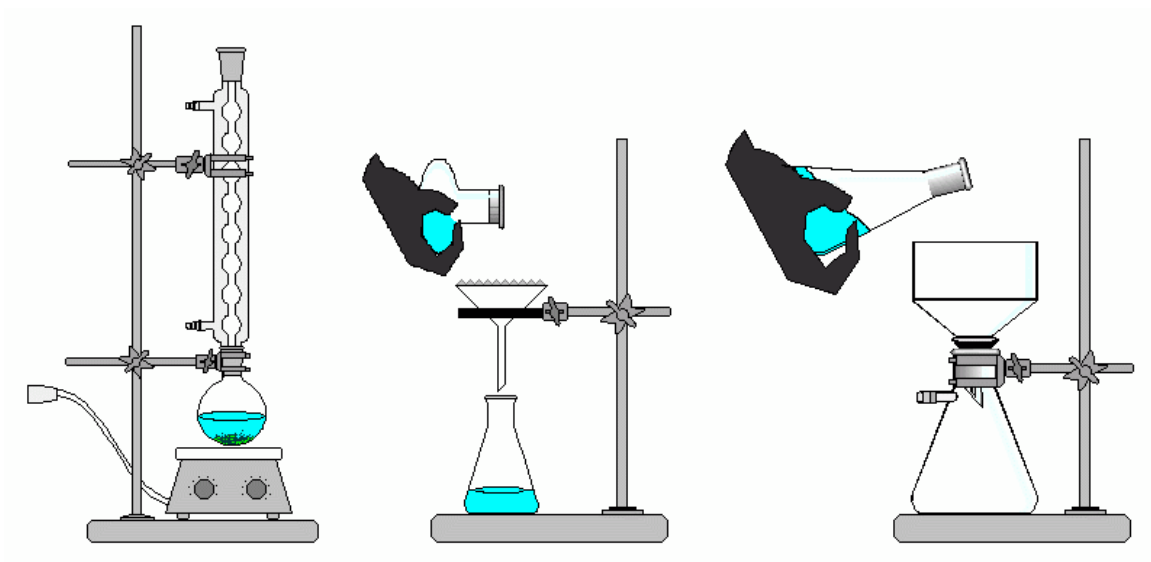
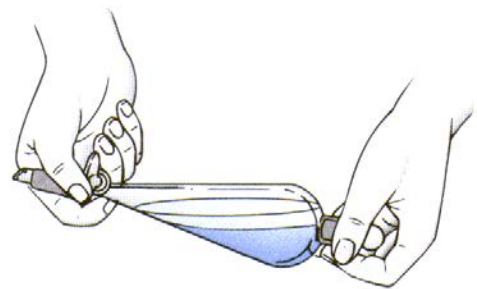
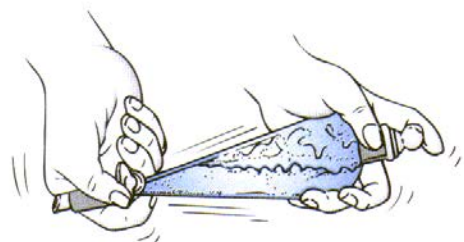


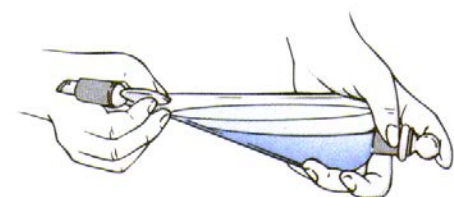
Figura 3. Esquema para extracción



(a)



(b)



(c)

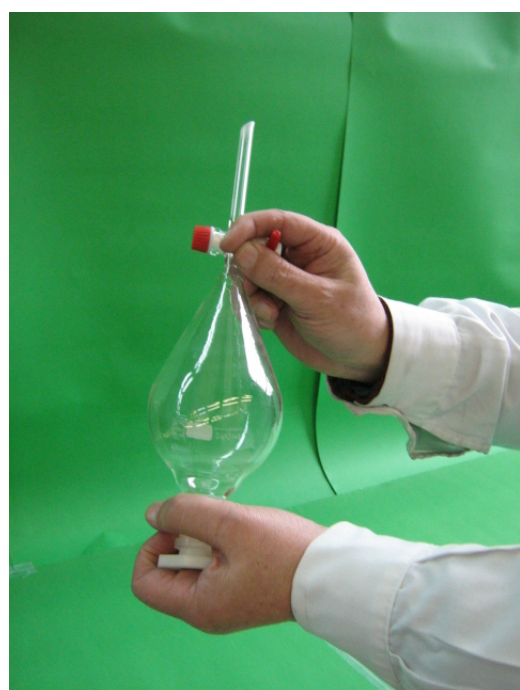
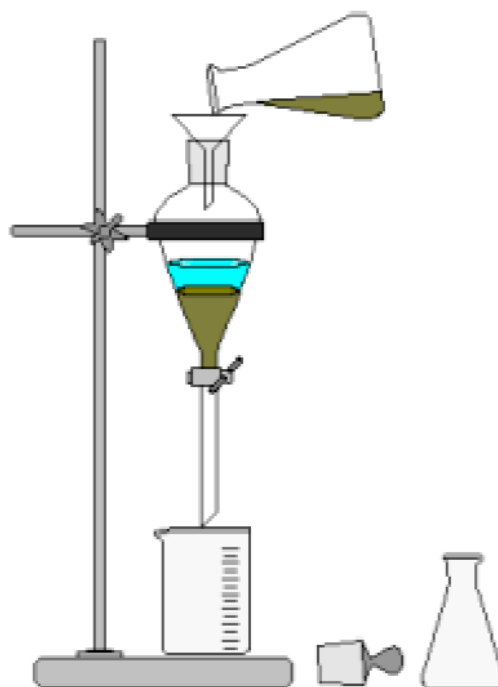


Figura 4. Refractómetro

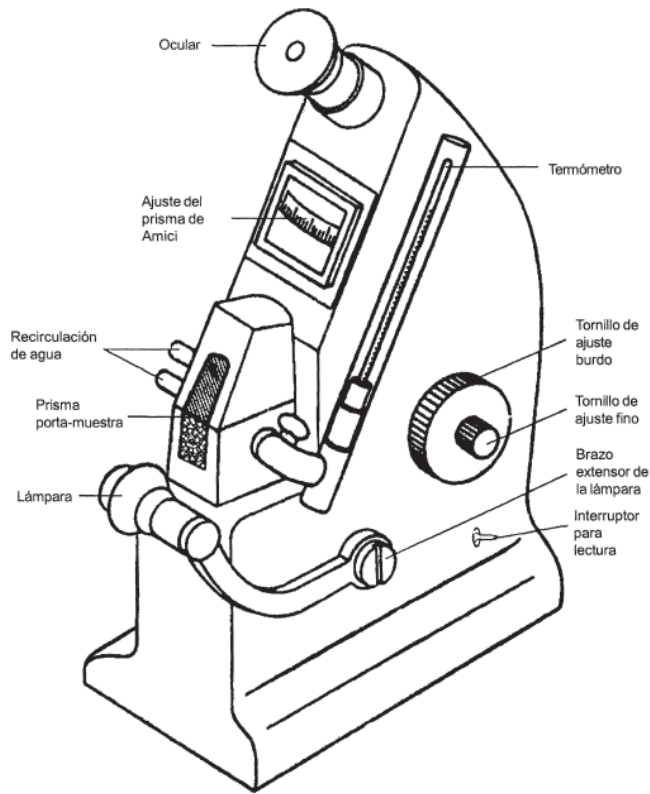
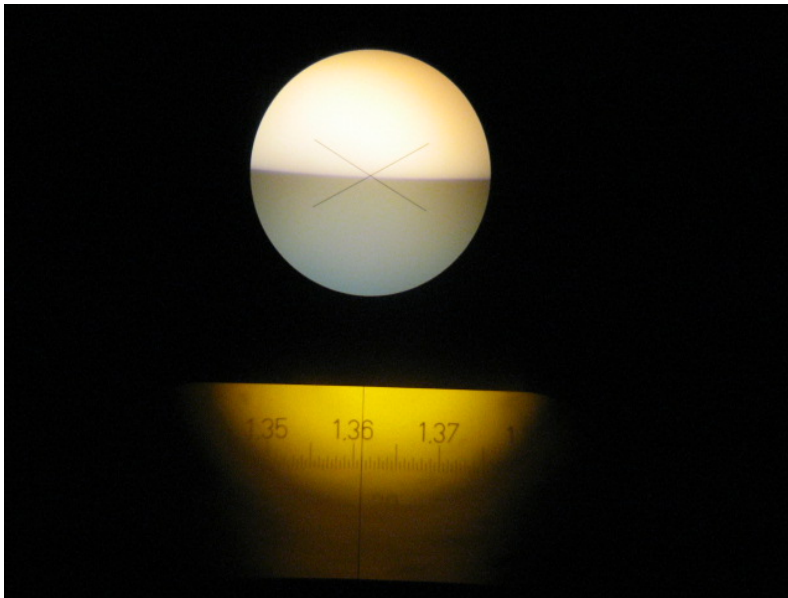
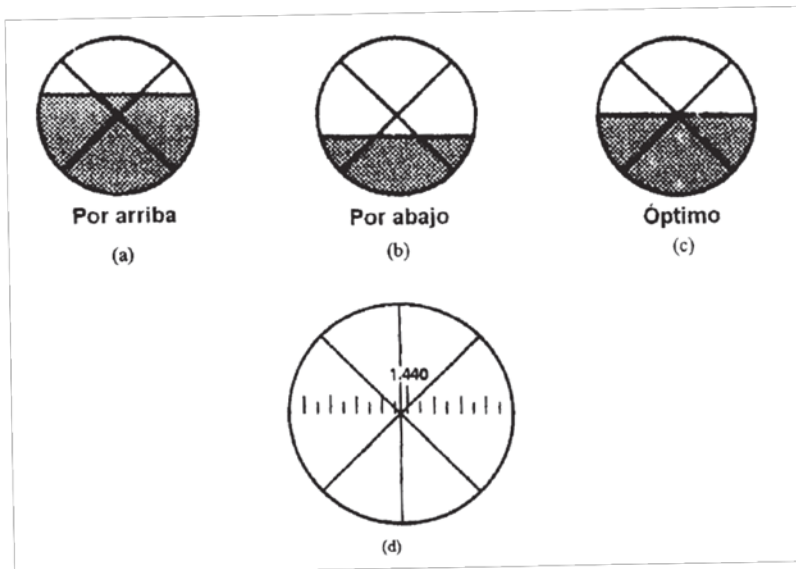


Figura 5. Lecturas en el refractómetro (a) Ajuste por arriba, (b) ajuste por abajo, (c) ajuste ideal y (d) lectura del valor del índice de refracción



Corrección de temperatura:

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

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

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

UNIVERSIDAD DE CHILE

Fecha: ___/___/___.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
LABORATORIO I QUÍMICA ORGÁNICA.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISCOQUÍMICA

INFORME DE LABORATORIO N°.....

NOMBRE: _____

CARRERA: _____

GRUPO DE TRABAJO: _____

CAJONERA N°: _____

TEMA DEL INFORME: _____

PREPARACIÓN DE: _____

ECUACIÓN: _____

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

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS:

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

¹ H – RMN:	Desplazamiento Químico (ppm)	Multiplicidad	Tipo de Protón	Integración

BIBLIOGRAFÍA: _____

Observaciones (si fuese necesario): _____

FIRMA DEL ALUMNO(A)_____
FIRMA CORRECTOR_____
NOTA

TRABAJO PRÁCTICO

1

NORMAS DE SEGURIDAD

OBJETIVOS:

- a. Conocer y aplicar el reglamento básico de trabajo de laboratorio de Química Orgánica. Reconocer que su acatamiento hará más seguro su trabajo en todo laboratorio de química.
- b. Distinguir las principales causas de incendios y explosiones.
- c. Examinar el anexo de primeros auxilios.

INTRODUCCIÓN:

Debido a los peligros que implica la manipulación de sustancias nocivas al ser humano, el profesional relacionado con el laboratorio químico debe comportarse respetuoso de los riesgos inherentes a su actividad y ejercer las mayores precauciones. Es importante que conozca el daño que estas sustancias, mal tratadas o mal desechadas, pueden ocasionar al ecosistema y a sus semejantes.

Por lo anterior, se considera que es indispensable que todo profesional relacionado con la química conozca e interprete el reglamento básico al que debe ajustarse su comportamiento. El respeto de dicho reglamento lo ayudará a preservar su salud e integridad física, lo sensibilizará sobre el hecho de que su labor conlleva un riesgo para sus semejantes y su medio ambiente, y le permitirá desarrollar el sentido crítico necesario para enfrentar aquellas situaciones imprevistas para las que este reglamento no es suficiente.

Se sugiere que este reglamento se lea y analice cuidadosamente antes de iniciar cualquier actividad en el laboratorio de Química Orgánica.

1. Reglamento Básico

A continuación se presenta **una serie de reglas básicas indispensables** que deben seguirse en el laboratorio de Química Orgánica:

- Conocer las propiedades físicas, químicas y toxicológicas de las sustancias que se van a utilizar.
- Nunca trabajar solo en el laboratorio.
- Usar siempre delantal.
- Usar lentes protectores y guantes cuando sea necesario.
- Manipular el equipo caliente con guante de asbesto o pinzas, para evitar quemaduras.
- Mantener libre de objetos innecesarios la zona de trabajo.
- Nunca perder de vista los reactivos y el sistema con que se esté trabajando.
- **No comer, fumar o jugar dentro del laboratorio.**
- Utilizar todo el material de laboratorio limpio y seco.
- **Nunca pipetear los reactivos líquidos con la boca.**
- Nunca devolver al envase original los remanentes de reactivos no utilizados.
- Lavarse bien las manos al final de cada sesión de laboratorio.
- **Nunca probar el sabor u olor de ningún producto**, a menos que sea estrictamente necesario y seguro.
- Para oler una sustancia, ésta no debe ponerse directamente debajo de la nariz; por el contrario, se mueve la mano sobre ella para percibir su aroma sin peligro.
- **Los productos químicos nunca se tocan directamente con las manos**, especialmente aquellos que, además de su toxicidad, pueden producir quemaduras graves. **Todo manejo se debe realizar mediante espátulas.**
- Todo compuesto volátil o que despenda humos o vapores tóxicos deberá manejarse en las campanas o permanecer en un lugar ventilado.
- Si se derrama ácido sobre el mesón, se debe limpiar inmediatamente y lavar la superficie con agua varias veces.
- No debe mirarse dentro de un tubo de ensayo o matraz que contenga una reacción o sustancia que se esté calentando.
- Las soluciones concentradas de bases o ácidos deben neutralizarse antes de ser desechadas por el desagüe.

- Para preparar una solución diluida de ácido se debe añadir, lentamente, con agitación y con enfriamiento externo, el ácido al agua, nunca el agua sobre el ácido ya que la reacción es muy exotérmica y puede proyectarse violentamente.
- Antes de poner a calentar líquidos, estos deben estar bien mezclados (si son miscibles; en caso contrario, al hervir el de menor punto de ebullición puede proyectarse o explotar).
- En una destilación no se deben obstruir los condensadores ni los tubos de evacuación.

2. Incendios

Las razones más comunes de incendios son:

- Hacer hervir un disolvente volátil o inflamable con un mechero y sin un condensador.
- Mantenerlo cerca de alguna fuente de calor o chispa.
- Mezclar sustancias que al reaccionar generan vapores o gases inflamables.
- No respetar las condiciones de almacenamientos de reactivos inestables, volátiles o que pueden reaccionar violentamente con: temperatura, agua, ácidos, bases, agentes oxidantes, reductores o compuestos de elementos pesados.

Las precauciones que se deben tomar son las siguientes:

- Conocer bien la toxicidad de cada reactivo y las precauciones necesarias al usarlo.
- Ser muy cuidadoso al utilizar disolventes inflamables y volátiles.
- Conocer la temperatura de ignición espontánea de las sustancias.

3. Explosiones

Las explosiones pueden ocurrir en las siguientes situaciones:

- Una reacción exotérmica no controlable (que provoca explosión y fuego).
- Una explosión de residuos de peróxidos al concentrar soluciones etéreas a sequedad.
- Una explosión por calentamiento, secado, destilación o golpe de compuestos inestables.
- Mezclar sustancias incompatibles que generan vapores o gases inflamables o explosivos.
- Para evitar explosiones, una regla esencial es conocer las condiciones de almacenamiento y uso de cada sustancia.

4. Minimización del contacto con la piel

Deben usarse guantes cuando se manejan sustancias químicas peligrosas, objetos cortopunzantes, materiales muy fríos o muy calientes, sustancias químicas tóxicas o sustancias de toxicidad desconocida. Los siguientes lineamientos se aplican para la selección y uso de guantes de protección:

- a) Use guantes de un material que se sepa es resistente a la permeación de las sustancias que se usan. El uso de un tipo incorrecto de guantes puede ser más peligroso que el no usar guantes, dado que se puede infiltrar la sustancia química en el guante y puede tenerse un contacto prolongado con la mano.
- b) Revisar los guantes para buscar pequeños hoyos o ranuras antes de usarlos.
- c) Lavar los guantes apropiadamente antes de quitárselos (Nota: algunos guantes son permeables al agua).
- d) Para prevenir la difusión accidental de sustancias peligrosas, quitarse los guantes antes de manipular objetos como manillas, teléfonos móviles, lápices, etc.
- e) Cambie los guantes periódicamente, dependiendo de la frecuencia con que se usen y de su permeación, degradación, y tipo de sustancias manejadas.

Ropa y Trajes de Protección

El cabello largo desatado, la ropa suelta o rasgada, y la joyería se pueden mojar con las sustancias químicas o quedar atrapadas en equipos o maquinarias en movimiento. La ropa o el cabello pueden quemarse. No se deben usar sandalias o zapatos descubiertos en un laboratorio donde se usen sustancias químicas peligrosas.

Se debe usar delantal de algodón, ya que muchas telas sintéticas son inflamables y se pueden adherir a la piel, aumentando la severidad de una quemadura. Esto es importante sobre todo si la ropa deja la piel expuesta. Tampoco es bueno el delantal farmacéutico, que llega solo hasta la cintura y no resguarda las piernas.

5. Primeros Auxilios

- En caso de incendio, aléjese rápidamente y permita que personal adecuado lo apague con el extinguidor que debe haber en el laboratorio. Si esto ya no es posible, salga rápidamente del laboratorio. Si el fuego afecta ya algún compañero, trate de quitarle las prendas que se están consumiendo y retírelo de la zona del siniestro.
- En caso de explosión, salga inmediatamente del laboratorio y, si le es posible, ayude a sus compañeros afectados. Avise al resto del personal del laboratorio para que presten auxilio.
- Si se salpica la piel con ácidos, lávese inmediatamente con agua abundante y aplíquese una disolución de bicarbonato de sodio.
- Si una sustancia lo salpica sobre los ojos, enjuáguese inmediatamente con el lavaojos o bien con abundante agua y después con una solución de bórax. Si las molestias persisten, consulte al médico.
- Cuando se ingiere un ácido fuerte, se puede neutralizar con un antiácido comercial (Maalox).
- Cuando se ingiere una base se neutraliza con un jugo de naranja o de uva, o con vinagre.
- Cuando se haya ingerido una sustancia venenosa o tóxica y sea necesario provocar vómito, utilice un emético.

Emético: es una mezcla de sustancias que sirven para producir el vómito y liberar al estómago del veneno. Algunos eméticos son:

- Agua con mostaza: se agrega una cucharadita de té de mostaza a un vaso de agua caliente. Se administra una cuarta parte del contenido.
- Agua salada: se disuelve dos cucharaditas de sal en agua caliente y se toma la dilución a intervalos de un minuto hasta suministrar más o menos cuatro vasos.
- Agua con jabón: se agita un pedazo de jabón en agua caliente.

Nota: los eméticos no deben administrarse nunca cuando el paciente esté:

- a. Inconsciente o con convulsiones
- b. Incapacitado para tragar
- c. Lastimado por haber tragado un veneno corrosivo

Antídoto: es una sustancia que se suministra para hacer inofensivo un veneno o para retardar su acción.

- Antídoto universal: esta mezcla se prepara con dos partes de carbón activado, una de óxido de magnesio y una de ácido tánico. Se homogeniza totalmente y se guarda en seco. Para administrar se disuelven 15 gr en medio vaso de agua caliente. Si es necesario, se practica un lavado estomacal.
- Cuando la piel haya estado en contacto con una sustancia venenosa o haya sufrido alguna quemadura, después de lavar la zona afectada aplique un emoliente.

Emoliente: sirve para quitar el dolor de los tejidos y membranas inflamadas, por ejemplo, la clara de huevo, la leche y el agua de cebada. Se administra después de eliminar el veneno.

BIBLIOGRAFÍA:

1. E R Plunkett.1978. Manual de toxicología industrial. Enciclopedia de la Química Industrial. España, Urmo.
2. F C Lu. 1991. Basic Toxicology. 2ª Edición. USA, Taylor and Francia.
3. S. Budavari (ed). 1996. The Merck Index.12ª Edición. Rahway, New Jersey.
4. M A García Sánchez. 2002. Manual de Prácticas de Química Orgánica. 1ª Edición. Universidad Autónoma Metropolitana. México.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

2

PURIFICACIÓN DE SÓLIDOS CROMATOGRAFÍA EN PLACA FINA

OBJETIVOS:

- a. Realizar pruebas de solubilidad a un compuesto sólido para seleccionar el disolvente ideal en el cual se puede efectuar una recristalización.
- b. Purificar un compuesto orgánico sólido mediante el método de recristalización.
- c. Identificar un compuesto aplicando los principios de la cromatografía en capa fina.

INTRODUCCIÓN:

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 disolvente o mezcla de disolventes a diferentes temperaturas.

2. Factores que afectan la solubilidad:

- a) La solubilidad de un soluto en un disolvente particular varía con la temperatura. La mayoría de los compuestos orgánicos son más solubles en caliente en un determinado disolvente que en el mismo disolvente en frío.
- b) Otro factor que modifica la solubilidad de un soluto en un disolvente 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 disolvente adecuado.
- b) Disolución del sólido impuro en el disolvente 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.

⇒ Se verá en detalle cada uno de los pasos mencionados:

3. a. Selección del disolvente adecuado.

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

1. Un coeficiente de temperatura elevado para la sustancia que se va a purificar, esto es, debe disolver una gran cantidad de la misma a su temperatura de ebullición y sólo una pequeña cantidad a la temperatura ambiente o ligeramente por debajo de ella.
2. Un coeficiente de temperatura bajo para las impurezas.
3. Al enfriarse debe suministrar rápidamente cristales bien formados del compuesto que se purifica, de los cuales debe ser fácilmente separable.
4. No debe reaccionar con el soluto.
5. Su utilización no debe ser peligrosa (inflamable).
6. Debe ser barato.

Cuando 2 o más disolventes resulten igualmente indicados para una recristalización, se debe elegir el de más fácil recuperación, menor inflamabilidad, menor toxicidad y menor costo.

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

El sólido debe disolverse, en caliente, en la mínima cantidad del disolvente, 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.

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

Generalmente, estos contaminantes solubles se pueden eliminar agregando carbón activado, por la adsorción selectiva de las impurezas sobre la superficie del carbón. Este u otro tipo de adsorbente se agrega, previo al paso de filtración, en pequeñas cantidades (no más de un 2%), ya que en este proceso también puede adsorber algo del compuesto que se intenta purificar. El adsorbente se debe agregar sobre la solución tibia, ya que si se hace sobre la solución a ebullición, es muy probable que se produzcan peligrosas proyecciones del disolvente, que a menudo es inflamable. Luego se calienta a reflujo algunos minutos y 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 con plegado múltiple 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.

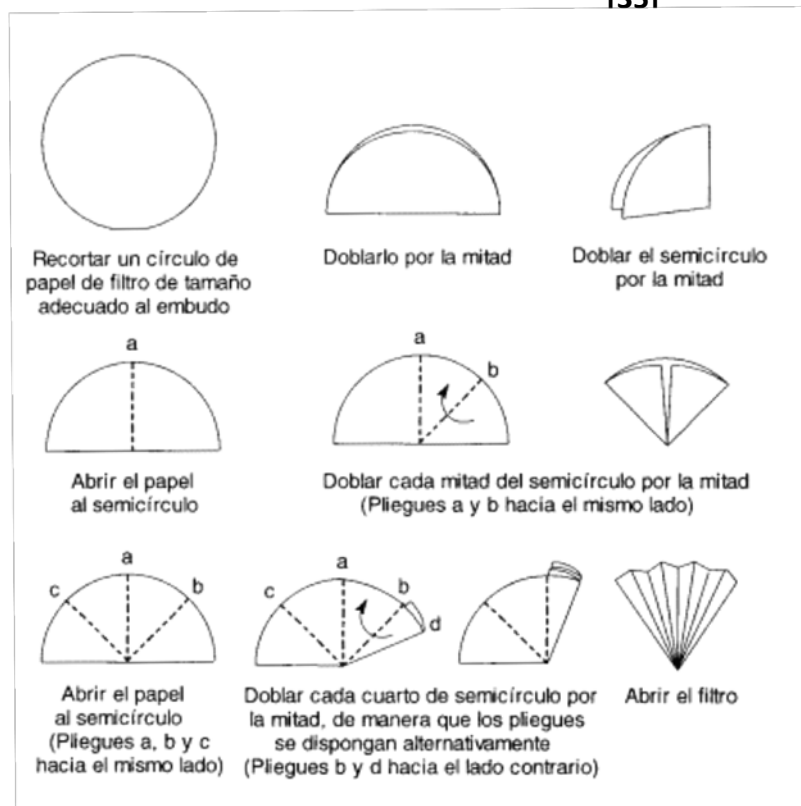


Figura 1. Esquema para la preparación de un filtro de pliegues.

Una vez efectuada la filtración en caliente, se deja enfriar la solución para que cristalice el sólido que se está purificando. Este enfriamiento se debe hacer 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 recristalización:

1. Agregar un cristal del compuesto puro (siembra). Si no se dispone de cristales puros, se pueden lograr por evaporación de una alícuota de disolvente.
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 disolvente.
4. Si se ha enfriado rápidamente la solución, es necesario volver a calentarla y nuevamente dejar enfriar lentamente para permitir el crecimiento cristalino.

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.

Para esto, el papel filtro debe ser pegado al embudo utilizando una pequeña alícuota del disolvente puro para posteriormente aplicar vacío. Una vez hecho esto, se vierten la solución con los cristales, cuidando de que el vacío esté cerrado, para posteriormente aumentarlo gradualmente hasta que haya escurrido toda la solución. Frecuentemente, parte de los cristales permanece en el recipiente, siendo conveniente agregar una pequeña cantidad del disolvente puro, lo más frío posible para evitar que se disuelvan los cristales ya formados. Este arrastre de sólido no se debe hacer con aguas madres, pues los cristales pueden impregnarse con impurezas solubles que se encuentran en esta solución. 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 disolvente 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 disolvente, 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 disolvente muy frío, y con la ayuda de una bagueta, se agita cuidadosamente el contenido del embudo para que el disolvente impregne toda la masa cristalina, 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 comienza a fundir 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 utilizando una pequeña cantidad de la muestra colocada dentro de un capilar de vidrio. 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).

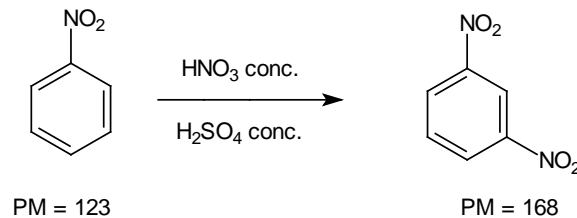


Figura 2. Equipo para determinación del punto de fusión

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 y no debe confundirse el rendimiento de una recristalización con el rendimiento de una reacción; es por ello que al momento de calcular este rendimiento, es necesario utilizar la relación molar de reactivos y productos y no sus masas. Por ejemplo, dada la reacción:



Si se nitrán 5 gramos de nitrobenzono (masa molar = 123 g/mol) y se obtienen 2 gramos de *m*-dinitrobenzono (masa molar = 168 g/mol), ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

Lo primero que debemos saber es la cantidad de moles correspondiente a 123 g. nitrobenzono.

$$\begin{array}{l}
 123 \text{ g} \text{ ————— } 1 \text{ mol} \\
 5 \text{ g} \text{ ————— } X \text{ mol} \qquad X = 0,0407 \text{ mol} = 40,7 \text{ mmol}
 \end{array}$$

Debido a que la relación molar que existe entre reactante y producto es de 1:1, esperaríamos que la cantidad de moles obtenidos en una reacción ideal, donde el rendimiento es del 100%, sea de 0,0407 mol de *m*-dinitrobenzono. Pero la cantidad de obtenida de *m*-dinitrobenzono es de 2 g, por lo que debemos obtener la cantidad de moles correspondientes

$$\begin{array}{l}
 168 \text{ g} \text{ ————— } 1 \text{ mol} \\
 2 \text{ g} \text{ ————— } X \text{ mol} \qquad X = 0,0119 \text{ mol} = 11,9 \text{ mmol}
 \end{array}$$

$\frac{0,0119 \text{ mol}}{0,0407 \text{ mol}}$ Así, el rendimiento corresponderá al cociente entre el rendimiento real y el rendimiento teórico y multiplicado por 100.

$$\text{Rendimiento} = \frac{0,0119}{0,0407} \times 100 = 29,2\%$$

Luego, el rendimiento de la reacción es de un 29,2 %.

5. Recristalización en mezcla de disolventes.

A menudo un compuesto orgánico es muy soluble en un disolvente y es insoluble o muy poco soluble en otro; por lo que es imposible recristalizarlo de la manera ya descrita, vale decir, con un solo disolvente. Aprovechando la diferencia de solubilidad en dos disolventes, en este caso, se usa la recristalización en mezcla de disolventes, 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 disolvente 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 disolvente, 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 disolvente 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 cuál 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 disolventes. Después, se sigue con el proceso normal de recristalización.

Pares de disolventes muy útiles son etanol - H₂O; cloroformo - hexano; etanol absoluto -benceno, etc. Conviene que los disolventes 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).

Equipamiento:

- Sistema de calentamiento a reflujo; sistema de filtración en caliente; sistema de filtración al vacío

Materiales:

Muestra desconocida entregada por su instructor para purificación e identificación.

Compuestos problemas:	2 g
Disolventes:	Cantidad necesaria
Diclorometano	Cantidad necesaria
Etanol	

PROCEDIMIENTO:

A. Elección de un disolvente para una recristalización

Se ensayará la solubilidad de 3 compuestos problemas (COMPUESTO L, COMPUESTO M y COMPUESTO N) en agua, etanol y diclorometano.

Se observará y anotará la solubilidad de cada uno de ellos en cada disolvente, tanto en frío como en caliente, y se elegirá el mejor disolvente para cada compuesto.

Los ensayos de solubilidad se pueden realizar de la siguiente forma: en un tubo de ensayo se agrega con ayuda de una espátula o bagueta una cantidad de sólido que pese **aproximadamente** 0,1 g y que esté finamente pulverizado. Sobre esta se añade disolvente, gota a gota, y agitando continuamente. Después de añadir aproximadamente 1 mL de disolvente, se observa la mezcla con detenimiento.

Si se disuelve todo el sólido en el disolvente en frío, este no sirve para su recristalización. Si no se ha disuelto todo el sólido, la mezcla se calienta suavemente, agitando hasta que hierva el disolvente. Si todo el sólido se disuelve, se puede anotar que es muy soluble en caliente, luego se debe enfriar el tubo de ensayo y observar si el sólido vuelve a cristalizar, si esto ocurre el disolvente es apropiado. Si no se disuelve en caliente, se añade más disolvente en porciones de 0,5 mL hasta que todo el sólido se disuelva a la temperatura de ebullición o hasta que se haya alcanzado un volumen total de 3 mL de disolvente. Si todavía queda sólido sin disolver a la temperatura de ebullición, se puede anotar que el compuesto es poco soluble en ese disolvente y se deberá ensayar otro disolvente para su recristalización. Si todo el sólido se disuelve en menos de 3 mL de disolvente caliente, se anotará que el compuesto es, por lo menos, moderadamente soluble en ese disolvente.

Compuesto	Diclorometano		Etanol		Agua		Disolvente de recristalización
	FRÍO	CALIENTE	FRÍO	CALIENTE	FRÍO	CALIENTE	
L							
M							
N							

B. Recristalización

En un matraz Erlenmeyer 100 mL se pone 2 g del compuesto a purificar y se disuelve en la mínima cantidad del disolvente elegido a ebullición (VER MONTAJE DE APARATOS EXPERIMENTALES).

Aún en ebullición, se añaden 3 mL más de disolvente (NOTA 1) y la solución caliente se filtra en un matraz Erlenmeyer de 100 mL no esmerilado a través de un embudo de vástago corto (NOTA 2; VER MONTAJE DE APARATOS EXPERIMENTALES), que se ha calentado previamente en estufa y se enfría, primero a temperatura ambiente y luego, en una olla con hielo - agua. Al recristalizar nuevamente el compuesto problema se filtra al vacío (VER MONTAJE DE APARATOS EXPERIMENTALES) y se lava con el disolvente muy frío (NOTA3).

Una vez seco el producto, se pesa y se determina su punto de fusión anotándose los resultados y el rendimiento de la recristalización en el cuaderno de Laboratorio.

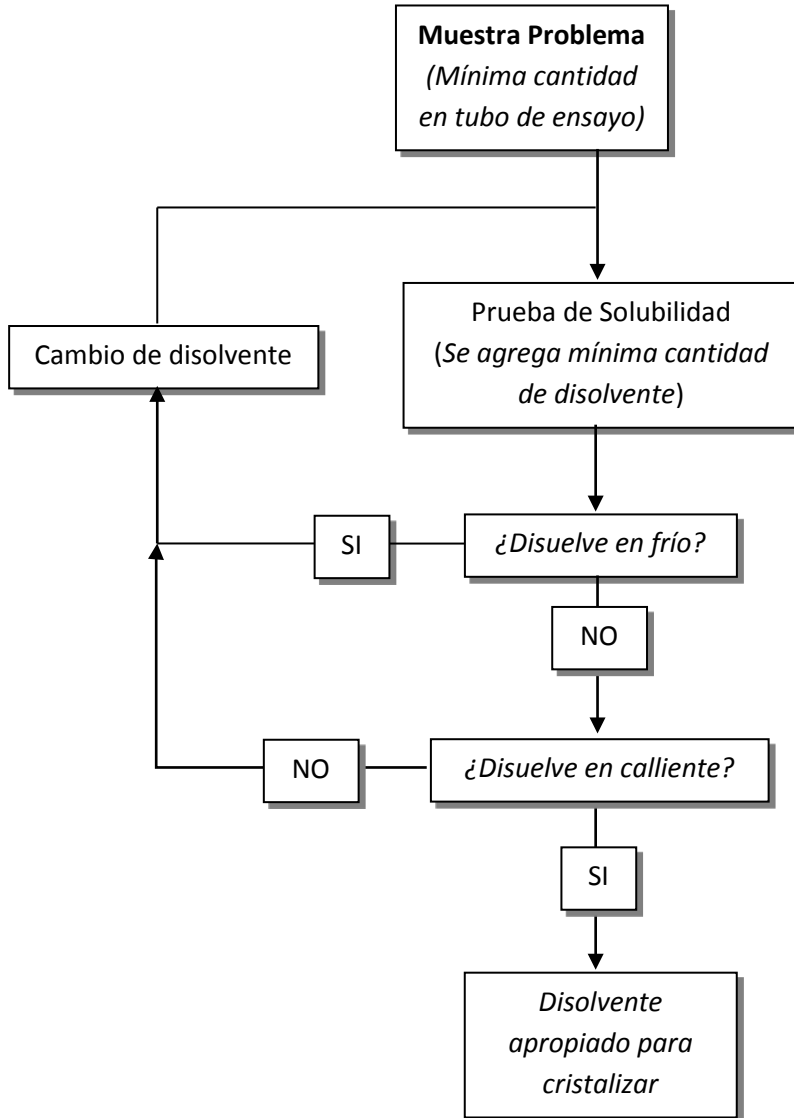
NOTA 1: *Manipule cuidadosamente el disolvente elegido al agregar al sistema de calentamiento a reflujo. Evite quemadura e incendios.*

NOTA 2: *El sistema de filtración en caliente debe estar en estufa previamente para que no cristalice en el vástago del embudo.*

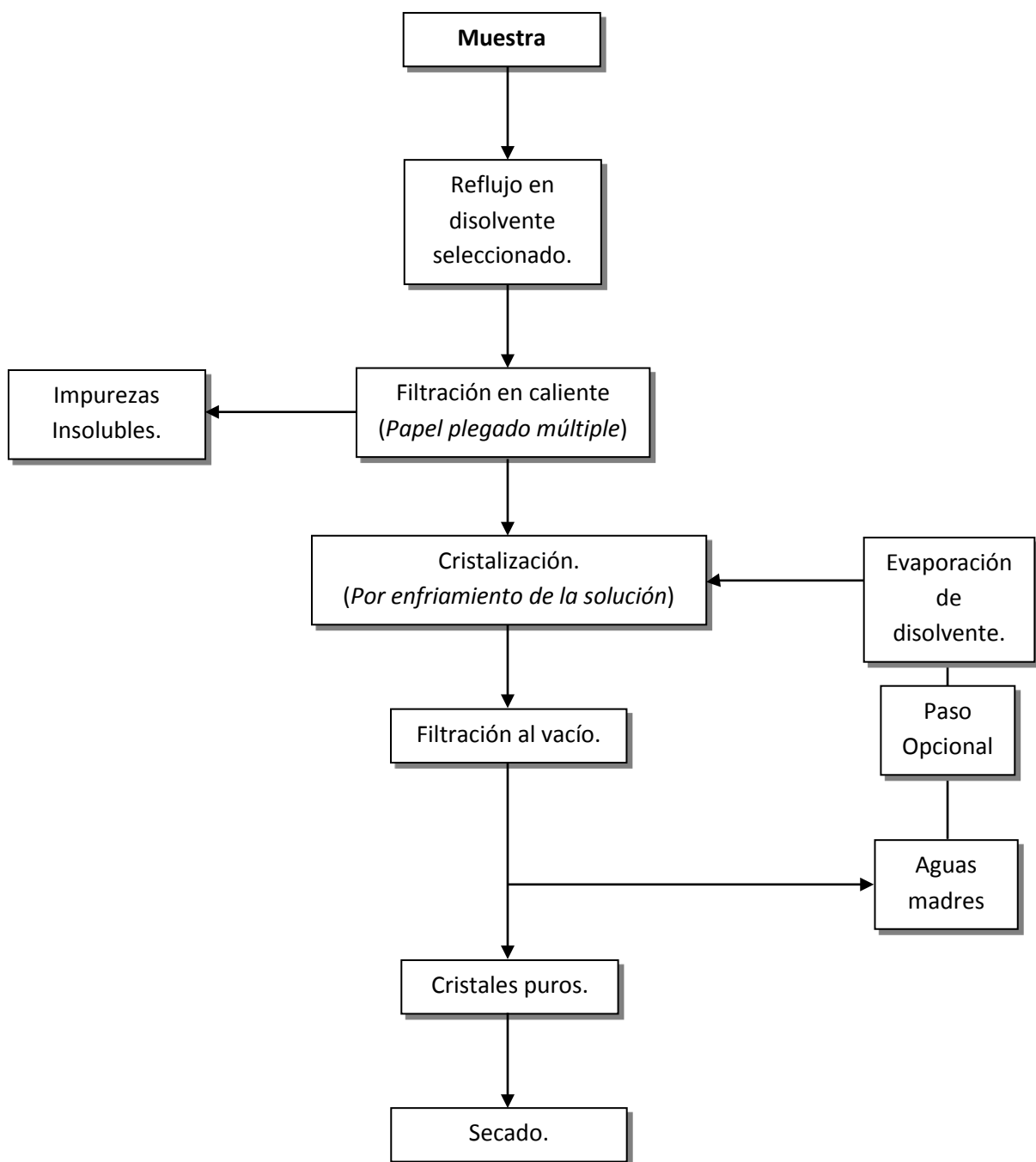
NOTA 3: *No se debe agregar gran cantidad de disolvente ya que siempre habrá una porción del compuesto que se disuelve en él, incluso en frío.*

ESQUEMA DE TRABAJO

a) Elección de Disolvente para cristalizar.



b) Pasos de la Recristalización



c) Cromatografía en placa fina

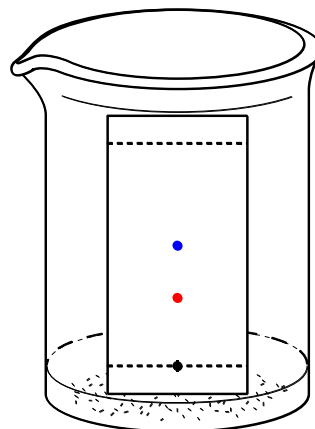
El término cromatografía deriva del hecho que esta técnica fue primero usada para separar pigmentos (Griego croma = color, graphein = escribir). Esta técnica se define como la separación de una mezcla de uno o más compuestos por distribución diferencial entre dos fases, la *fase móvil o eluyente* y la *fase estacionaria o soporte*. La fase móvil puede ser un líquido o un gas, y la fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido.

La fase móvil o eluyente es la que transporta los compuestos que se pretende separar a través de su paso por la fase estacionaria. La separación se produce por la capacidad de la fase estacionaria en retener o adsorber más a unos compuestos que a otros, lo que provoca que unos compuestos avancen más rápido a través de la fase estacionaria y otros vayan quedando retenidos.

Cromatografía de capa fina. (TLC, Thin Layer Chromatography)

La cromatografía en placa fina es una técnica ampliamente usada para determinar la pureza de los compuestos y para propósitos preliminares de identificación. Es rápida y fácil. Consiste en depositar una pequeña alícuota de un compuesto o una mezcla de compuestos, sobre el extremo una placa de aluminio que tiene adherida la fase estacionaria. Luego, la placa se coloca en una cámara cromatográfica con una mínima cantidad de fase móvil, la cual moja la placa y sube por esta a través de fenómenos de capilaridad, arrastrando el soluto o compuesto a través de la placa, formando “manchas”, que corresponden a los compuestos separados. La cromatografía de placa fina tiene muchos usos en química orgánica, puede ser usada para las siguientes aplicaciones:

1. Establecer que dos compuestos podrían ser idénticos.
2. Determinar el número de componentes en una mezcla.
3. Determinar el disolvente apropiado para una separación por cromatografía en columna, y monitorearla.
4. Monitorear el progreso de una reacción.
5. Verificar la efectividad de un proceso de purificación.



Fase estacionaria

Universalmente, se usa sílica (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3) en alta pureza. Los cuales contienen un indicador F254, lo que les da una fluorescencia verde bajo una lámpara UV con longitud de onda de 254 nm. La fase estacionaria viene adherida a una placa de aluminio. Las placas cromatográficas se deben manipular con cuidado para no que no se manchen ni ensucien.

Fase móvil

Es la fase que eluye por capilaridad a través de la fase estacionaria. Está constituida por disolventes o mezclas de disolventes puros. Disolventes de diferentes polaridades tienen diferente capacidad para desplazar un soluto a través de la fase estacionaria, se produce una competencia por los sitios activos del soporte en el cual el soluto ha sido adsorbido. Generalmente el disolvente más polar es más eficiente compitiendo por los sitios activos de la fase estacionaria, y este arrastrará más al soluto a través de la placa cromatográfica.

Cámara cromatográfica o cámara de desarrollo

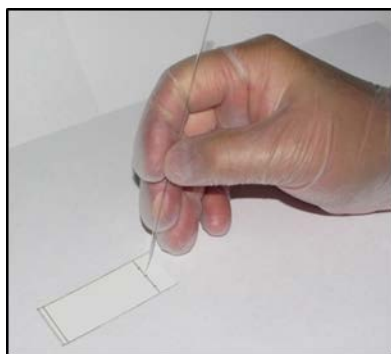
Puede estar constituida por un vaso o cualquier recipiente de vidrio de boca ancha, en el cual se agrega la fase móvil. La cámara debe estar siempre tapada, y es muy común que se agregue papel filtro pegado a sus paredes para saturar la atmósfera de la cámara con vapor del disolvente usado como fase móvil.

Preparación de la placa

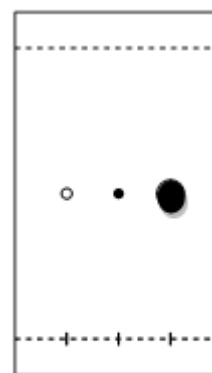
Debe manipular cuidadosamente la placa TLC, debe cuidar de que no se manche y que no se doble, no debe poner sus dedos sobre la fase estacionaria. Es muy útil raspar con una espátula bordes de 1mm de espesor en la placa, este procedimiento ayuda a manipularla y evita la elución de disolvente por contacto con el papel filtro de la cámara.

Para que todas las muestras empiecen a una misma altura en la placa, se dibuja una línea de partida a 10 mm del borde inferior y una línea de término a 3 mm del borde superior de la placa, se debe cuidar de no dañar la silica al trazar la línea, y siempre se debe usar lápiz grafito. El borde inferior es la línea de partida, y es donde se colocan las alícuotas de compuesto, la línea superior es hasta donde correrá la fase móvil.

Las muestras para TLC se preparan disolviendo una pequeña cantidad de estas en un disolvente fácilmente evaporable. Luego, se toma una pequeña alícuota utilizando un tubo capilar y se deposita una pequeña cantidad sobre la placa TLC. Este procedimiento es muy similar a hacer un punto con un plumón o lápiz. Una vez que la placa este lista se coloca en la cámara.



a



A B C

b

Figura 3. a) Depositando una muestra sobre una placa TLC. b) Tipos de manchas: A. refleja cuando se deposita muy poca muestra en la TLC. B. muestra cuando se deposita una cantidad suficiente. C. expresa cuando se deposita demasiada muestra en la TLC.

Reveladores más comunes

Los compuestos coloreados son fácilmente visibles en la placa, pero esto no sucede con la mayoría de los compuestos. Los compuestos incoloros o invisibles a simple vista en la TLC, pueden revelarse mediante:

- Luz UV, la ventaja es que no es destructiva y visualiza los compuestos inmediatamente.
- Reveladores químicos, visualiza los compuestos a partir de una reacción más lenta, pero es posible identificar algunos grupos funcionales dependiendo

R_f

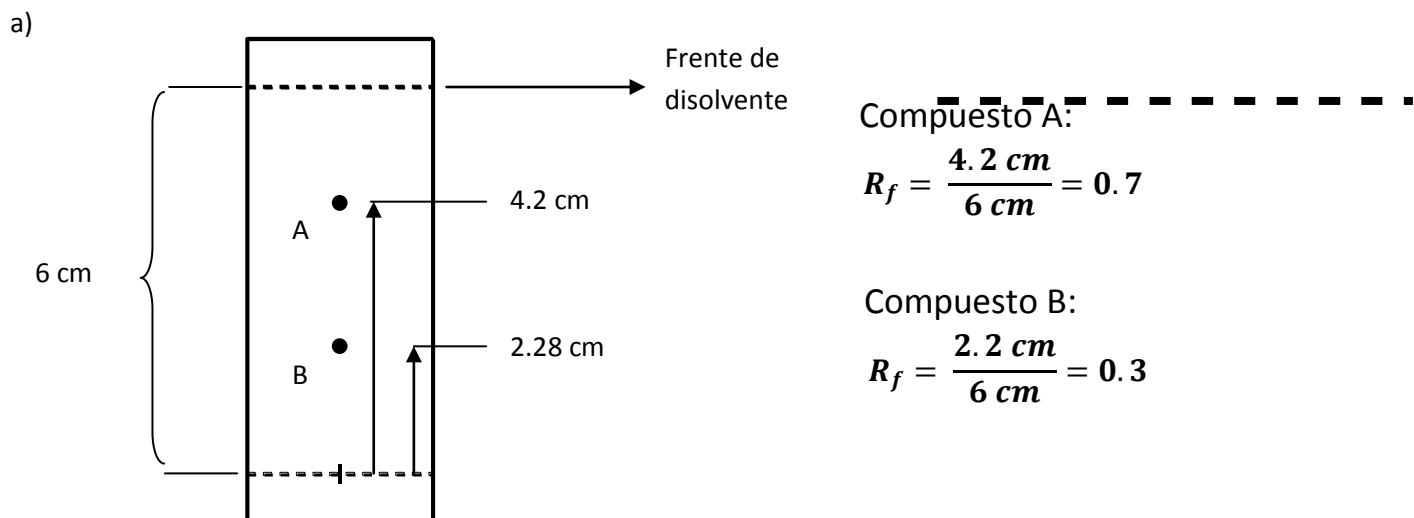
Las condiciones de la cromatografía en placa fina incluyen:

- Sistema de disolventes (fase móvil).
- Absorbente (fase estacionaria).
- Espesor de la fase estacionaria.
- La cantidad relativa de compuesto colocado en la placa TLC.

Bajo un determinado set de estas condiciones, un compuesto dado, viajará una distancia recorrida por la fase móvil. La razón entre la distancia recorrida por el compuesto y la distancia recorrida por el disolvente se conoce como valor R_f. ("ratio to front") y se expresa como:

$$R_f = \frac{\text{distancia recorrida por el compuesto}}{\text{distancia recorrida por el disolvente}}$$

El valor R_f puede utilizarse para identificar un compuesto desconocido, pero con técnicas adicionales. Muchos compuestos distintos pueden tener el mismo valor R_f. Muchos compuestos diferentes tienen el mismo punto de fusión.



b)

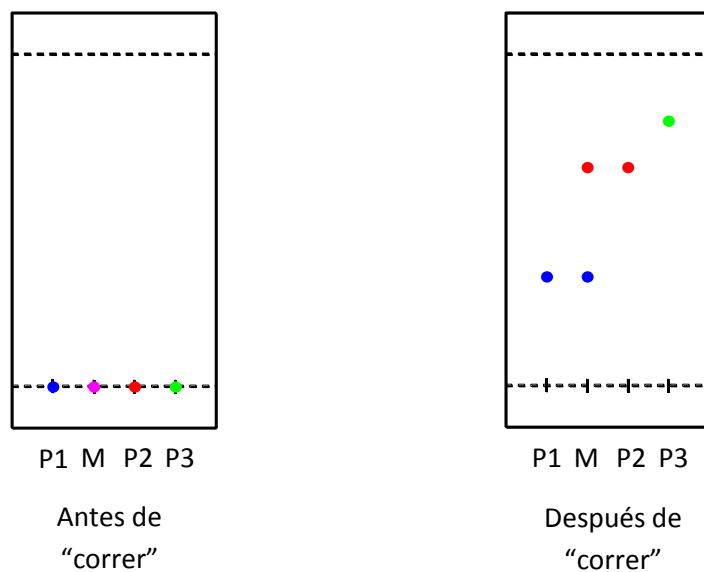


Figura 4. a) Ejemplo de cálculo de R_f , de dos compuestos separados por TLC. b) Ejemplo de identificación por TLC de una mezcla de compuestos "M", frente a tres patrones, la muestra "M" contiene P1 y P2, y no contiene P3.

Equipamiento:

- regla (cada alumno debe llevar su propia regla), placa para cromatografía fina (TLC). Lámpara UV

Materiales:

Compuestos patrones:

- acetanilida
 - ácido salicílico
 - cafeína
- soluciones al 0,5 % en etanol

Muestra desconocida entregada por su instructor para purificación e identificación.

Fase móvil:

benceno, éter etílico, ácido acético glacial, (120:60:18:1) v/v tóxico
metanol.

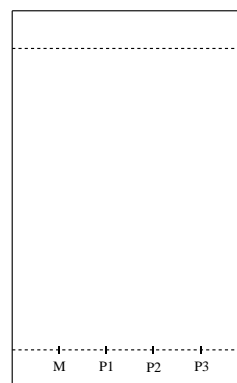
Revelador químico:

cloruro férrico solución acuosa al 1% tóxico

PROCEDIMIENTO:

Manipulando cuidadosamente la placa TLC entregada por su instructor prepárela y márkela como en la Figura 1 utilizando **solamente** lápiz grafito (NOTA 1).

Cuidadosamente coloque una pequeña alícuota de la muestra de su compuesto purificado y recristalizado sobre la línea de partida de la TLC en la posición "M" (NOTA 2), en las posiciones P1, P2 y P3, coloque pequeñas alícuotas de los compuestos patrones entregados por su instructor. Seque la placa TLC por 3 min. Coloque su placa TLC en la cámara de cromatografía hasta que la fase móvil llegue hasta la línea superior de esta. Séquela bien, y colóquela en la lámpara UV a 254 nm (NOTA 3), solo con lápiz grafito marque lo que observa y regístrelo en su cuaderno de laboratorio. Luego, cambie la lámpara a 365 nm y observe. Finalmente, retire la placa y rocíela con el revelador químico disponible en el mesón del laboratorio. Déjela secar, calcule el Rf para cada compuesto y péguela en su cuaderno con cinta adhesiva. Utilizando la placa determine la identidad de la muestra que se le entregó.



M = muestra

P1 = patrón 1*

P2 = patrón 2*

P3 = patrón 3*

* Ud. anota el nombre real de cada patrón.

NOTA 1: *Al marcar la placa TLC con el lápiz grafito debe tener cuidado de no ejercer demasiada presión para no sacar la sílica con el lápiz.*

NOTA 2: *La muestra para TLC se prepara disolviendo una pequeña cantidad de compuesto en etanol. Tenga cuidado de no aplicar una alícuota muy grande sobre la placa, tenga en cuenta que en la placa TLC debe poner la alícuota de tres patrones de referencia.*

NOTA 3: *Tenga cuidado y no exponga sus ojos a la luz de la lámpara UV, NO mire la fuente de luz directamente.*

BIBLIOGRAFÍA:

1. L. Galagousky Kurman. 1987. Química Orgánica. Fundamentos Teórico-Prácticos para el Laboratorio. 2ª Ed. Ed. Universitaria de Bs. Aires. Bs. As., Argentina.
2. A.I. Vogel. 1956. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 3ª Ed. Longmans, Green and Co. Ltd. Londres.
3. R.J. Fessenden & J S Fessenden. 1987. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 5ª Ed PWS. Boston.
4. L.M. Harwood, C.J. Moody, and J.M. Percy. 2008. Experimental Organic Chemistry, Standard and Microscale. 2a Edición. Blackwell Science. Oxford.
5. D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz. 1988. Organic Laboratory Techniques. 3th Ed. Saunders College Publishing.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

3

MUESTRA PROBLEMA

OBJETIVOS:

- Aplicar las técnicas aprendidas en el trabajo práctico anterior en una muestra problema.
- Identificar la muestra problema.
- Trabajar autónomamente.

PROCEDIMIENTO:

En este Trabajo Práctico el estudiante deberá aplicar los conocimientos adquiridos con anterioridad. Para esto, se entregará una muestra problema a purificar, para que calcule el rendimiento de recristalización e lo identificar con el punto de fusión y el R_f . El estudiante entregará un informe y además, registrará los datos más relevantes en su cuaderno de Laboratorio.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

4

EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA DE HOJAS DE TÉ

OBJETIVOS:

- a. Aislar un compuesto natural (cafeína).
- b. Aplicar técnicas de extracción sólido/líquido y líquido/líquido.

INTRODUCCIÓN:

La cafeína es un alcaloide del grupo de las xantinas (a la que también pertenecen la teofilina del té, la teobromina del chocolate, la guaranina de la guaraná, la mateína del mate y también la kola y el yopo) cuyo consumo tiene efectos estimulantes sobre el sistema nervioso autónomo (estimula el estado de vigilia y la resistencia al cansancio) y sobre el corazón (provoca vasoconstricción).

La cafeína pertenece al gran grupo de compuestos nitrogenados que los químicos designan con el nombre de purinas, y su descubrimiento fue realizado por el químico Fernando Runge en el año 1820. Runge extrajo esta sustancia del té, y como en el primer momento creyera que sólo en las hojas de este vegetal se encontraba, la llamó teína.

La extracción es una técnica de separación y purificación para aislar una sustancia de una mezcla sólida o líquida en la que se encuentra, mediante el uso de un disolvente. La extracción puede clasificarse dependiendo del estado físico de los materiales: sólido-líquido o líquido-líquido. Por sus características, la extracción puede ser continua o discontinua.

En la **extracción líquido- líquido**, el compuesto se encuentra disuelto en un disolvente A y para extraerlo se usa un disolvente B, inmiscible en el primero. Cuando se usa un embudo de separación, las dos fases A y B

se agitan entre sí, con lo que el compuesto se distribuye entre las dos fases de acuerdo con sus solubilidades en cada uno de los dos líquidos.

Cuando las dos fases se separan en dos capas, se dará un equilibrio tal entre la concentración del soluto en cada capa, a una temperatura dada, que la razón de la concentración del soluto en cada capa viene dado por una constante, llamada **coeficiente de distribución o de partición**, K , que está definido por:

$$K=C_A/C_B$$

donde C_A es la concentración en gramos por litro del compuesto en el disolvente A y C_B es la concentración del mismo en el disolvente B (a una temperatura dada).

Los disolventes orgánicos utilizados en extracción deben tener baja solubilidad en agua, alta capacidad de solvatación hacia la sustancia que se va a extraer y bajo punto de ebullición para facilitar su eliminación posterior.

Cuando el coeficiente de reparto es muy pequeño y se necesita un número grande de extracciones para aislar el compuesto deseado, es preferible emplear un aparato de extracción continua líquido-líquido. Para esto existen dos tipos de aparatos: uno para cuando se usa un disolvente más ligero que el agua (por ejemplo éter) y otro diferente cuando el disolvente es más pesado que el agua (por ejemplo cloroformo o diclorometano).

La **extracción sólido-líquido**, se emplea cuando la sustancia que se desea extraer está contenida en un material sólido, junto con otros componentes, los cuales deberán ser prácticamente insolubles en el disolvente utilizado. Es muy usada para aislar sustancias naturales de origen vegetal, o bien, de mezclas resinosas obtenidas por síntesis. Para esto, se suele emplear un aparato Soxhlet, que es un aparato de *extracción continua*. También puede emplearse un método directo, calentando el sólido junto con el disolvente en un matraz y colocando un refrigerante en posición vertical para que se condense el disolvente que está hirviendo y no se pierda. (A esta operación se le llama calentamiento a reflujo), hasta que el producto deseado se encuentre disuelto en dicho disolvente.

Equipamiento:

- Sistemas para filtración al vacío y destilación. Agitador magnético.

Materiales:

hojas de té	25 g	
diclorometano	40 mL	tóxico
solución de carbonato de sodio saturada	30 mL	
Fase móvil: benceno, éter etílico, ácido acético glacial, metanol.	(120:60:18:1) v/v	tóxico

PROCEDIMIENTO:

En un vaso precipitado de 250 mL agregue las hojas de té seco y alrededor de 200 mL de agua hirviendo (NOTA 1), agite con varilla de vidrio por unos 5 min para lograr una buena extracción de té. Luego deje reposar y decantar por unos 7 minutos, filtre el extracto en embudo Büchner, usando algodón y no papel filtro.

Agregue otros 50 mL de agua hirviendo al residuo de hojas de té para una segunda extracción y deje reposar por 5 minutos, vuelva a filtrar y combine con la primera extracción. Enfríe el extracto de té en baño de agua hasta una temperatura inferior a 40 °C, idealmente hasta temperatura ambiente.

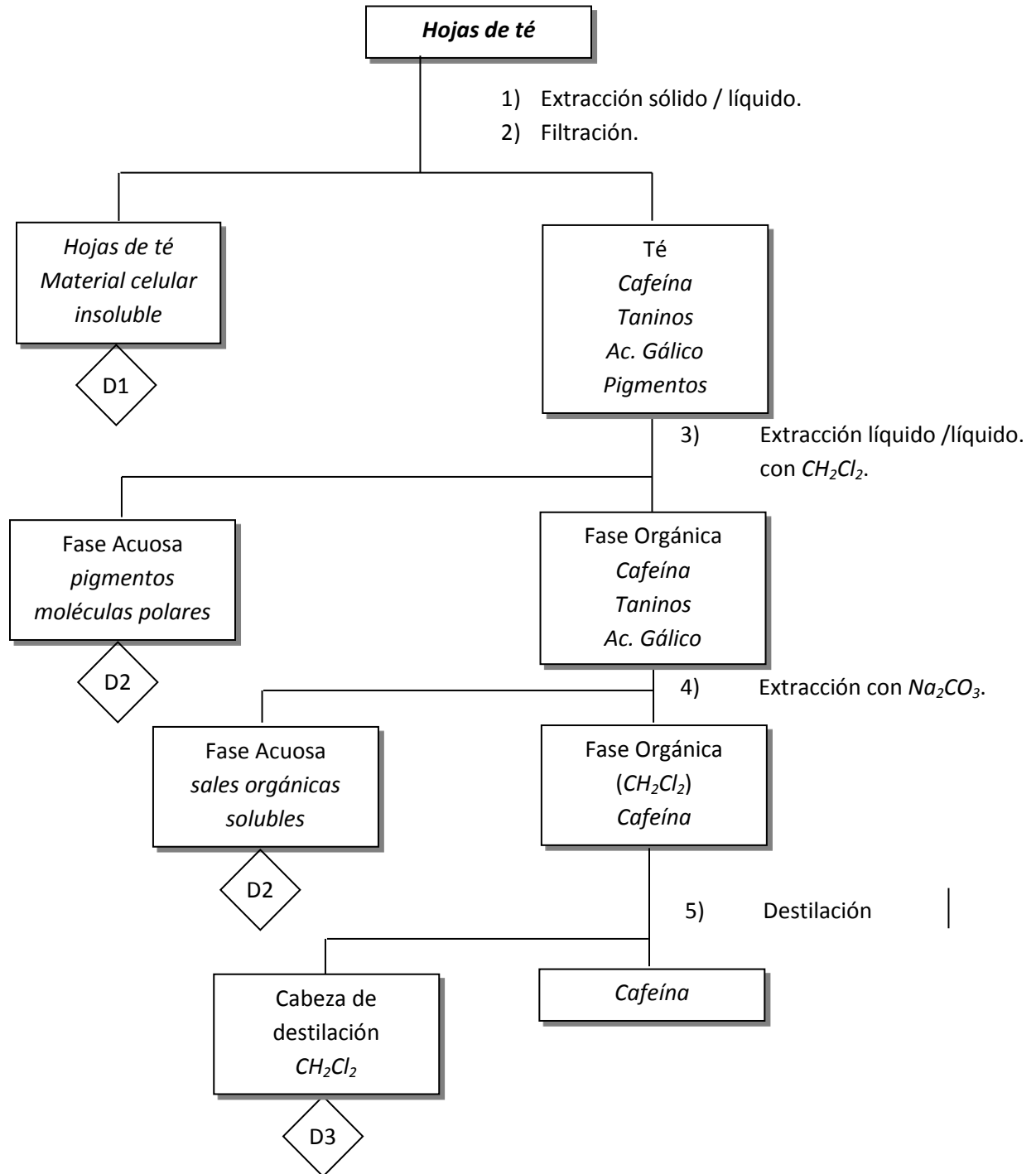
En un embudo de separación de 250 mL extraiga con 2x20 mL de diclorometano (NOTA 2. VER MONTAJE DE APARATOS EXPERIMENTALES), permita que la fase acuosa y orgánica se separen (¿cuál es la fase orgánica y cual la fase acuosa?). Deseche la fase acuosa y recolecte la fase orgánica en un matraz. Lave toda la fase orgánica en el embudo de separación con 30 mL de solución de carbonato de sodio saturada, recolecte la fase orgánica y déjela secar por 5 min en un matraz con sulfato de sodio. Filtre sobre papel plegado múltiple a un matraz Erlenmeyer de 100 mL y destile a sequedad calentando en baño agua, con mechero. Una vez que se evapore todo el disolvente, cuidadosamente extraiga con espátula toda la cafeína (NOTA 3). Registre todos los datos en su cuaderno de laboratorio. Disuelva una pequeña muestra de su producto (cafeína) en etanol, en un tubo de ensayo. Prepare una placa TLC y deposite una pequeña alícuota sobre la placa. Colóquela en la cámara con la fase móvil y registre en su cuaderno R_f y observaciones.

NOTA 1: *Manipule cuidadosamente el agua caliente. Evite quemaduras.*

NOTA 2: *No agite muy vigorosamente, el diclorometano forma emulsiones, pero si lo hace muy débilmente poca cafeína pasará a la fase orgánica. Cuando separe la fase orgánica incluya la interface que se haya emulsionado.*

NOTA 3: *El diclorometano recolectado en la destilación es un compuesto tóxico, NO lo deseche en el alcantarillado, hay recipientes adecuados en el laboratorio.*

ESQUEMA DE TRABAJO

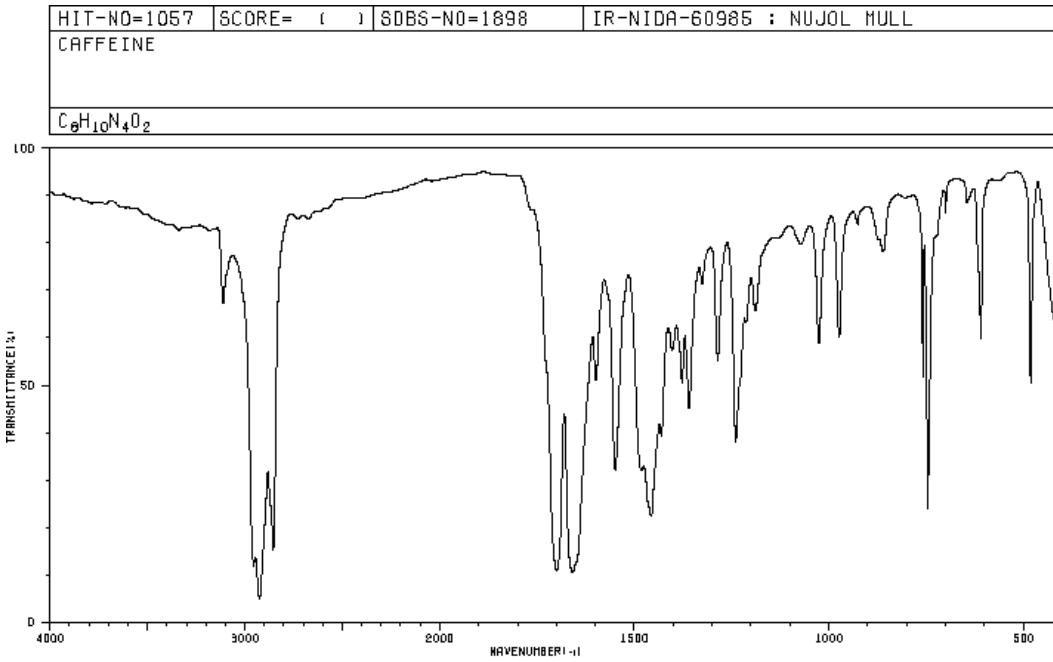


D1: Desechos sólidos.

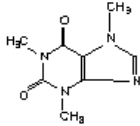
D2: Desechos acuosos de bajo riesgo.

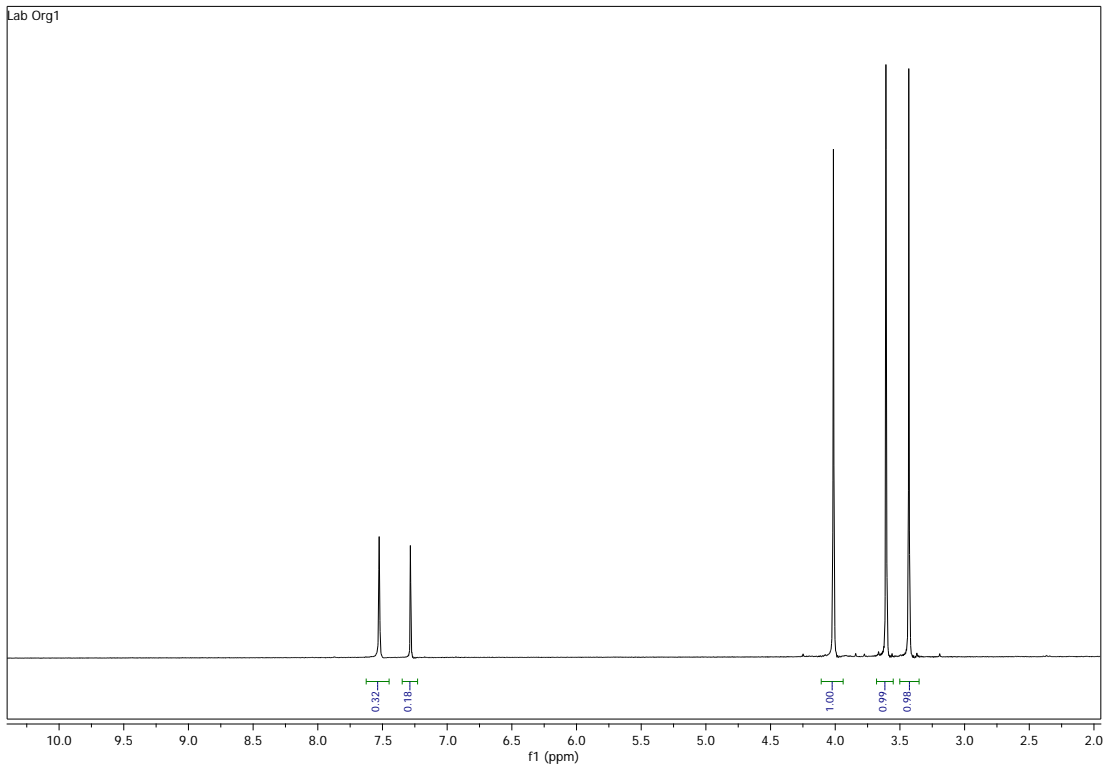
D3: Desechos halogenados, tóxicos, deben ir en contenedor apropiado.

ESPECTROS:



3110	64	1549	31	1286	63	927	81	638	86
2954	11	1457	21	1240	36	873	77	610	57
2925	4	1431	37	1213	80	861	74	482	49
2854	14	1404	66	1189	62	769	60		
1699	10	1378	49	1072	77	746	23		
1659	10	1350	43	1026	57	700	84		
1599	49	1326	68	974	68	646	84		





BIBLIOGRAFÍA:

1. D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz. 1988. Organic Laboratory Techniques. 3^a Edición. Saunders College Publishing.
2. L. F. Fieser, K. L. Williamson. 1987. Organic Experiments, 7^a Edición. D C Heath and Co.
3. R J Fessenden & J S Fessenden. 1987. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 5^a Edición. PWS. Boston.
4. F A Bettelheim, J M Landesberg. 2000. Laboratory Experiments for General, Organic, and Biochemistry. 4^a Edición. Harcourt Brace College.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

5

S_N1: Síntesis de cloruro de *t*-butilo

OBJETIVOS:

- Aprender a preparar un haluro de alquilo terciario a partir del alcohol correspondiente, mediante una reacción de sustitución.
- Preparar cloruro de *ter*-butilo por reacción de *ter*-butanol con ácido clorhídrico concentrado, aislar y purificar por destilación el producto de la reacción.

INTRODUCCIÓN:

El grupo -OH es un grupo saliente pobre y no sufre 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.

La conversión de alcoholes en cloruros de alquilo se puede efectuar por varios procedimientos. Con alcoholes primarios y secundarios se usan frecuentemente cloruro de tionilo y haluros de fósforo; también se pueden obtener calentando el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro. Los alcoholes terciarios se convierten al haluros de alquilo con ácido clorhídrico y en algunos casos sin calentamiento. Los alcoholes terciarios y secundarios presentan reacciones S_N1.

Corrección del Punto de Ebullición:

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

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, debe anotar:

P.Eb. = $t^{\text{p}} \text{ } ^{\circ}\text{C}$

Ejemplo: P.Eb. = $128^{715} \text{ } ^{\circ}\text{C}$

p = presión en mmHg del momento o si se corrigió, anotar: 760.

P.Eb. = $130^{760} \text{ } ^{\circ}\text{C}$

Equipamiento:

- sistemas para reflujo, separación/extracción, y destilación.

Materiales:

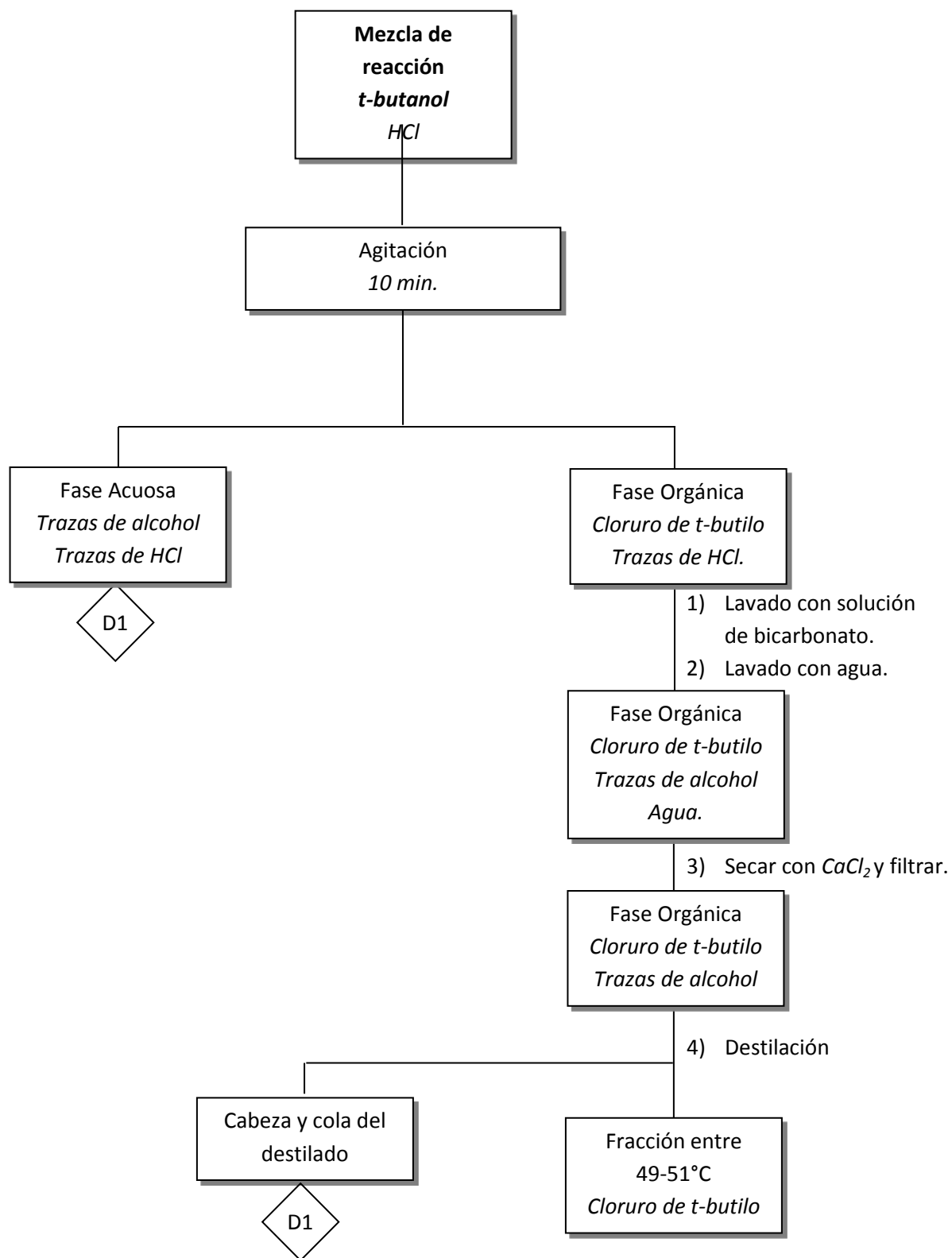
<i>ter</i> -butanol	25 mL (19,8 g)	tóxico
Ácido Clorhídrico	65 mL	irritante
Solución de bicarbonato de sodio (5%)	20 mL	
Cloruro de calcio anhidro		

PROCEDIMIENTO:

En un embudo de decantación de 250 mL, se coloca el alcohol *t*-butílico anhidro y el ácido clorhídrico concentrado, se agita la mezcla, en forma suave al comienzo y luego más vigorosamente, durante 10 minutos. Después de las primeras agitaciones, se afloja la tapa del embudo para disminuir la presión interna; inmediatamente, 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.

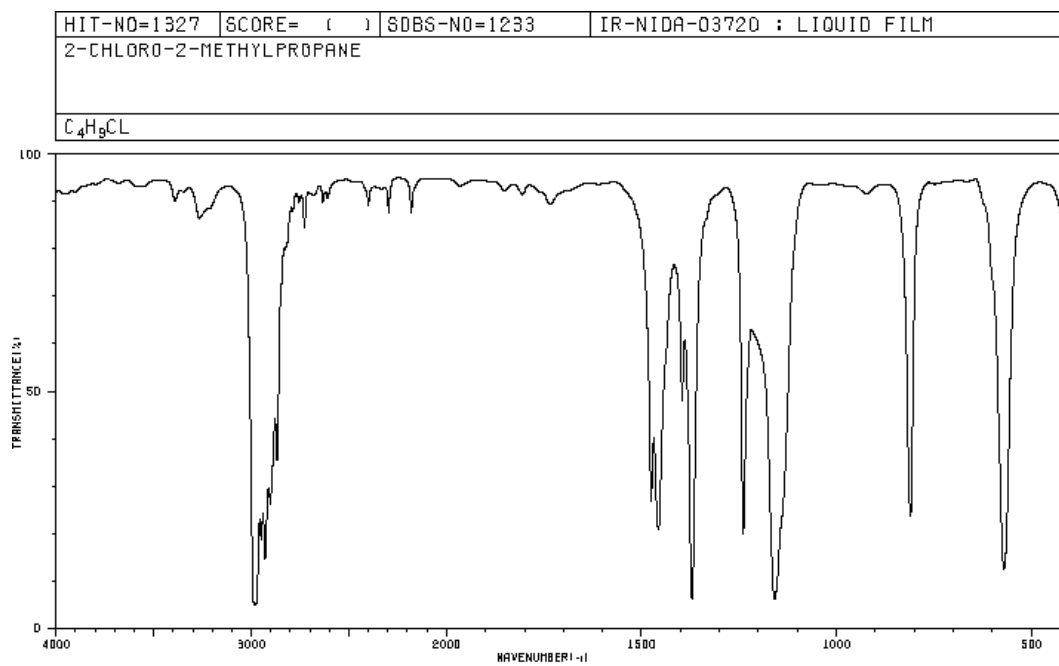
NOTA: *El producto obtenido (cloruro de *ter*-butilo) debe ser entregado en el mismo tubo de ensayo previamente lavado con un poco de etanol, secado y pesado.*

Esquema de Trabajo:

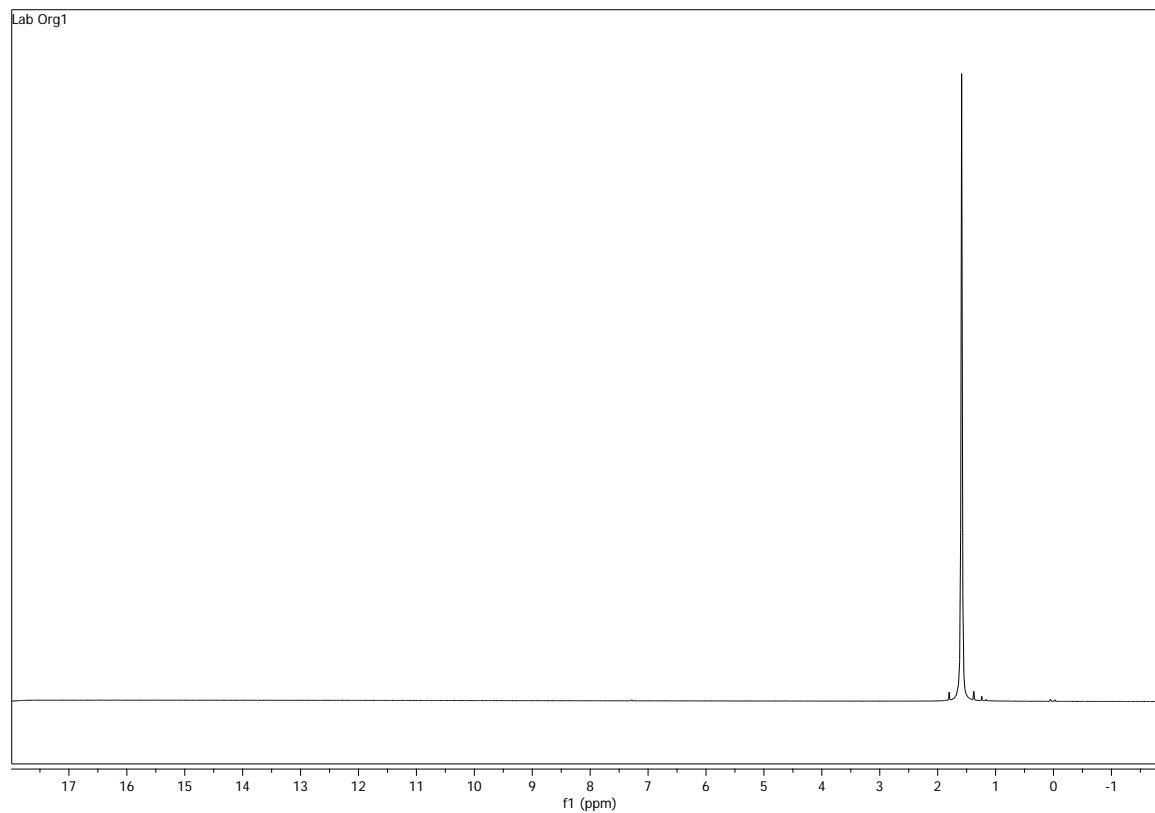
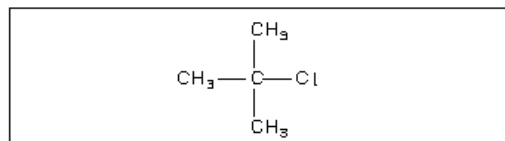


D1 : debe ser desechado en un recipiente adecuado, NO en el desagüe.

ESPECTROS:



3267	84	2757	86	1475	26	671	12
2986	4	2727	81	1456	20		
2976	4	2634	86	1396	46		
2949	17	2401	86	1371	6		
2929	13	2296	84	1240	18		
2902	25	2180	84	1159	5		
2868	34	1734	86	810	22		



BIBLIOGRAFÍA:

1. R Q Brewster, C A van der Werf, W E Mc Ewen 1970 Curso Práctico de Química Orgánica. 2ª Edición. Alhambra SA, España.
2. R J Fessenden & J S Fessenden. 1983. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 3ª Edición. Willard Grant Press. Boston.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

6

S_N2 : Síntesis de 1-bromobutano

OBJETIVOS:

- Aprender a preparar un haluro de alquilo primario a partir del alcohol correspondiente, mediante una reacción de sustitución.
- Preparar el bromuro de *n*-butilo por la reacción de 1-butanol, aislar y purificar el producto de la reacción.
- Investigar el mecanismo y las reacciones competitivas que ocurren durante la reacción.

INTRODUCCIÓN:

Los alcoholes son compuestos poco costosos y se consiguen con facilidad. Un alcohol es un grupo saliente fuertemente básico al que un nucleófilo no puede desplazar. Una forma de convertir un grupo OH en una base débil es protonándolo para que pueda ser desplazado por nucleófilos débilmente básicos, como los haluros.

Cuando un alcohol primario reacciona con un haluro de hidrógeno lo hace a través de una reacción S_N2 .

Para ser un buen sustrato en el ataque por un nucleófilo en las reacciones S_N2 , la molécula debería tener un átomo de carbono electrofílico con un buen grupo saliente y el átomo de carbono no debería estar demasiado impedido estéricamente para que el nucleófilo pueda atacar. Un grupo saliente tiene dos objetivos en las reacciones S_N2 : polarizar el enlace C- X (haciendo electrofílico al átomo de carbono) y desprenderse con el par de electrones con el que estaba enlazado al átomo de carbono electrofílico.

Equipamiento:

- sistemas para reflujo, separación/extracción, y destilación

Materiales:

1-butanol	10 mL 8,1 g d: 0,81 g/mL	inflamable
Bromuro de sodio	14 g	tóxico
Ácido sulfúrico (conc.)	10 mL d: 1,84 g/mL	corrosivo, oxidante
Solución de hidróxido de sodio (10%)	30 mL d: 1,11 g/mL	corrosivo, tóxico
Cloruro de calcio anhidro	30 mL	irritante
Solución de bisulfito de sodio (2%)	20 mL	

PROCEDIMIENTO:

Coloque el 1-butanol, el bromuro de sodio y 15 mL de agua en un matraz esmerilado de 100 mL o de mayor volumen y enfríe la mezcla en un baño de hielo-agua. Cuando la mezcla este fría agregue lentamente y con agitación 11 mL de ácido sulfúrico concentrado (NOTA 1). Caliente con agitador magnético suavemente por 45 min., use trampa de vapor y sistema de reflujo (NOTA 2). Dos capas se formaran en este período. La capa superior corresponde al halogenuro de alquilo, debido a su menor densidad en comparación con las sales inorgánicas.

Remueva el calefactor y deje enfriar por algunos minutos. Desarme el sistema de reflujo y arme un sistema de destilación simple (NOTA 3).

Destile la mezcla de reacción entre 110 y 115 °C, recoja el destilado en un matraz sumergido en un baño de hielo. El bromuro de butilo co-destila con el agua en el matraz de recepción separándose en dos capas. Mientras lleva a cabo la destilación reciba algunas gotas del destilado en un tubo de ensayo con agua, si las gotas son inmiscibles, la destilación debe continuar, si la gota es soluble, ya no hay bromuro de alquilo presente y debe detener la destilación.

Transfiera el destilado a un embudo de separación, agregue 20 mL de solución de bisulfito de sodio y agite vigorosamente la mezcla, recupere la fase orgánica, desde el embudo y descarte la fase acuosa. Limpie y seque el embudo de separación, agregue el bromuro de butilo al embudo y agregue 10 mL de ácido sulfúrico concentrado frío (NOTA 4), agite lentamente con el embudo destapado al principio, luego tape el embudo de separación y agite vigorosamente (NOTA 5). Deje reposar 5 minutos o hasta que las fase orgánica y acuosa se separen (ácido sulfúrico $d = 1,87 \text{ g/mL}$), ¿cuál fase contiene bromuro de butilo? $d = 1,275 \text{ g/mL}$). Descarte la fase acuosa y lave la fase orgánica con 10 mL de hidróxido de sodio (NOTA 6). Luego transfiera la fase orgánica a un matraz y seque con cloruro de calcio hasta que el líquido este claro. Filtre sobre papel plegado múltiple, pese su producto, registre en su cuaderno.

NOTA 1: *Cuidado, evite quemaduras al manipular el ácido sulfúrico.*

NOTA 2: *Evite calentar muy fuerte para evitar la descomposición térmica de la mezcla.*

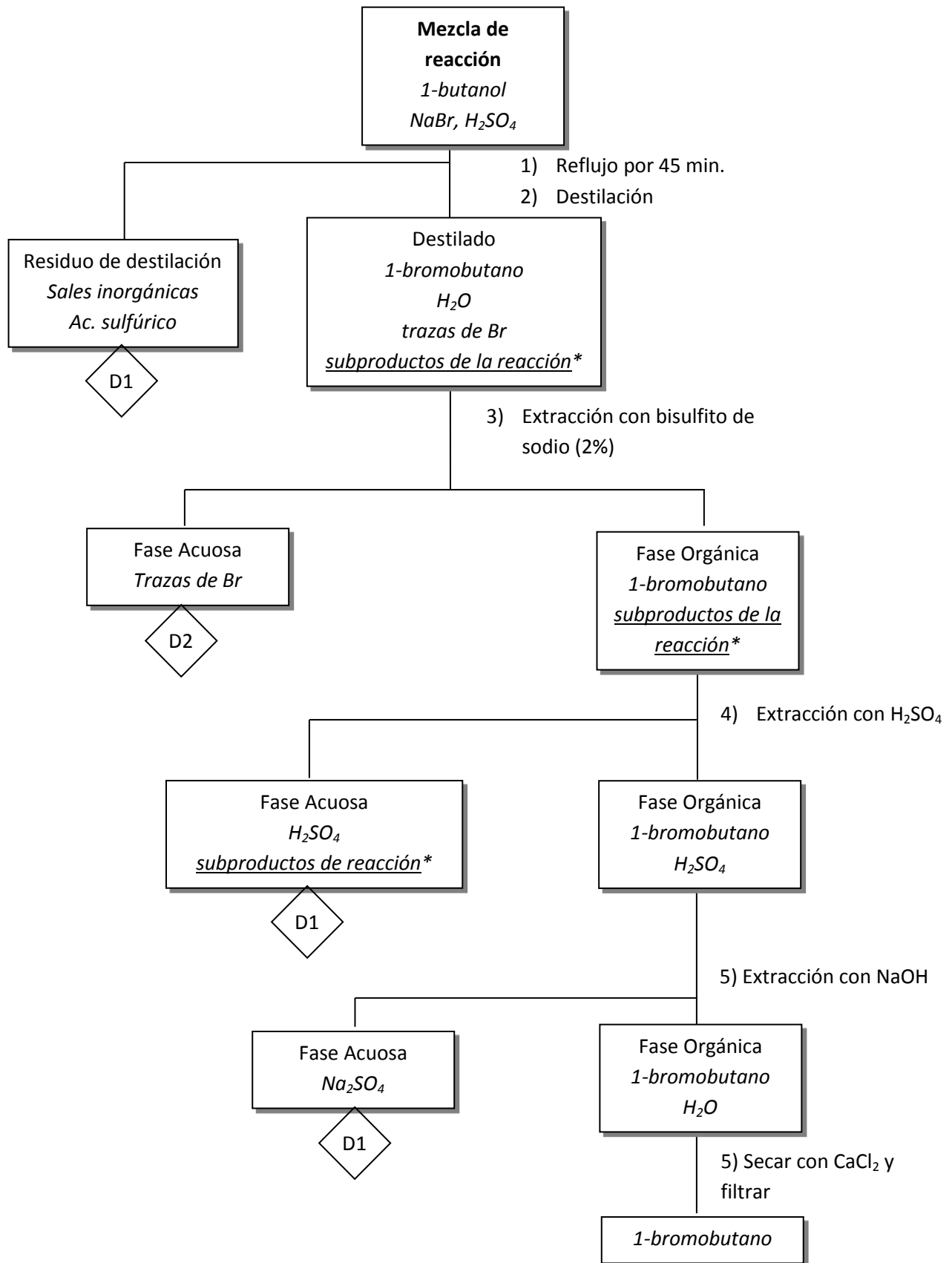
NOTA 3: *Manipule con cuidado el material de vidrio, recuerde que el material de vidrio caliente tiene el mismo aspecto que el material de vidrio frío.*

NOTA 4: *El ácido sulfúrico debe enfriarlo colocando previamente el recipiente en un baño de hielo. El embudo de separación debe estar lo más seco posible.*

NOTA 5: *Cuidado, el embudo de separación debe estar bien tapado para evitar fugas de ácido sulfúrico mientras lo manipula.*

NOTA 6: *Cuidado, el embudo de separación debe estar bien tapado para evitar fugas de hidróxido de sodio mientras lo manipula. Tenga mucho cuidado con piel y ojos.*

Esquema de Trabajo:

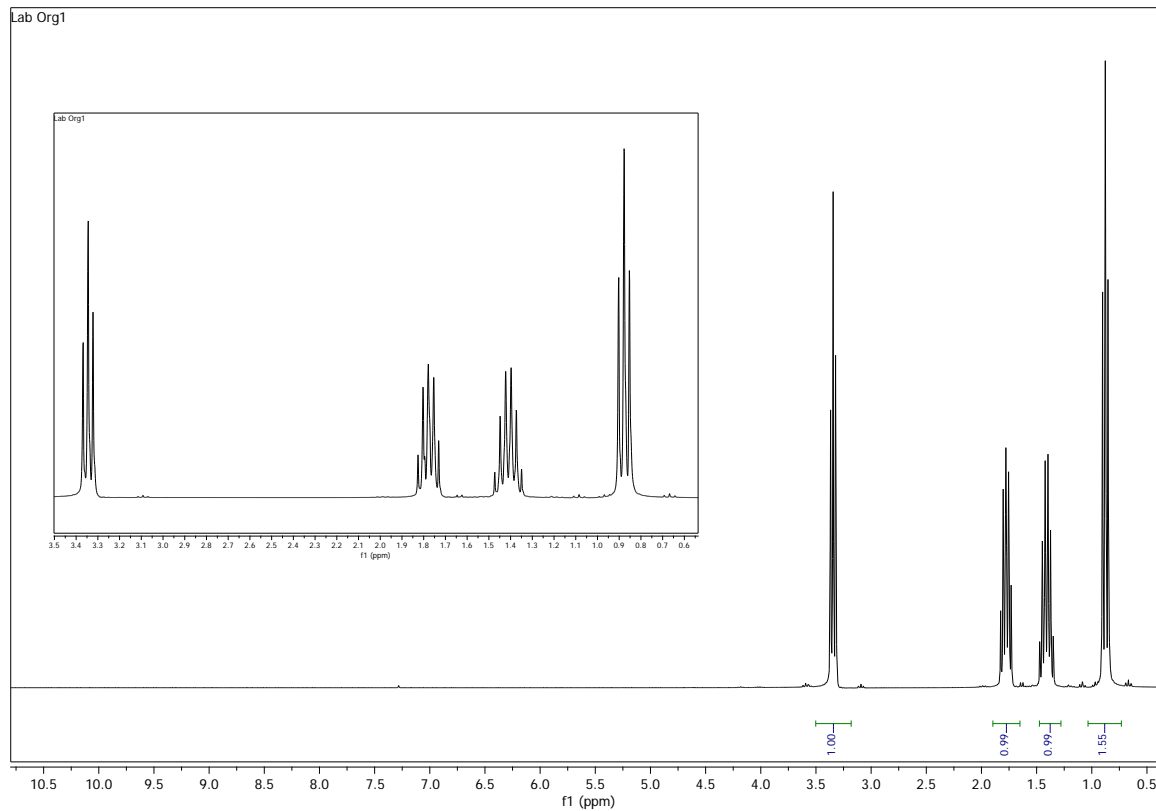
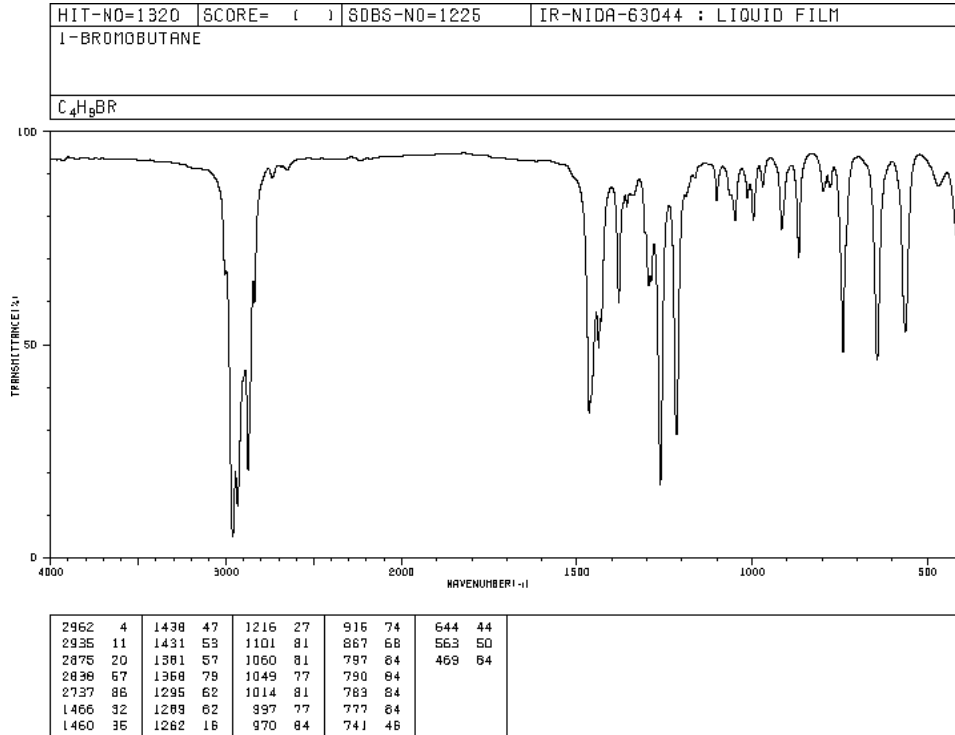


*Es responsabilidad del alumno investigar previamente al laboratorio a que compuestos corresponden los subproductos formados en esta reacción.

D1: Desechos acuosos, inorgánicos de bajo riesgo

D2: Desechos halogenados, deben ir en contenedor apropiado.

ESPECTROS:



BIBLIOGRAFÍA:

1. D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz. 1988. Organic Laboratory Techniques. 3^a Edición. Saunders College Publishing.
2. L. F. Fieser, K. L. Williamson. 1987. Organic Experiments, 7^a Edición. D C Heath and Co.
3. R J Fessenden & J S Fessenden. 1987. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 5^a Edición. PWS. Boston.
4. F A Bettelheim, J M Landesberg. 2000. Laboratory Experiments for General, Organic, and Biochemistry. 4^a Edición. Harcourt Brace College.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

7

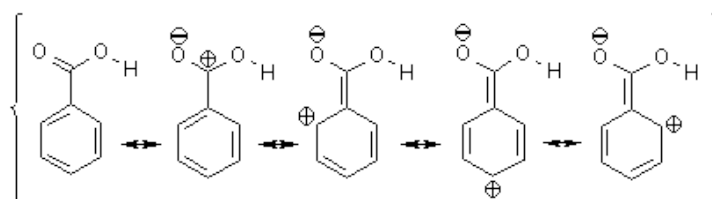
S_EAr: Nitración de ácido benzoico

OBJETIVOS:

- Aprender la nitración de un hidrocarburo aromático mediante una reacción de S_EAr.
- Preparar la mezcla de la nitración del ácido benzoico.
- Aplicar TLC para identificar los compuestos formados.

INTRODUCCIÓN:

El grupo -COOH disminuye la densidad electrónica del anillo bencénico debido a la electronegatividad de los oxígenos. La zona de mayor densidad electrónica se sitúa sobre los dos átomos de oxígeno. El exceso de densidad electrónica del anillo aromático es más tenue que en el benceno.



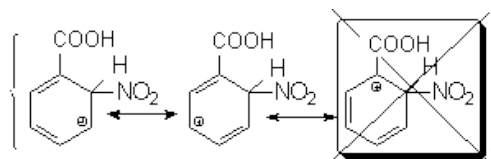
Las formas resonantes con separación de cargas contribuirán relativamente poco al híbrido de resonancia, pero explican por qué las posiciones *orto* y *para* son las más despobladas de densidad electrónica.

El ácido benzoico reacciona 250 veces más lentamente que el benceno. Por tanto, el grupo COOH desactiva el anillo aromático frente a la reacción de S_EAr y aumenta la energía de activación del proceso. Entonces, el ion bencenonio intermedio es menos estable cuando está el grupo -COOH.

La sustitución ocurre mayoritariamente en meta. Por consiguiente, los iones bencenonio correspondientes a los compuestos *orto* y *para* deben ser mucho menos estables que el del meta.

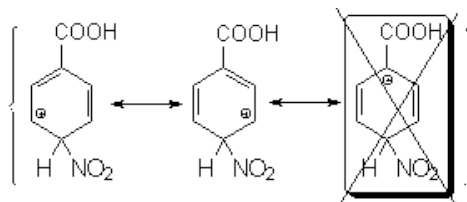
Las formas resonantes de cada uno de los iones nos dan la respuesta:

Sustitución en *orto*:



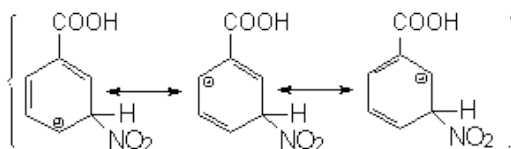
La carga positiva se deslocaliza por las posiciones *orto* y *para* respecto del carbono atacado. En la 3ª forma resonante la carga positiva recae sobre el carbono que soporta el grupo COOH. Ésta resulta muy inestable porque la carga positiva está al lado de un grupo electronegativo. La contribución de esta forma resonante será muy baja. En resumen, el ion bencenonio de la sustitución en *orto* se describe prácticamente con dos formas resonantes.

Sustitución en *para*:



La carga positiva se deslocaliza por las posiciones *orto* y *para* respecto del carbono atacado. En la 3ª forma resonante la carga positiva recae sobre el carbono que soporta el grupo COOH. Ésta resulta muy inestable porque la carga positiva está al lado de un grupo electronegativo. La contribución de esta forma resonante será muy baja. En resumen, el ion bencenonio de la sustitución en *para* se describe prácticamente con dos formas resonantes.

Sustitución en *meta*:



La carga positiva se deslocaliza por las posiciones *orto* y *para* respecto del carbono atacado. En ninguna de las formas resonantes la carga recae sobre el carbono que soporta el grupo COOH. El híbrido de resonancia del ion bencenonio *meta* se describe mediante tres formas resonantes y resulta así menos inestable que sus homólogos *orto* y *para*.

Equipamiento:

- sistemas para reflujo con trampa de gases, agitador magnético, sistema de filtración al vacío.

Materiales:

Ácido benzoico	6 g	
Ácido sulfúrico (conc.)	24 mL	corrosivo, oxidante.
Mezcla nitrante fría (3 mL H ₂ SO ₄ + 3 mL HNO ₃)	6 mL	corrosivo, tóxico.
Fase móvil éter de petróleo – acetato de etilo (1 : 1)		

Procedimiento:

Tome previamente una pequeña muestra de ácido benzoico en un tubo de ensayo y disuélvala en una pequeña cantidad de etanol; luego, siembre como patrón en una placa de cromatografía fina (NOTA 1).

En un matraz esmerilado de 250 mL agregue el ácido benzoico y el ácido sulfúrico, agite vigorosamente hasta que el ácido benzoico se disuelva (NOTA 2). Agregue lentamente la mezcla nitrante y caliente, sin sobrepasar los 100 °C por 30 min, usando un baño maría y trampa para gases (NOTA 3).

Enfriar en baño de agua y luego, en baño de hielo-agua hasta que la temperatura de la mezcla sea inferior a 10 °C. Agregue agua y trozos de hielo a la mezcla de reacción hasta que ya no se forme más precipitado, agite con varilla de vidrio (NOTA 4). Filtre al vacío en embudo Büchner. Recolecte todo el precipitado y recristalice en agua caliente en matraz Erlenmeyer. Deje cristalizar lentamente y filtre al vacío. Tome una pequeña muestra de los cristales obtenidos, disuélvalos en etanol y rotúlelo como producto en la placa TLC. Use como fase móvil éter de petróleo – acetato de etilo (1 : 1), registre el R_f y lo observado en su cuaderno de laboratorio. Guarde su producto en cristizador y en el próximo laboratorio cuando esté seco, calcule su rendimiento experimental.

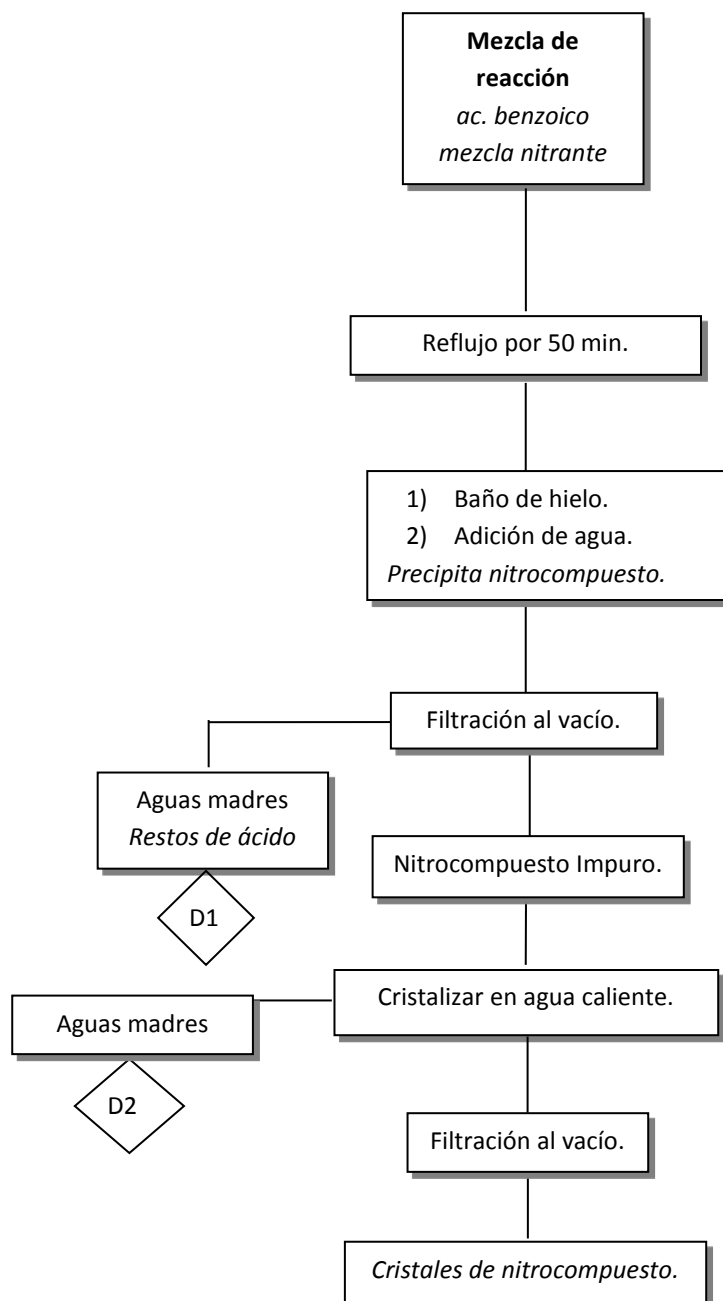
NOTA 1: *No ponga la placa en la cámara hasta que haya obtenido producto, al final de la sesión de laboratorio.*

NOTA 2: *Cuidado, evite quemaduras con ácido sulfúrico.*

NOTA 3: *Agregue lentamente y manipule con cuidado la mezcla nitrante, evite inhalar los vapores que se desprendan.*

NOTA 4: *Al agregar agua a la solución ácida, se calienta, mantenga la temperatura baja. Evite quemaduras.*

Esquema de Trabajo:

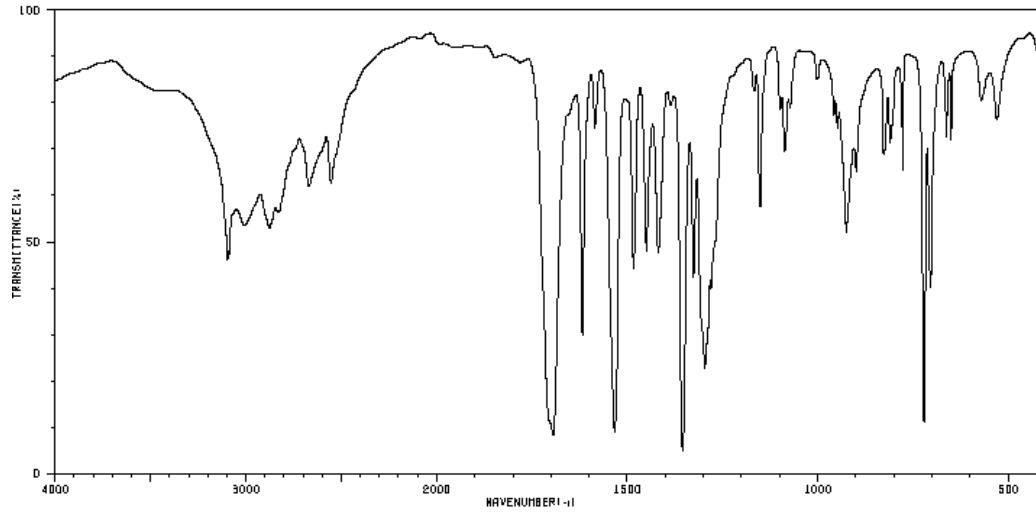


D1: Desechos acuosos ácidos, de bajo riesgo.

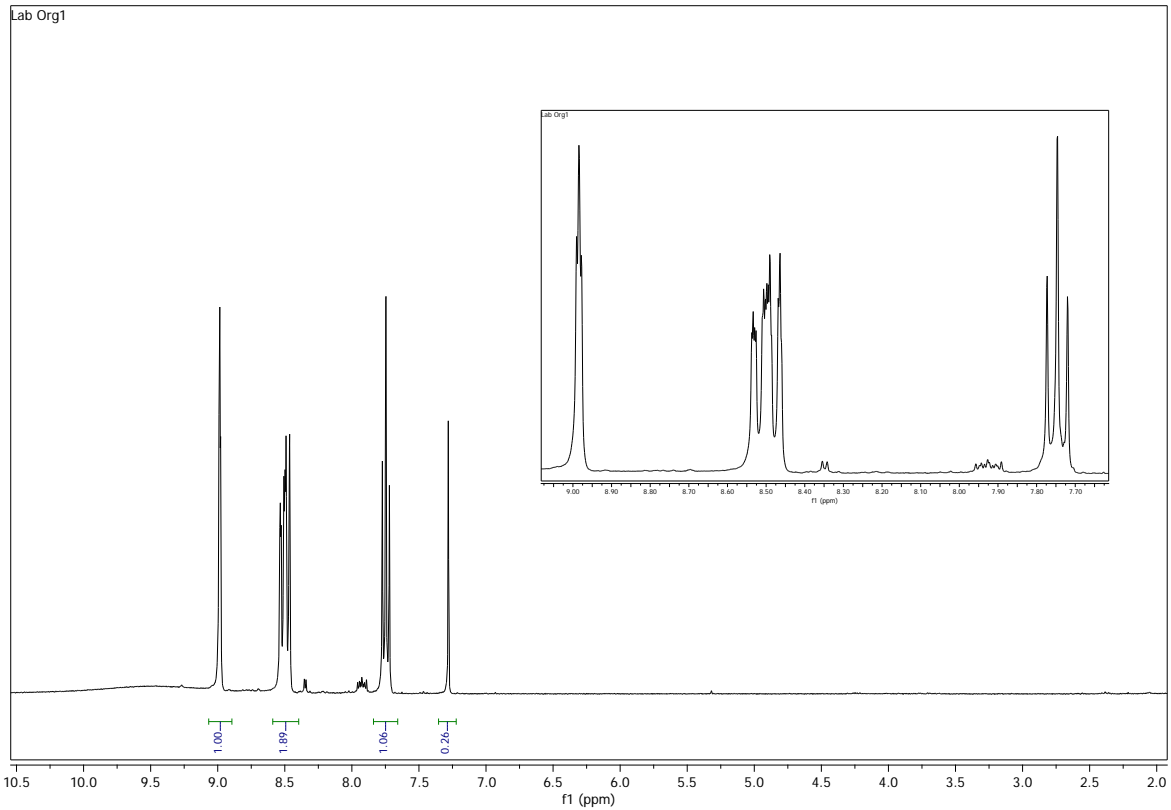
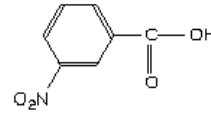
D2: Desechos acuosos, de bajo riesgo.

ESPECTROS:

HIT-NO=3831	SCORE= ()	SDBS-NO=5974	IR-NIDA-09095 : KBR DISC
M-NITROBENZOIC ACID			
C ₇ H ₅ NO ₄			



3097	44	1703	10	1419	46	1098	74	811	58
3087	46	1694	7	1387	77	1086	68	777	62
3004	52	1618	28	1355	4	958	74	721	10
2876	50	1586	72	1327	41	948	72	704	38
2828	53	1533	8	1297	21	925	50	683	70
2869	60	1483	42	1261	38	899	62	651	70
2664	60	1460	48	1162	56	826	68	631	74



BIBLIOGRAFÍA:

1. L.M. Harwood, C.J. Moody, and J.M. Percy. 2008. *Experimental Organic Chemistry, Standard and Microscale*. 2^a Edición. Blackwell Science. Oxford.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

8

COMPUESTOS CARBOXÍLICOS:

Síntesis de Acetato de Isoamilo (esencia de pera)

OBJETIVOS:

- a. Ensayar la preparación de un alcohol con un ácido carboxílico, mediante una esterificación de Fisher.
- b. Aplicar técnicas de separación por destilación y purificación del producto.

INTRODUCCIÓN:

El etanoato de 3-metilbutil, conocido también como esencia de pera, por su olor característico, ha sido identificado como uno de los constituyentes activos de la feromona de alarma de la abeja reina. Un algodón impregnado con acetato de isoamilo, pone en estado de alerta y agitación a las abejas guardianes, las que se colocan cerca de la entrada de la colmena. Este éster puede ser preparado por el método de Fisher a partir de 3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico) y ácido acético por calentamiento en presencia de ácido sulfúrico. El ácido acético se usa en exceso para que la reacción sea completa. Después de la extracción con diclorometano, el éster es purificado por destilación a presión atmosférica.

Los ésteres son las sales alcohólicas, tanto de los ácidos inorgánicos como de los ácidos carboxílicos. Los ésteres líquidos se han empleado como sustitutos de esencias de algunas frutas debido a su olor agradable.

Si se pone en contacto una base inorgánica con un ácido inorgánico, se forman agua y la sal correspondiente, de modo cuantitativo. En cambio, si se mezcla un alcohol con un ácido carboxílico, la reacción no se verifica de manera sencilla y completa como lo indica la ecuación de abajo. La velocidad de formación de la sal disminuye continuamente hasta llegar a un estado en el que, aparentemente, ya no hay formación del éster; el sistema se encuentra en estado de equilibrio. Frecuentemente el equilibrio es desfavorable para la formación de la sal.

Se puede favorecer la esterificación empleando un exceso de alguno de los reactivos o eliminando alguno de los productos. Por ejemplo, con exceso de etanol o por destilación del éster, respectivamente.

Equipamiento:

- sistemas para reflujo, separación/extracción, filtración al vacío, y destilación

Materiales:

3-metil-1-butanol (alcohol isoamílico)	5,3 mL	irritante
	4,4 g (50 mmol)	
Ácido acético	11,5 mL	corrosivo
	12,0 g (200 mmol)	
Ácido sulfúrico (conc.)	1 mL	corrosivo, oxidante
Diclorometano	30 mL	tóxico
Solución de carbonato de sodio (5 %)	30 mL	
Solución de sulfato de hierro II (5 %)	30 mL	

recién preparada

Procedimiento:

Coloque 3-metil-1-butanol, ácido acético y piedras de ebullición en un matraz esmerilado de 100 mL, agregue el ácido sulfúrico concentrado, agite un poco para homogenizar y caliente a reflujo por 1 hora, con mechero.

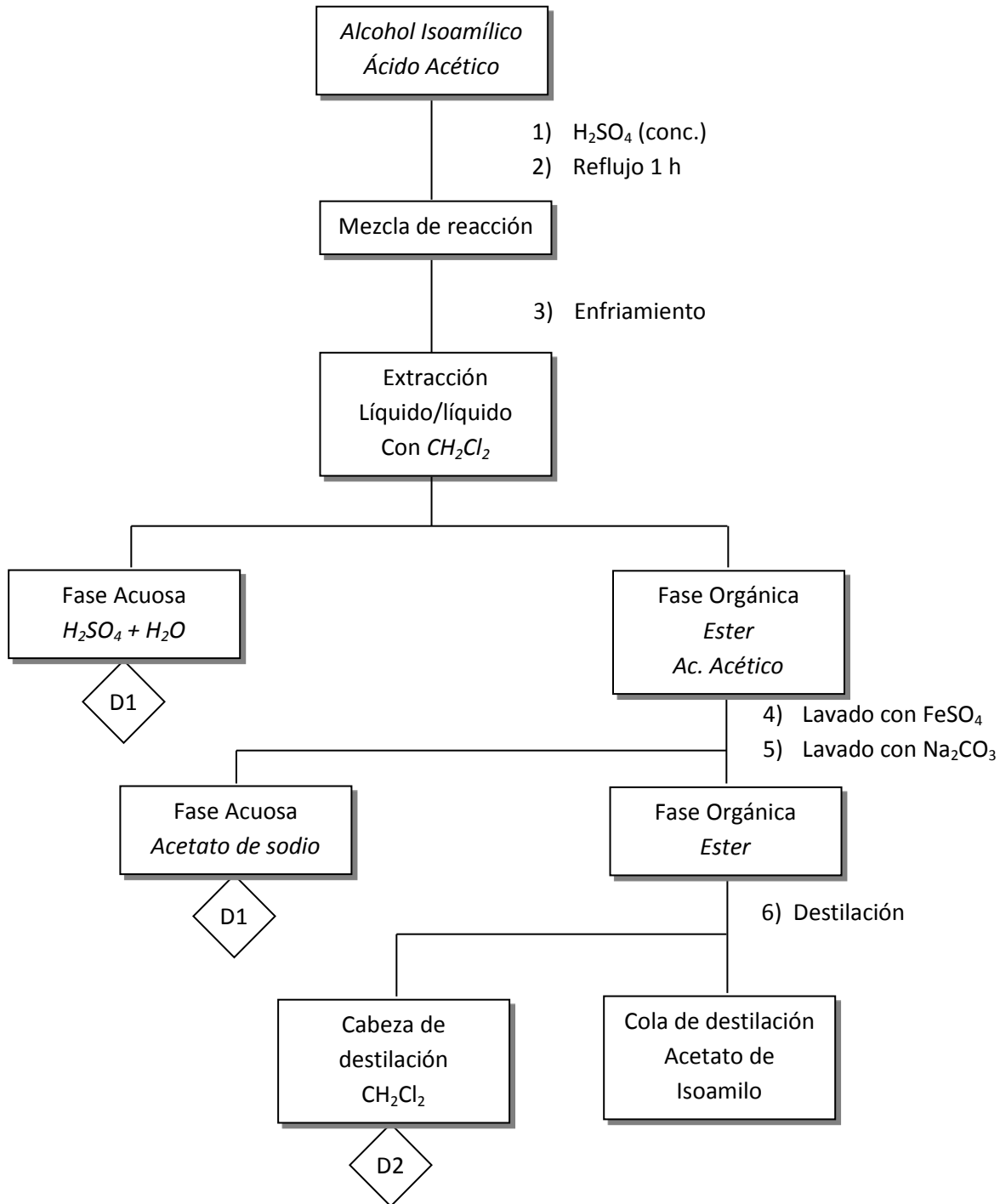
Enfríe el matraz colocándolo en agua fría por unos minutos y luego, en agua con hielo por 2 min. Transfiera a un embudo de separación, arrastre lo que quede de reacción del matraz con 2 porciones de 10 mL de diclorometano. Agregue 10 mL más de diclorometano al embudo y 25 mL de H₂O, agite cuidando de liberar la presión (NOTA 1), permita a las fases orgánica y acuosa separarse. Descarte la fase acuosa y recupere la fase orgánica (¿cuál es la fase orgánica, y qué la constituye?). Lave la fase orgánica en el embudo de separación con 30 mL de solución de sulfato de hierro (II), y luego con 2 porciones de 15 mL de solución de carbonato de sodio (NOTA 2). Seque la fase orgánica, dejándola reposar, en sulfato de sodio anhidro por 5 min. Filtre en papel plegado múltiple sobre un balón de destilación de 50 mL. Primero destilará el diclorometano (peb. ~40°C) (NOTA 3) como cabeza de destilación y recoja como producto la fracción que destila sobre 80 °C. Anote el punto de ebullición en el que obtiene su compuesto. Péselo en tubo seco, entregue el tubo y calcule rendimiento experimental.

NOTA 1: *Cuidado, generación de gas, NO inhalar.*

NOTA 2: *Cuidado, generación de CO₂, abra la llave y libere la presión.*

NOTA 3: *El diclorometano es un compuesto tóxico, NO lo inhale, y NO lo deseche en el alcantarillado, debe ser desechado en recipientes adecuados ubicados en el laboratorio.*

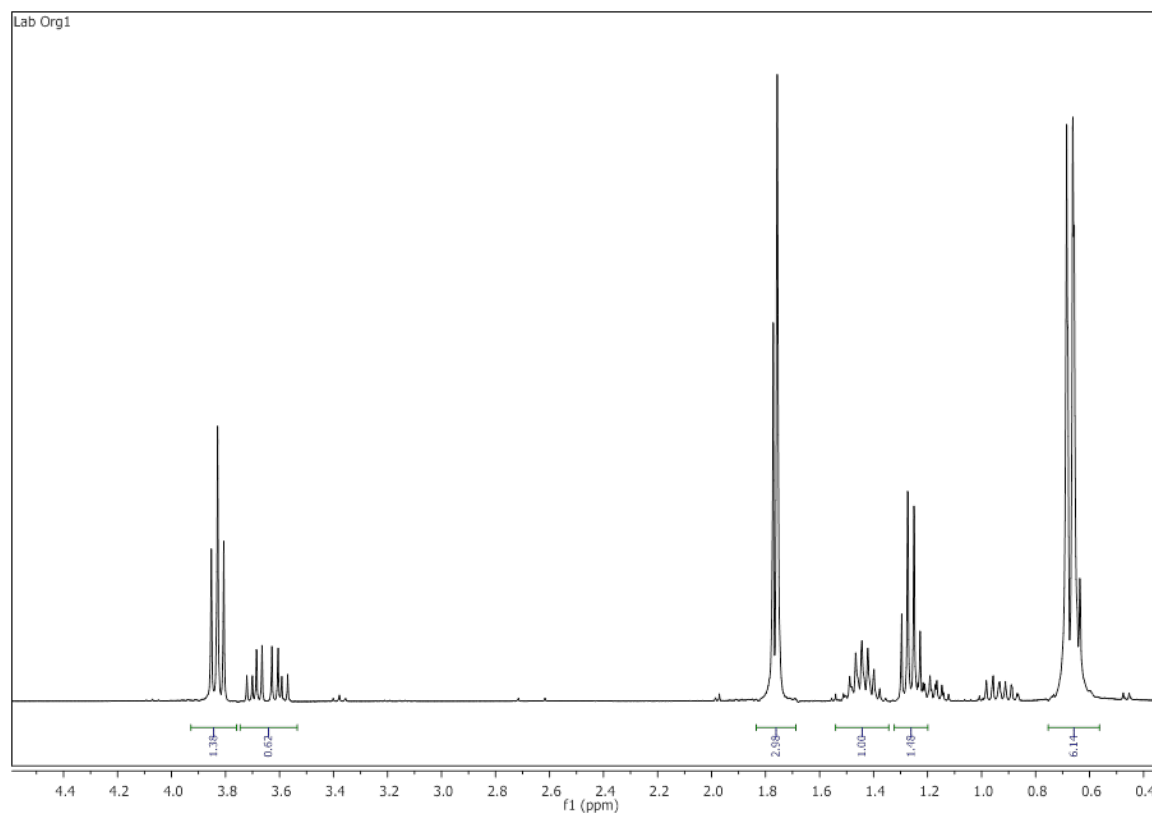
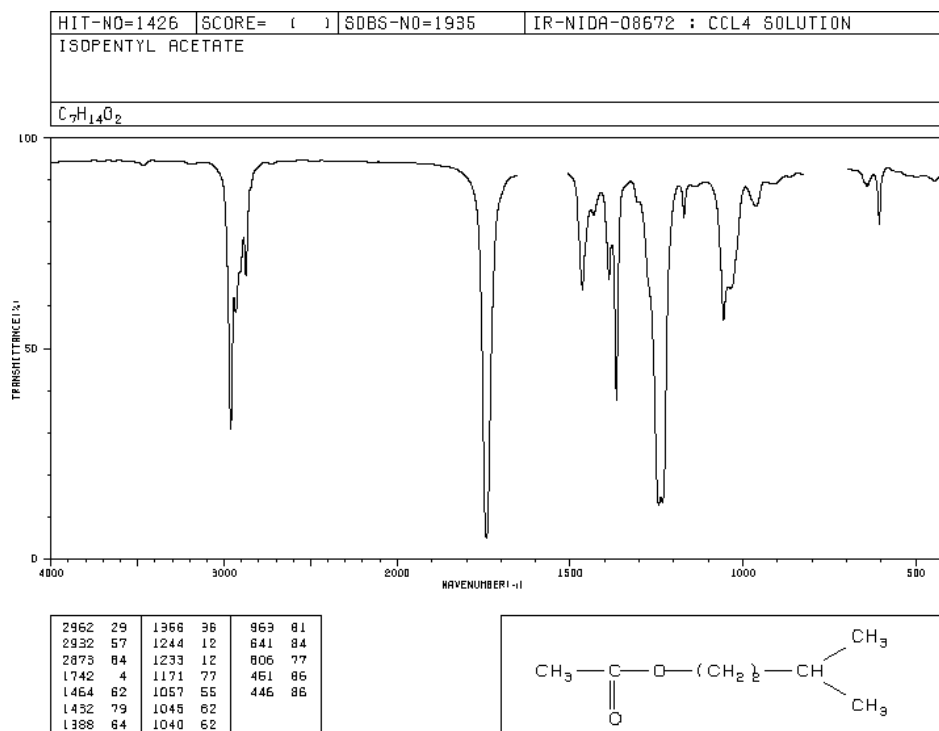
Esquema de Trabajo:



D1: Desechos acuosos, bajo riesgo

D2: Desechos halogenados, deben ir en contenedor apropiado.

ESPECTROS:



BIBLIOGRAFÍA:

1. L.M. Harwood, C.J. Moody, and J.M. Percy. 2008. *Experimental Organic Chemistry, Standard and Microscale*. 2ª Edición. Blackwell Science. Oxford.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

9A

COMPUESTOS NITROGENADOS:

Formación de amidas

OBJETIVOS:

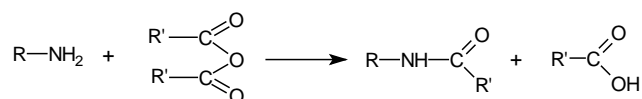
- Proteger una amina aromática mediante la formación de una amida aromática.
- Aplicar técnicas de separación y purificación del producto.

INTRODUCCIÓN:

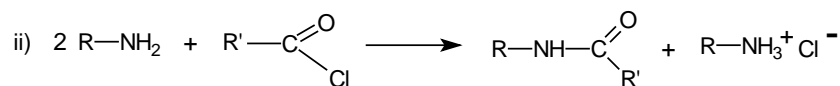
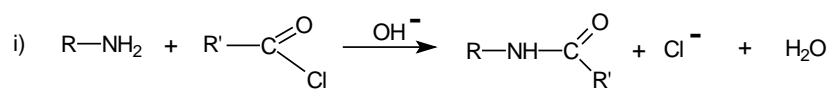
Las amidas tienen la fórmula global $R\text{-CONR}'R''$. Si R' y R'' son H, la fórmula corresponde a una amida primaria; si $R' = H$ y $R'' =$ radical alquilo o arilo, se trata de una amida secundaria y si tanto R' como R'' son radicales orgánicos, entonces la amida es terciaria. Las amidas son los derivados 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 en la forma de 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.



Equipamiento:

- termómetro, sistema de filtración al vacío, sistema de enfriamiento con hielo-sal.

Materiales:

anilina	5 mL	tóxico.
ácido clorhídrico	4,5 mL	corrosivo.
anhídrido acético	6,5 mL	corrosivo, irritante e inflamable.
acetato de sodio	8,25 g	corrosivo.

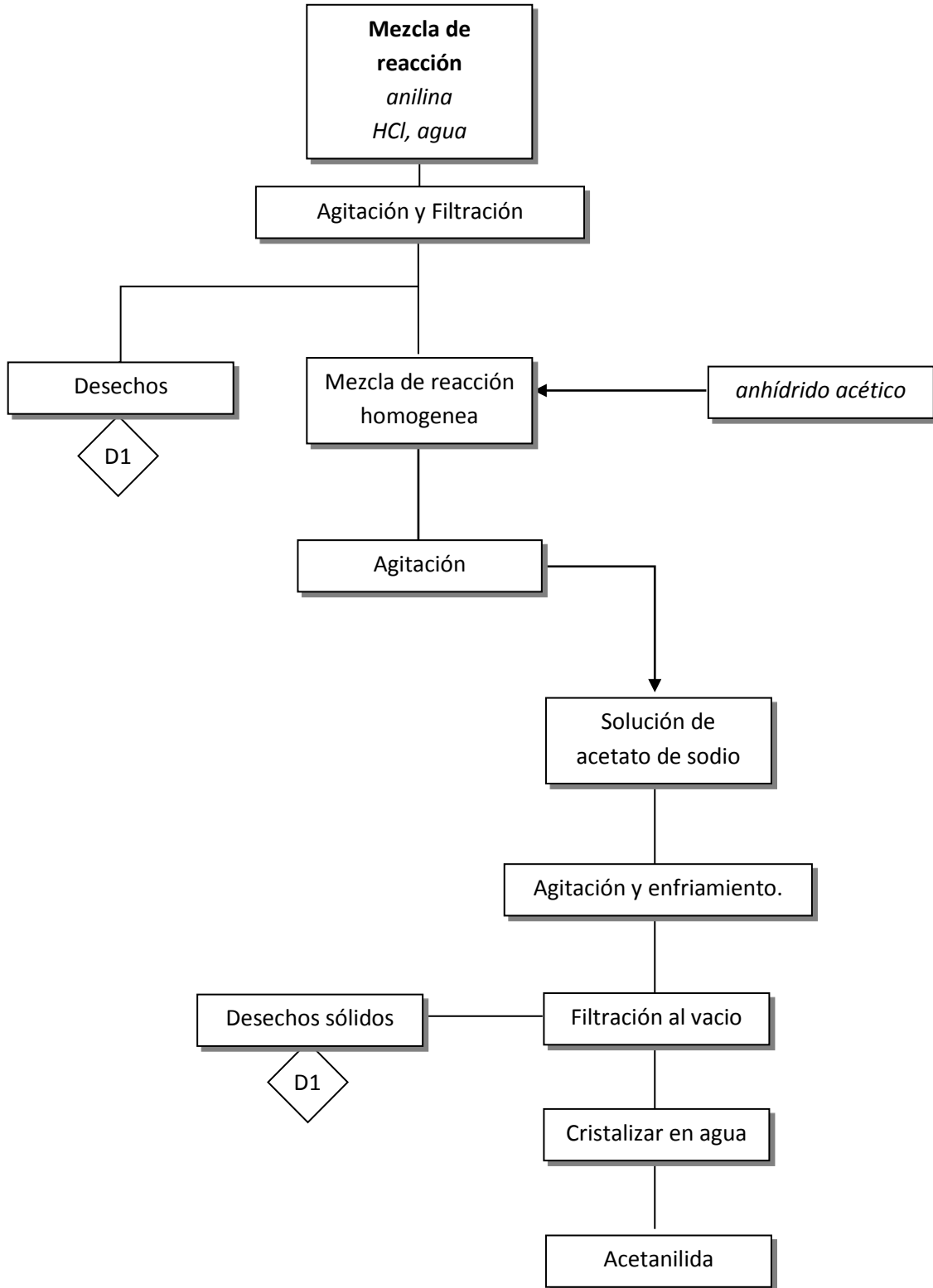
Procedimiento:

En un matraz Erlenmeyer esmerilado de 250 mL, se colocan: 100 mL de H₂O, ácido clorhídrico y anilina (NOTA 1). Se agita hasta que la anilina se disuelve completamente y se filtra a través de un filtro plegado. A la solución resultante, se le añade anhídrido acético (NOTA 2). Se agita e inmediatamente se vacía la mezcla en una solución preparada con acetato de sodio y 25 mL de H₂O. Se agita vigorosamente y se enfría con hielo. Se filtra al vacío, se lava con agua, se escurre bien sobre un papel filtro. Se recristaliza en H₂O. Tome una pequeña muestra de los cristales obtenidos, disuélvalos en etanol y rotúlelo como producto en la placa TLC. Use como fase móvil éter de petróleo – acetato de etilo (1 : 1), registre el R_f y lo observado en su cuaderno de laboratorio.

NOTA 1: *La anilina es MUY tóxica, evite el contacto con la piel. Evite la inhalación de ácido clorhídrico. No la vierta en el alcantarillado.*

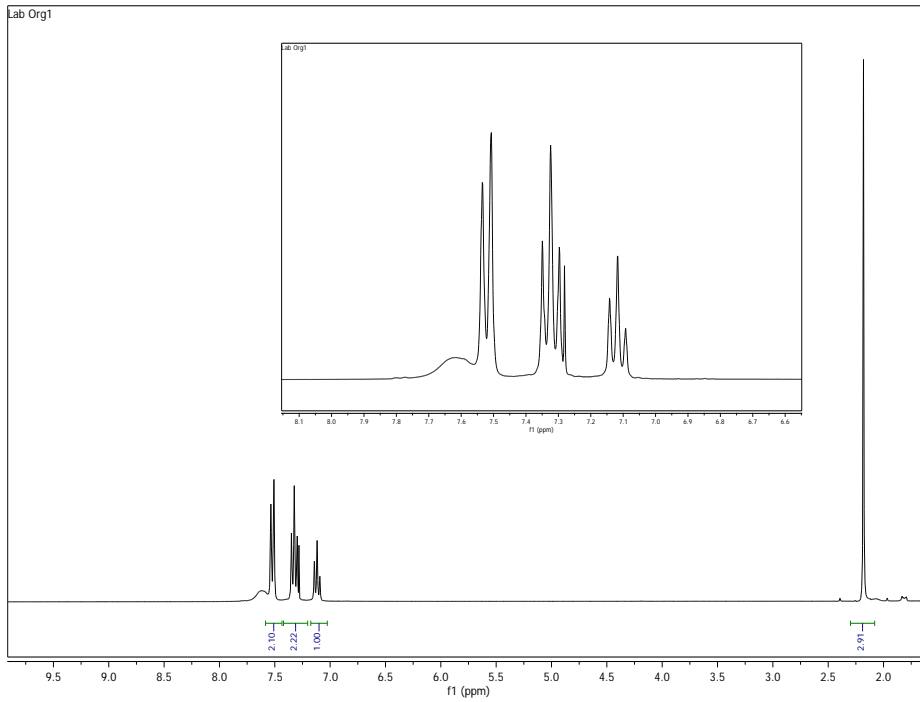
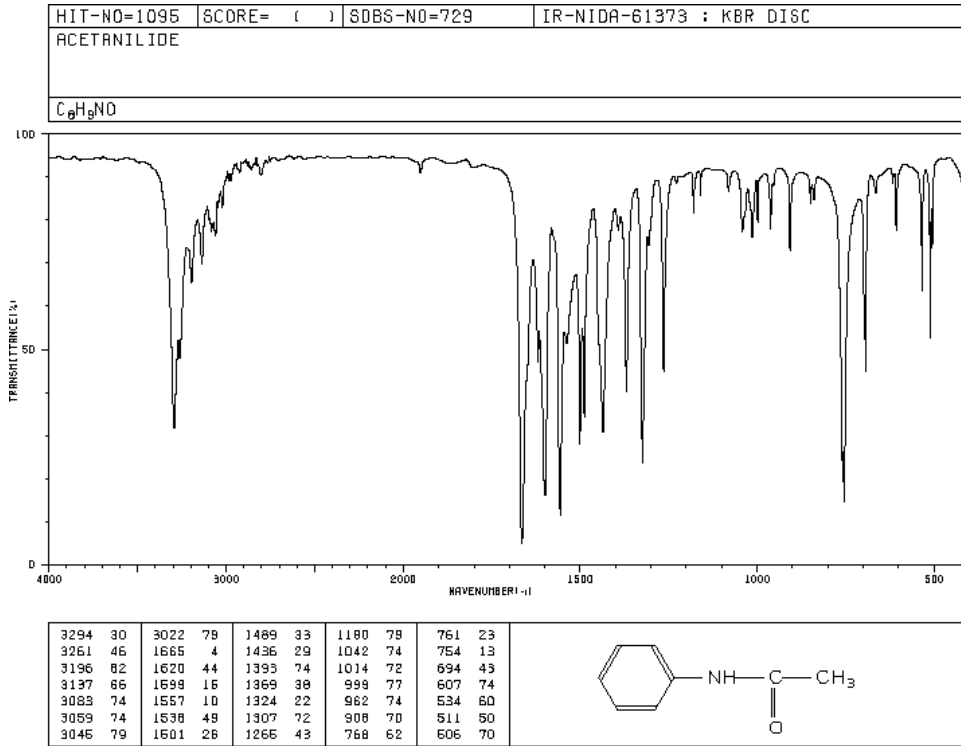
NOTA 2: *El anhídrido acético es corrosivo, evite el contacto con la piel.*

Esquema de Trabajo:



D1 : puede ser desechado en un recipiente común.

ESPECTROS:



BIBLIOGRAFÍA:

1. A. I. Vogel. 1956. A Textbook of Practical Organic Chemistry. 3ª Edición. Longmans, Green and Co. Ltd. Londres.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

9B

COMPUESTOS NITROGENADOS:

Sustitución electrofílica aromática (S_{EAr})

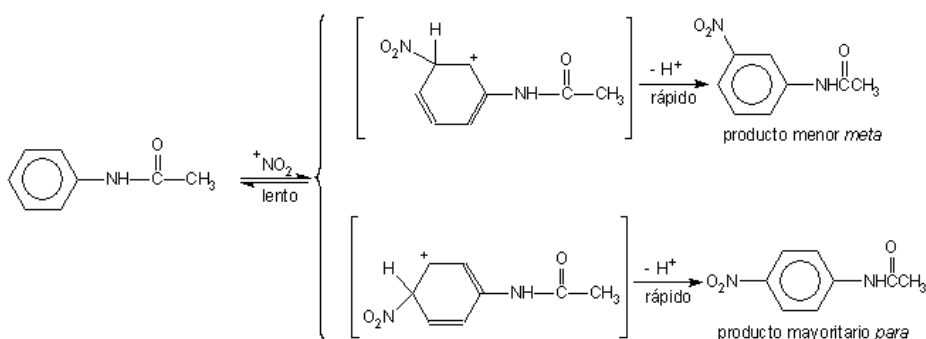
OBJETIVOS:

- Familiarizarse con la nitración de una amida aromática mediante una S_{EAr} .
- Aplicar técnicas de separación y purificación del producto.

INTRODUCCIÓN:

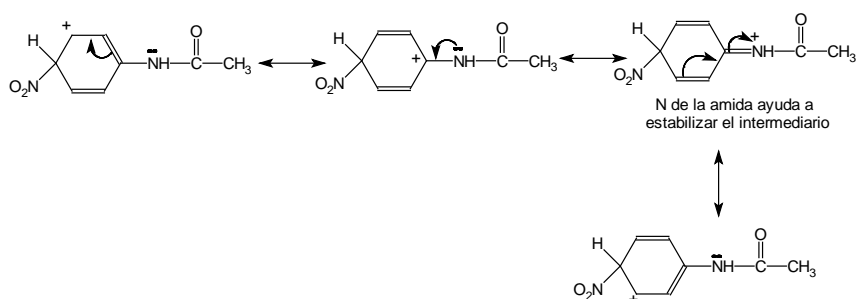
El mecanismo para una segunda sustitución en el anillo bencénico es similar al de la primera sustitución.

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 de los electrones π del anillo bencénico y también por el par desapareado de electrones del átomo de nitrógeno del grupo amida.

Estructuras resonantes del 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.

Equipamiento:

- termómetro, sistema de filtración al vacío, sistema de enfriamiento con hielo-sal.

Materiales:

acetanilida	5 g	tóxico.
ácido acético glacial	8 mL	corrosivo, irritante, tóxico.
ácido sulfúrico	8 mL	oxidante, tóxico, corrosivo.
mezcla nitrante (HNO ₃ – H ₂ SO ₄)	3 y 4 mL respectivamente.	oxidante, tóxico, corrosivo, irritante.
solución de Na ₂ H(PO ₃) ₄	100 mL al 5%	corrosivo.
etanol		

Procedimiento:

Tome previamente una pequeña muestra de acetanilida en un tubo de ensayo y disuélvala en una pequeña cantidad de etanol, luego siembre como patrón en una placa de cromatografía fina (NOTA 1).

Colocar la acetanilida en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, agregar ácido acético glacial (NOTA 2). Enfriar el matraz en un baño de hielo (por debajo de los 20° C). Luego, agregar H₂SO₄ conc. 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 conc. + 4 mL H₂SO₄ conc.), ± 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.

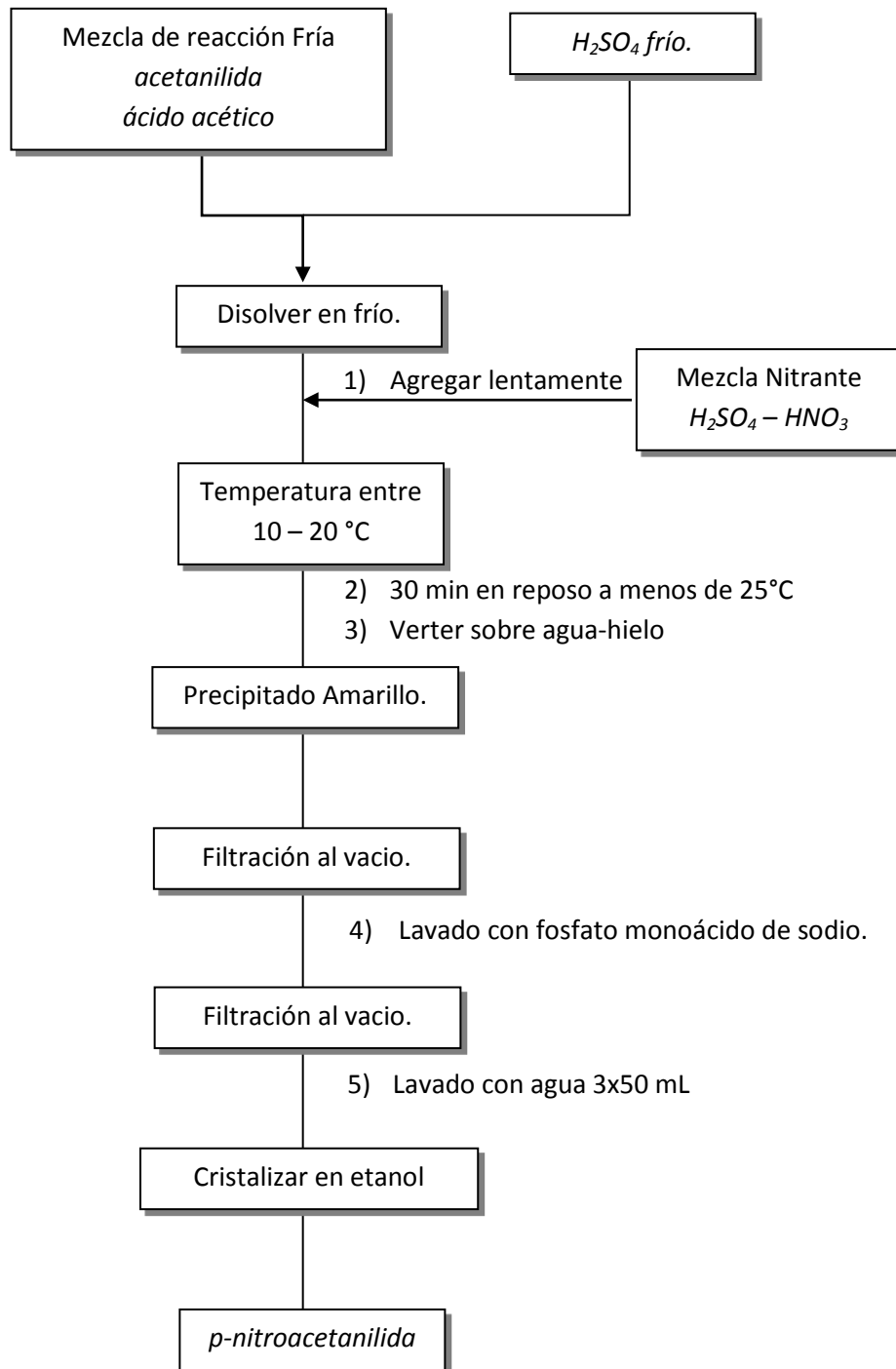
Vaciar la solución en un matraz de 250 mL que contenga 80 mL de agua y 20 gr de hielo. Filtrar al vacío.

Transferir el precipitado amarillo pálido a un matraz de 250 mL y agregar la 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 recristaliza en etanol (± 150 mL si después de agregar los 150 mL de etanol queda turbio se debe filtrar en caliente). Tome una pequeña muestra de los cristales obtenidos, disuélvalos en etanol y rotúlelo como producto en la placa TLC. Use como fase móvil éter de petróleo – acetato de etilo (1 : 1), registre el Rf y lo observado en su cuaderno de laboratorio. En la siguiente sesión de laboratorio, pese su producto y calcule su rendimiento experimental.

NOTA 1: *No ponga la placa en la cámara hasta que haya obtenido producto, al final de la sesión de laboratorio.*

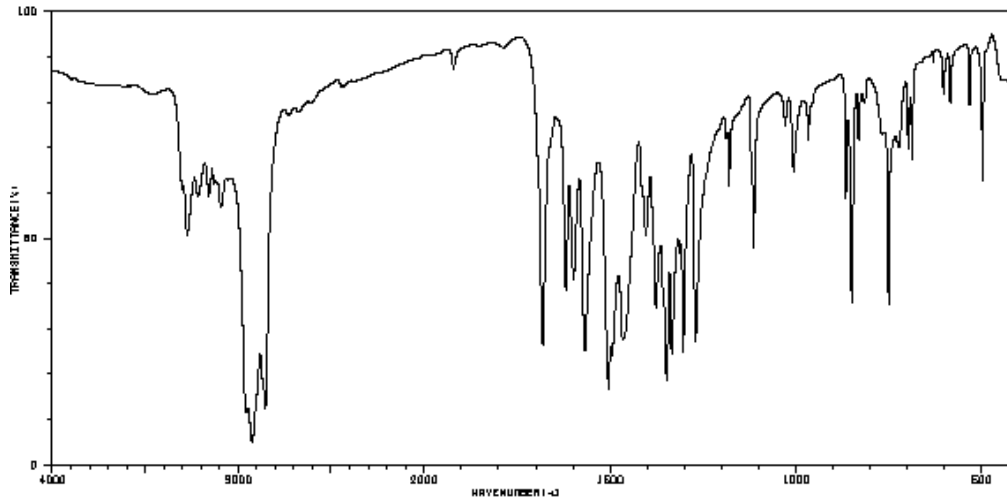
NOTA 2: *Utilice GAFAS al manipular el ácido sulfúrico y la mezcla nitrante. Evite quemaduras.*

Esquema de Trabajo:

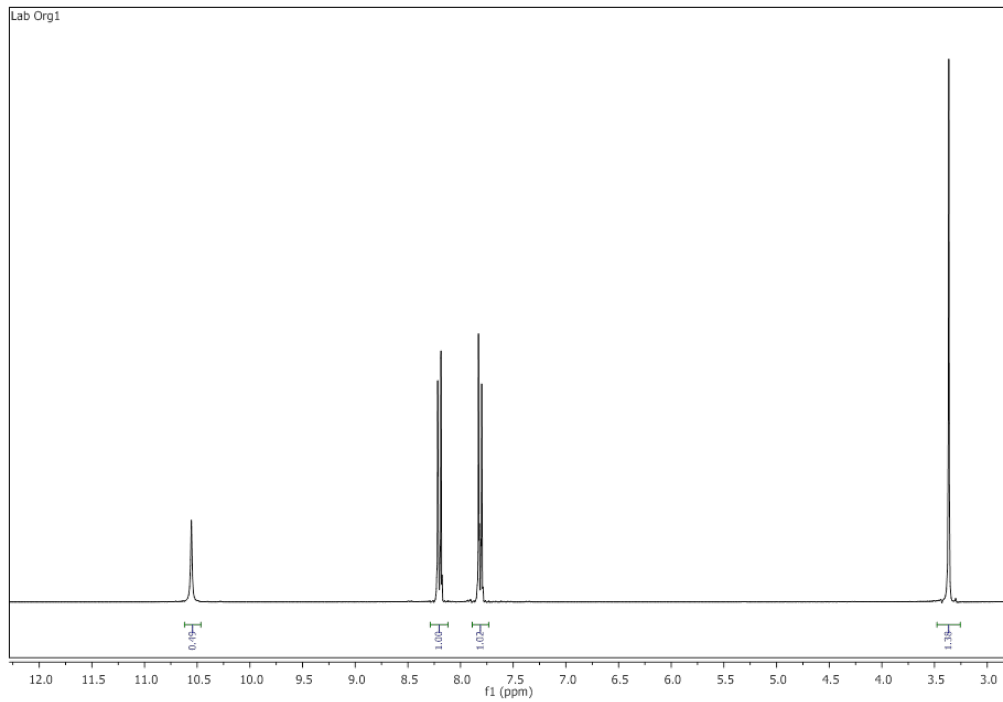
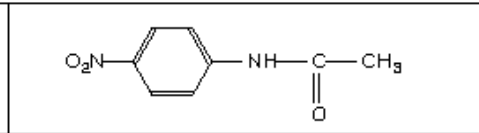


ESPECTROS:

HIT-NO=4607	SCORE= ()	SOBS-NO=10743	IR-NIDA-13951 : NUJOL MULL
4'-NITROACETANILIDE			
C ₈ H ₉ N ₂ O ₃			



3276	48	1661	26	1404	49	1270	26	860	54
3216	67	1619	97	1377	33	1179	68	832	68
3169	67	1600	38	1367	36	1119	60	761	34
3094	66	1560	24	1348	17	1114	46	723	68
2966	10	1604	16	1334	23	1006	62	698	66
2926	4	1496	23	1312	44	967	68	688	64
2864	12	1466	26	1303	23	866	67	497	60



BIBLIOGRAFÍA:

1. R J Fessenden & J S Fessenden. 1987. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 5ª Edición. PWS. Boston.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

9C

COMPUESTOS NITROGENADOS:

Hidrólisis de amidas aromáticas

OBJETIVOS:

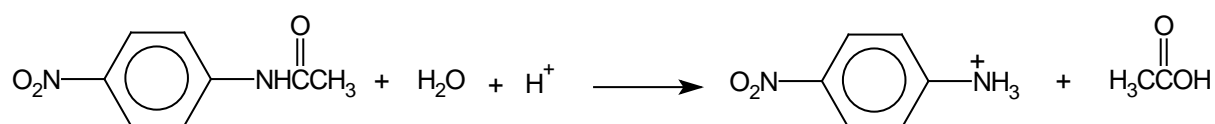
- Aprender a desproteger una amida aromática para la formación de una amina aromática sustituida.
- Aplicar técnicas de separación y purificación del producto.

INTRODUCCIÓN:

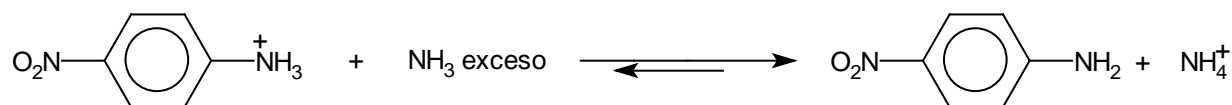
Las amidas pueden ser hidrolizadas por una base o ácido fuertes: ambos tipos de reacciones son irreversibles.

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:



Equipamiento:

- termómetro, sistema de filtración al vacío, sistema de enfriamiento con hielo-sal.

Materiales:

<i>p</i> -nitroacetanilida	1,5 g	combustible.
ácido sulfúrico	8 mL	oxidante, tóxico, corrosivo.
solución de NaOH 40%	50 mL	corrosivo.

Procedimiento:

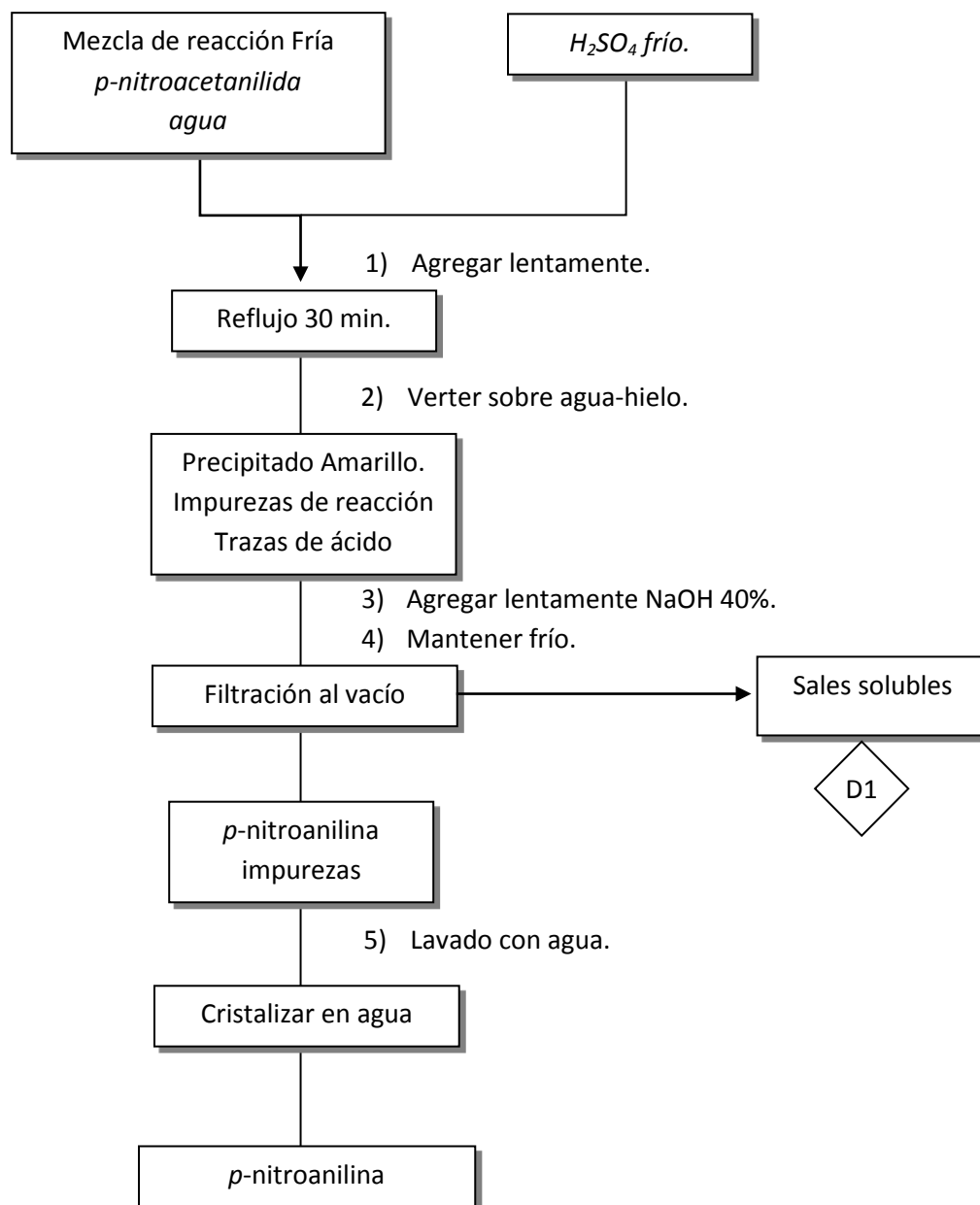
Tome previamente una pequeña muestra de *p*-nitroacetanilida en un tubo de ensayo y disuélvala en una pequeña cantidad de etanol, luego siembre como patrón en una placa de cromatografía fina (NOTA 1).

En un matraz esmerilado de 100 mL, se colocan la *p*-nitroacetanilida y 8 mL de agua. Se añaden lentamente el 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 debe enfriar y agitar bien, ya que es una reacción exotérmica. La mezcla fría se filtra al vacío y se lava bien con agua fría. El producto crudo se recristaliza en agua. Tome una pequeña muestra de los cristales obtenidos, disuélvalos en etanol y rotúlelo como producto en la placa TLC. Use como fase móvil éter de petróleo – acetato de etilo (1 : 1), registre el R_f y lo observado en su cuaderno de laboratorio. Compare los R_f de los tres nitrocompuestos sintetizados hasta ahora. En la siguiente sesión de laboratorio pese el producto seco y calcule su rendimiento experimental.

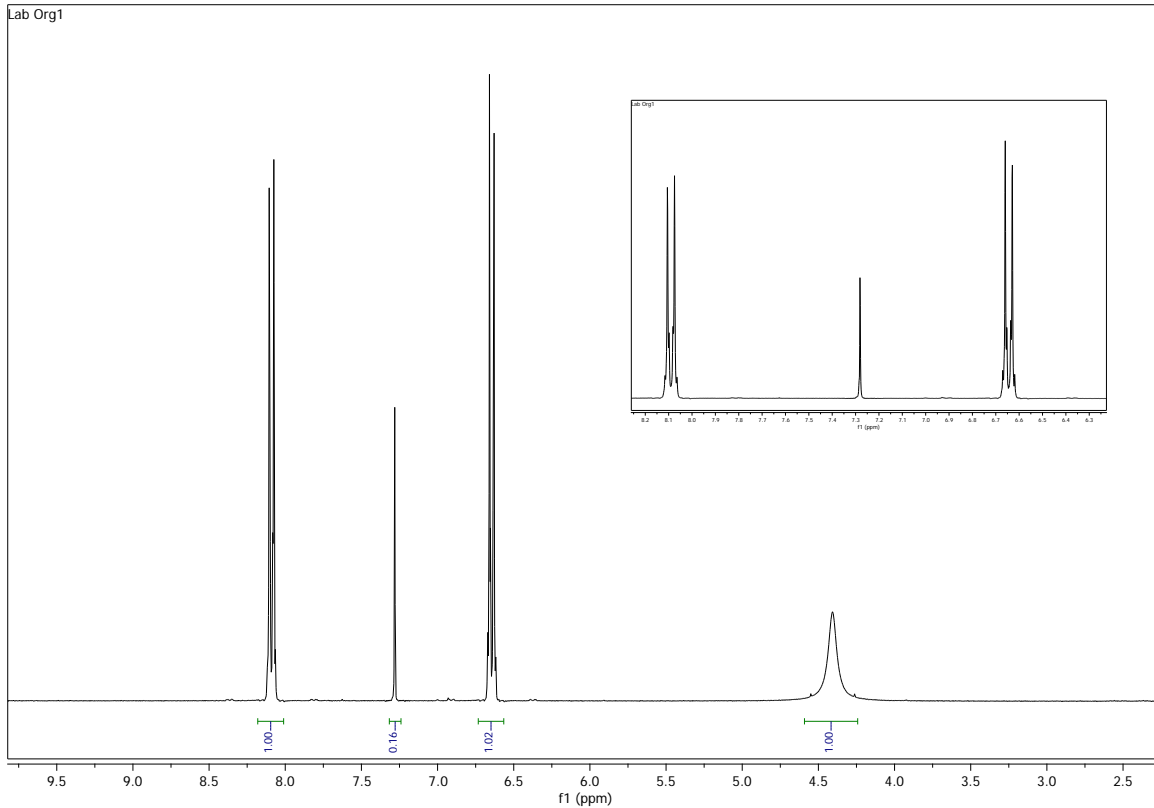
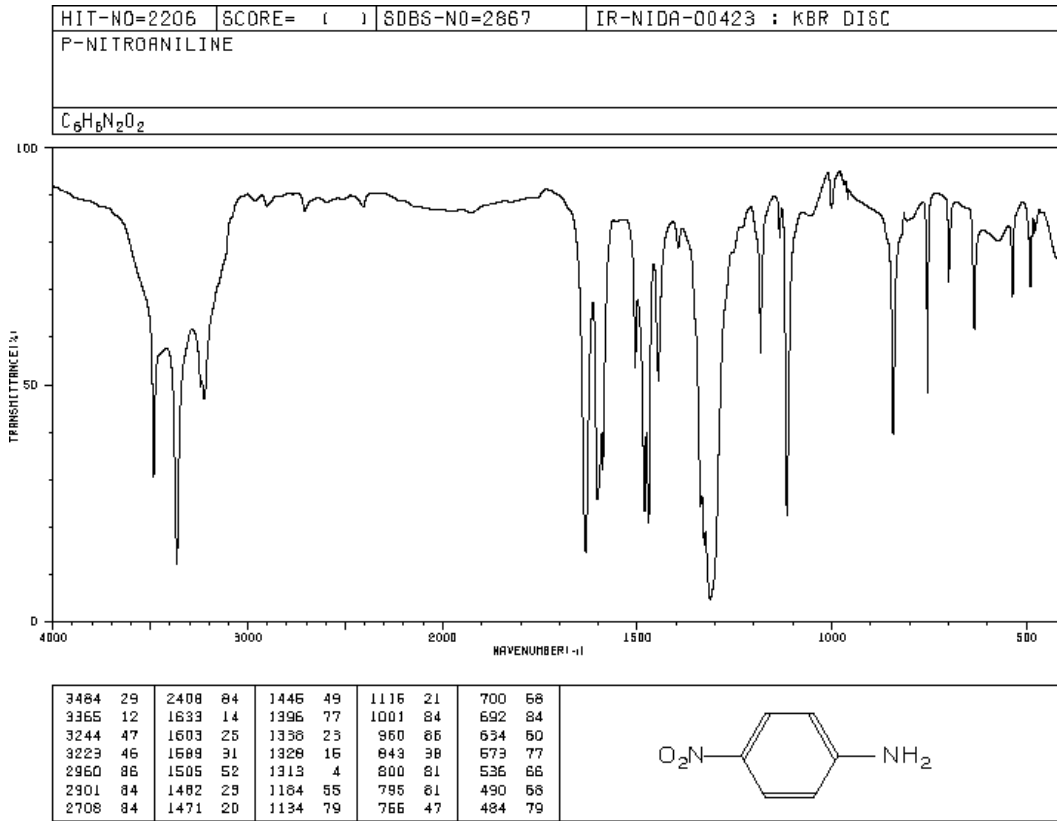
NOTA 1: *No ponga la placa en la cámara hasta que haya obtenido producto, al final de la sesión de laboratorio.*

Esquema de Trabajo:



D1: Desechar en el desagüe, adecuadamente.

ESPECTROS:



BIBLIOGRAFÍA:

1. R J Fessenden & J S Fessenden. 1987. Techniques and Experiments for Organic Chemistry. 5ª Edición. PWS. Boston.
2. J R Mohring, D C Neckers. 1973. Laboratory Experiments in Organic Chemistry. 2ª Edición. Van Nostrand Co. N. York.

NOTAS:

TRABAJO PRÁCTICO

10

COLORANTE

Síntesis del colorante *Rojo-para*

OBJETIVOS:

- Ensayar una reacción de formación de sal de diazonio a partir de una amina.
- Síntesis del colorante *Rojo-para*, a partir de *p*-nitroanilina y β -naftol.

INTRODUCCIÓN:

En química, se llama colorante a la sustancia capaz de absorber determinadas longitudes de onda de espectro visible. Los colorantes son sustancias que se fijan en otras sustancias y las dotan de color de manera estable ante factores físicos/químicos como por ejemplo: luz, lavados, agentes oxidantes, etc. El soporte químico de la mayor parte de los colorantes naturales y de todos los artificiales son anillos aromáticos derivados del benceno.

El Benceno al igual que todos los hidrocarburos aromáticos, originalmente es una sustancia incolora que puede absorber radiaciones dentro del espectro de la luz ultravioleta, es decir a menos de 400 nanómetros. Si se produce una reacción química e introducimos radicales químicos, el derivado del benceno que se obtiene puede absorber radiación luminosa, dentro del espectro visible y nos mostrará color. A los radicales químicos responsables de la modificación molecular a la que se debe la aparición del color se les llama grupo cromóforo. Se denomina cromógeno al conjunto formado por el grupo cromóforo y el anillo bencénico. Cromógeno no es sinónimo de colorante ya que el cromógeno no siempre tiene afinidad por el tejido o no se une fuertemente al tejido. Otras veces el colorante puede perder temporalmente, su capacidad para absorber radiación lumínica dentro del espectro visible. Esto ocurre generalmente por la reducción del grupo cromóforo que lo transforma en un leuco derivado. En estos casos el color suele aparecer tras realizar una oxidación que restaura el grupo cromóforo, esto ocurre cuando no se almacena correctamente. El anillo bencénico puede llevar uno o dos grupos cromóforos.

Equipamiento:

- termómetro, sistema de filtración al vacío, sistema de enfriamiento con hielo-sal.

Materiales:

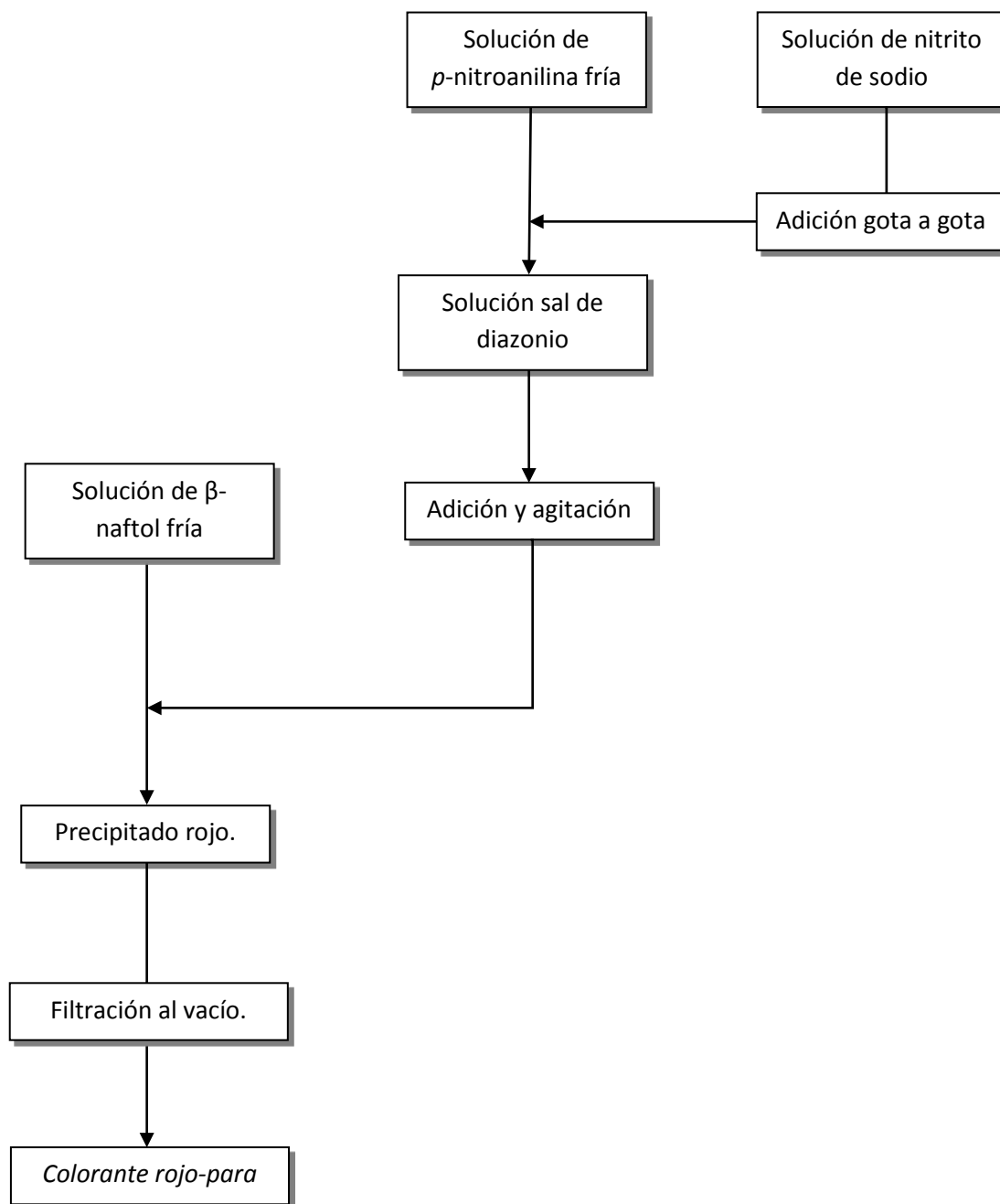
<i>p</i> -nitroanilina	1,4 g	tóxico, contaminante.
β -naftol	1,5 g	tóxico.
nitrito de sodio	0,75 g	oxidante, tóxico, contaminante.
solución de NaOH 2N	10 mL	corrosivo.
solución de H ₂ SO ₄	5 mL	corrosivo.
sal común	baño hielo-sal	

Procedimiento:

Disolver el β -naftol con 10 mL de solución de hidróxido de sodio en un matraz Erlenmeyer de 100 mL y poner en baño de hielo sal. Disolver el nitrito de sodio en 5 mL de agua en un vaso de 100 mL. Prepare una suspensión de *p*-nitroanilina con solución de ácido sulfúrico en un matraz Erlenmeyer de 100 mL (NOTA 1) y colóquelo en un baño hielo sal. Cuando la suspensión de *p*-nitroanilina este bajo los 10 °C, agregue lentamente y gota a gota, la solución de nitrito de sodio, cuide que la temperatura no supere los 10 °C. Una vez preparada la solución de sal de diazonio (*p*-nitroanilina más nitrito de sodio), agréguela lentamente con agitación sobre la solución de β -naftol. Después de la adición siga agitando para asegurar que se complete la reacción. El colorante precipita durante la adición de solución de sal de diazonio. Filtre al vacío y deje secar.

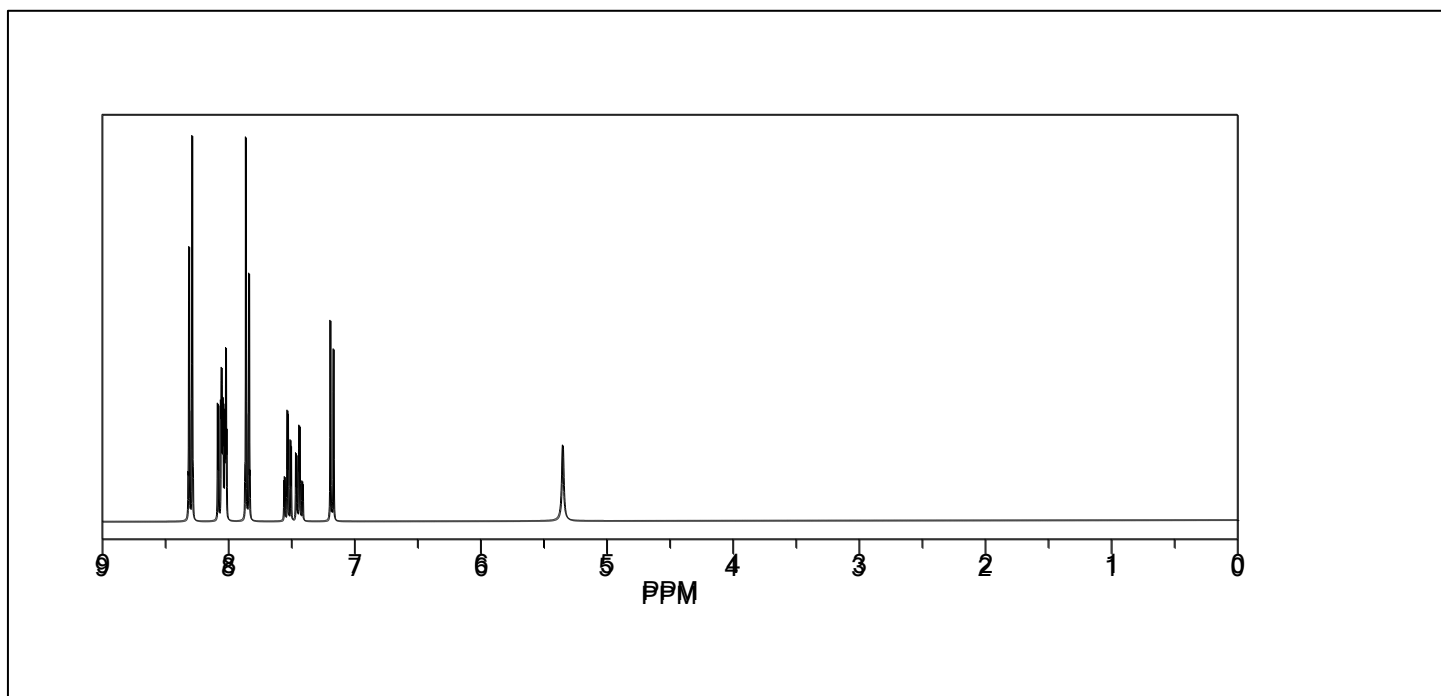
NOTA 1: *Agite bien con varilla de vidrio.*

Esquema de Trabajo



[100]

ESPECTROS:



BIBLIOGRAFÍA:

1. Universidad Autónoma de México. Experimentación en Síntesis Orgánica.

NOTAS: