Cuaderno de Experimentos para los Cursos de

Laboratorio de Química orgánica I y II

Cirilo García Martínez
Yara Ramírez Quirós
Josefina Tapia Cervantes

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo
Azcapotzalco

Cuaderno de experimentos para los cursos de Laboratorio de Química Orgánica I y II

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Cuaderno de Experimentos para los Cursos de Laboratorio de Química Orgánica I y II.
Este material fue dictaminado y aprobado para su publicación por el Consejo Editorial de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, en su sesión del día 15 de diciembre de 2009.

CUADERNO DE EXPERIMENTOS PARA LOS CURSOS DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA I Y II

AZCAPOTZALCO
CONS. BIBLIOTECA

CIRILO GARCÍA MARTÍNEZ

YARA RAMÍREZ QUIRÓS

JOSEFINA TAPIA CERVANTES

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

2888734

2010

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Enrique Pablo Alfonso Fernández Fassnacht
Rector General

Mtra. Iris Santacruz Fabila
Secretaria General

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Mtra. Gabriela Paloma Ibáñez Villalobos
Rectora

Ing. Darío Eduardo Guaycochea Guglielmi
Secretario

Dr. Luis Jorge Soto Walls
Coordinador General De Desarrollo Académico

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Dr. Emilio Sordo Zabay
Director de la División de Ciencias Básicas

Dr. Gabriel Soto Cortés
Secretario Académico

C.P. Rosa Ma. Benítez Mendoza
Jefa de la Oficina de Producción Editorial y Difusión

M. en E. Concepción Asuar
Corrección de estilo y editorial

D.C.G. Juan Manuel Galindo Medina
Diseño Gráfico

Cuaderno de experimentos para los cursos de Laboratorio de Química Orgánica I y II
Primera edición, 2010

D.R.© 2010 Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas
Del. Azcapotzalco, C. P. 02200, México, DF

D.R.© 2010
Cirilo García Martínez gmc@correo.azc.uam.mx
Yara Ramírez Quirós yararq@correo.azc.uam.mx

ISBN del libro: 978-607-477-341-5
Impreso en México / Printed in Mexico

Índice de Materias

INTRODUCCIÓN 9
Recomendaciones para los estudiantes 10
Recomendaciones para el profesor 11
Recomendaciones de seguridad 11

CURSO DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA I 13
Experimento LQOI-1. Recristalización de ácido acetilsalicílico 15
Experimento LQOI-2. Extracción de aceite de coco 17
Experimento LQOI-3. Purificación de acetona por destilación 19
Experimento LQOI-4. Fundamentos de la cromatografía en columna y en capa delgada 21
Experimento LQOI-5. Transformación de ácido maleico en ácido fumárico 24
Experimento LQOI-6. Aislamiento y determinación de la pureza óptica del ácido (*S*)-(+)-2-(6-metoxi-2-naftil)propanoico contenido en diferentes marcas comerciales de Naproxen 25
Experimento LQOI-7. Preparación de cloruro de *ter*-butilo 27
Experimento LQOI-8. Oxidación de tolueno 29

CURSO DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II 31
Experimento LQOII-1A. Análisis cualitativo de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos por correlación química 33
Experimento LQOII-1B. Análisis cualitativo de compuestos carbonílicos, carboxílicos y derivados de ácido carboxílico por espectroscopía de infrarrojo 36
Experimento LQOII-2A. Oxidación de 3β-hidroxicolestano con reactivo de Jones 37
Experimento LQOII-2B. Oxidación de ciclohexanol con hipoclorito de sodio 39
Experimento LQOII-3A. Reducción de acetofenona con hidruro de boro-sodio 41
Experimento LQOII-3B. Obtención de difenilmetanol 43
Experimento LQOII-4. Preparación y aislamiento de 4-fenil-3-buten-2-ona 45
Experimento LQOII-5A. Recuperación e hidrólisis de ácido acetilsalicílico 47
Experimento LQOII-5B. Reacción de Cannizzaro 49
Experimento LQOII-6A. Preparación de salicilato de metilo 51
Experimento LQOII-6B. Preparación de acetato de bencilo 53
Experimento LQOII-7. Análisis cualitativo de aminas 55
Experimento LQOII-8. Reducción de nitrobenceno 57

Índice Temático 59

INTRODUCCIÓN

Los experimentos contenidos en este cuaderno ilustran las actividades que se realizan en cualquier laboratorio convencional de química orgánica. La recristalización, destilación, extracción y cromatografía en columna son métodos rutinarios de separación y purificación de sustancias orgánicas y por lo tanto, los primeros experimentos del curso de Laboratorio de Química Orgánica I consisten en aplicaciones sencillas de estos métodos. Los cuatro experimentos restantes se incluyen para reforzar la comprensión de los conceptos de estereoquímica y reactividad de hidrocarburos, alcoholes y halogenuros de alquilo. Dado que el curso de Laboratorio de Química Orgánica I se lleva de manera paralela al curso teórico de Química Orgánica I, los experimentos se han ordenado con la intención de que los temas del laboratorio pudieran coincidir con los del salón de clases.

Para el curso de Laboratorio de Química Orgánica II, se proponen ocho experimentos que cubren los temas del correspondiente curso teórico. Los experimentos de análisis cualitativo de compuestos carbonílicos (LQOII-1A) y de aminas (LQOII-7), así como la condensación de acetona con benzaldehído (LQOII-4) y la reducción de nitrobenceno (LQOII-8) son, todos ellos, obligatorios. Para la oxidación de alcoholes, la reducción de cetonas y la esterificación, se presentan dos alternativas, para que el profesor titular escoja el experimento de su conveniencia. Es deseable que el profesor que opte por la acetilación de alcohol bencílico, realice antes la reacción de Cannizaro para obtener y purificar el alcohol bencílico. Por otro lado, quien opte por la esterificación del ácido salicílico con metanol, deberá realizar antes el experimento de recuperación e hidrólisis de ácido acetil salicílico.

En la mayoría de los experimentos, se emplean pequeñas cantidades de sustancias [2 gramos (g) en promedio] de baja toxicidad y además, se procura que los productos finales puedan emplearse en los laboratorios de docencia y de investigación, en un corto plazo. El uso del rotavapor hace posible la reutilización de los disolventes. El manejo responsable de las soluciones acuosas evita casi completamente la contaminación del aire y la del agua que se derrama al drenaje. Esto significa que, si los experimentos se ejecutan correctamente, no habrá generación de residuos químicos.

La redacción de los experimentos contenidos en este cuaderno se ajusta al formato de la colección *Organic Syntheses*, la cual es una referencia clásica en química orgánica. Se ha adoptado el estilo técnico-científico de la American Chemical Society para indicar, ordenar y escribir las citas bibliográficas. Ojalá que los profesores y estudiantes adopten dichos formatos para la redacción de procedimientos experimentales.

RECOMENDACIONES PARA LOS ESTUDIANTES

El laboratorio es un lugar adecuado para hacer experimentación basada en el método científico. Durante las nueve sesiones de cada curso de laboratorio, se aprenderá cómo emplear la teoría de la química orgánica para obtener resultados en el mundo real. El aprovechamiento dependerá de la capacidad individual de observación, análisis y entendimiento de los fenómenos fisicoquímicos particulares de cada experimento. La cooperación responsable del estudiante lo ayudará a desarrollar su habilidad para hacer experimentación.

Los experimentos no son demostraciones de recetas de cocina y, por lo tanto, el estudiante debe prepararse con anticipación para ejecutarlos correctamente. Todo alumno, inscrito en el curso, está obligado a estudiar el tema, a conocer las propiedades físicas y la toxicidad de las sustancias que manipulará, y a presentarse al laboratorio después de haber leído cuidadosamente el procedimiento del experimento que se vaya a realizar. Para promover la seguridad y confianza en sí mismo, el estudiante debe evitar la consulta de "recetas experimentales", manuales o libros durante el experimento. Es importante que se hagan notas personales en el cuaderno de laboratorio, antes, durante y después del experimento, con las palabras propias de cada individuo.

La información relacionada con las propiedades físicas y la toxicidad de los reactivos, se puede encontrar en el manual *Merck Index* (disponible en la biblioteca de la Unidad) y en las hojas de seguridad correspondientes (*Material Safety Data Sheet o MSDS*), las cuales se pueden consultar en

http://www.ilpi.com/msds/#internet

El cuaderno de laboratorio debe consistir de hojas encuadernadas con hilo y adhesivo. El estudiante lo debe llevar consigo en cada sesión, pues en este cuaderno se registrarán todos los procedimientos y datos experimentales. El registro de datos y procedimientos debe contener los siguientes puntos:

Antes del experimento

1) Fecha, título y número del experimento.
2) Introducción, objetivo o propósito del experimento y notas resumidas acerca del tema que se haya consultado en la biblioteca o en internet.
3) Ecuación química y mecanismo de reacción correspondiente (solamente en los casos en que esto proceda).
4) Propiedades físicas resumidas y toxicidad de las sustancias empleadas en el experimento.

Durante y después del experimento

1) Descripción del experimento en forma narrativa.
2) Secuencia de cálculos aritméticos con unidades de medida.
3) Datos y observaciones.
4) Conclusión y firma.

Nota importante: *Tener siempre presente que la organización concisa y completa del cuaderno es requisito para la reproducibilidad del experimento. Un experimento que no pueda ser reproducible, a partir del cuaderno de laboratorio, carece de valor práctico.*

Recomendaciones de seguridad

La cooperación responsable del estudiante es indispensable para preservar la seguridad en el laboratorio. Todas las dudas deben consultarse con el conductor del curso. Es preciso siempre pensar antes de actuar y tomar en serio las siguientes recomendaciones (véase también http://chem.wwu.edu/dept/osafety/sld001.htm):

1) Usar bata de algodón, anteojos de seguridad y guantes de hule en todo momento. Evitar el uso de lentes de contacto en el laboratorio.
2) Localizar el equipo de seguridad más próximo al área de trabajo (extinguidores, lavador de ojos, etcétera).
3) Está prohibido ingerir alimentos y bebidas dentro del laboratorio.
4) Tener presente que las cortaduras con material de vidrio y los resbalones en el piso son accidentes comunes en el laboratorio.
5) Evitar el uso de sandalias y pantalones cortos mientras se realiza el trabajo experimental.
6) Manejar los reactivos de manera responsable y depositar los residuos en los contenedores apropiados. Los residuos de sustancias orgánicas nunca se deben derramar en el lavabo.
7) Tener presente que la flama que se origina dentro de un vaso de precipitados o de un matraz se puede apagar tapando la boca del recipiente con un trapo o con un vidrio plano. El fuego provocado por líquidos miscibles con agua (etanol y acetona) se puede combatir con agua. El fuego provocado por líquidos inmiscibles con agua (hidrocarburos, éteres...) no debe combatirse con agua sino con extinguidores de dióxido de carbono o de polvo. El bicarbonato en polvo y la arena pueden usarse en vez del extinguidor de dióxido de carbono.

Recomendaciones para el profesor

En el presente documento se ha omitido el cuestionario característico de los cuadernos de laboratorio con el fin de evitar que los alumnos de una nueva generación hereden las respuestas de sus compañeros que les preceden. Es deseable que cada profesor elabore las preguntas adecuadas a su percepción del experimento y al tipo de la población estudiantil que asista al curso. En su momento, el profesor decidirá libremente si requiere un informe escrito de cada experimento o revisa personalmente la correcta elaboración del cuaderno individual de laboratorio. Al final de cuentas, cualquiera de las dos opciones tiene como propósito fomentar la comunicación escrita de los alumnos, quienes deben describir su interpretación de cada experimento con bases científicas y acatamiento de las reglas gramaticales (ortografía, sintaxis...) de nuestro idioma.

Vale aclarar que aunque los experimentos propuestos se pueden realizar en las tres horas disponibles para cada sesión, la ejecución eficiente requiere la ayuda y supervisión directa del profesor titular. Sin este requisito, no hay garantía de que se obtengan los resultados correctos.

Cirilo García Martínez
Yara Ramírez Quirós
Josefina Tapia Cervantes

Ciudad de México, septiembre 2009

Curso de Laboratorio de Química Orgánica I

Los cuatro primeros experimentos corresponden a operaciones unitarias de uso común en un laboratorio de química orgánica. El dominio de estas cuatro operaciones es indispensable para alcanzar los objetivos particulares de los experimentos LQOI-5, LQOI-6, LQOI-7 y LQOI-8. Los experimentos LQOI-5 y LQOI-6 se relacionan con la estereoquímica, y su correcta ejecución requiere buen conocimiento de los conceptos de estabilidad termodinámica, reactividad química y quiralidad. El experimento LQOI-7 se ha propuesto como un modelo de reacción de sustitución de alcoholes, aunque ésta es sólo una de las varias reacciones que ocurren dentro del reactor. Quien sienta curiosidad, podrá descubrir cuál es la reacción paralela a la sustitución nucleofílica y podrá mejorar su comprensión de las reacciones químicas a través de cuestionamientos mecanísticos.El experimento LQOI-8 ilustra un caso especial de oxidación de un grupo metilo o carbono bencílico. Con el fin de tener buena conversión química, se recomienda realizar este experimento en dos sesiones, confiando en que, a estas alturas del curso, el alumno haya desarrollado la habilidad necesaria para ejecutar con rapidez y efectividad cada acción del proceso.

EXPERIMENTO LQOI-1. RECRISTALIZACIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

Objetivo. Aislar y purificar el ácido acetilsalicílico de la aspirina comercial para determinar la cantidad de este ácido contenido en cada pastilla.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico del proceso de recristalización[1-3] de sustancias orgánicas y de su utilidad práctica; que haya consultado la temperatura de ebullición y toxicidad del etanol, acetona y acetato de etilo; y que haya investigado y registrado en su cuaderno de laboratorio la solubilidad del ácido acetilsalicílico en agua, etanol, acetato de etilo y hexano. Además, se requiere que cada equipo de alumnos llegue al laboratorio con cuatro tabletas de 500 mg de aspirina.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: tres vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL, una barra de agitación magnética de 2.2 cm de largo, un embudo cónico chico, un matraz esférico de 100 mL de una boca con junta 24/40, papel filtro, una placa de calentamiento con agitación magnética, un anillo chico de fierro y un soporte universal. El rotavapor es de uso comunitario.

Disolvente. Acetato de etilo grado reactivo.

Desarrollo experimental. Se liberan de su envoltura cuatro tabletas de aspirina y se pulverizan en un mortero limpio. Se vacía el polvo en un trozo de papel, se pesa en la balanza analítica y se pasa a un vaso de precipitados de aproximadamente 150 mL (véase nota 1). Se pone una barra de agitación magnética dentro del vaso, se agrega acetato de etilo y se calienta suavemente con agitación a aproximadamente 50 °C. La emulsión se filtra en caliente, usando papel filtro y un embudo cónico, y se repite la operación descrita arriba con el material sólido (véase nota 2). Se filtra nuevamente en caliente y se juntan las dos porciones del filtrado. La solución resultante se concentra en el rotavapor hasta antes del punto de saturación y el concentrado se deja en reposo a la temperatura del ambiente para inducir la recristalización (véanse notas 3 y 4). En caso de que la recristalización no se inicie a 25 °C, enfriar en baño de hielo de agua. Los cristales se filtran y la solución residual se somete otra vez al proceso de concentración, reposo y enfriamiento para obtener más cristales. Los cristales se colectan en un solo recipiente y se secan. Si el tiempo lo permite, se recomienda recristalizar de acetato de etilo una muestra de estos cristales para determinar el punto de fusión, (véase nota 5).

Los cristales secos se pesan y se calcula la proporción de éstos en relación con la cantidad de polvo inicial. Este porcentaje reflejará la eficiencia experimental del trabajo en equipo. Por último, se realizan los cálculos pertinentes para determinar la cantidad de ácido acetilsalicílico puro contenido en cada tableta de 500 mg de aspirina.

Al finalizar el experimento, los cristales de ácido acetilsalicílico se entregan al profesor; el material insoluble en acetato de etilo caliente, se tira en el cesto de basura y el disolvente contenido en el matraz recolector del rotavapor se regresa al frasco de "acetato de etilo recuperado".

Notas y recomendaciones

1) Cerciorarse de que todo el material de vidrio que se emplee esté limpio y libre de agua; además, evitar mezclar los disolventes para que el condensado contenido en el matraz recolector del rotavapor pueda volverse a usar.

2) Cuando se filtra por gravedad, se recomienda emplear el doblado en pliegues que se muestra en la figura 1. Los números indican el orden en que se hacen los pliegues.
3) Tomar en cuenta la solubilidad reportada del ácido acetilsalicílico en acetato de etilo (dato que se debió investigar a tiempo) para conocer aproximadamente la relación soluto/disolvente que corresponde a la solución saturada.
4) Para mayor información acerca de la recristalización a nivel laboratorio, consultar las referencias 2 y 3.
5) Se sugiere determinar el punto de fusión del polvo de aspirina y del ácido acetilsalicílico obtenido por recristalización. Esta determinación se hace con una pequeñísima cantidad de muestra emparedada entre dos piezas de "cubreobjetos". Para fundir ambas muestras, no es necesario girar más de 60 % la perilla del potenciómetro del aparato de punto de fusión de Fisher-Jones.

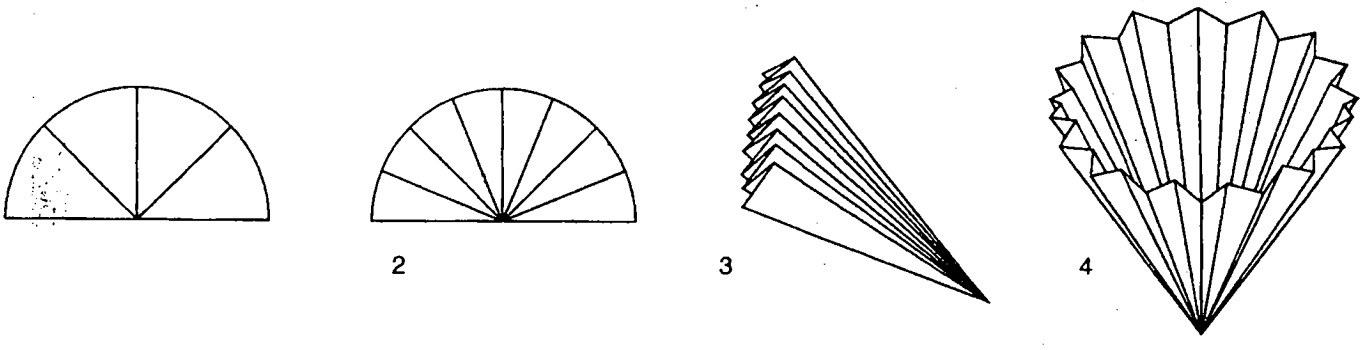


Figura 1.
Plegado cónico del papel filtro empleado en la filtración por gravedad

Referencias

1. Roberts, R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. *Experimental organic chemistry: a miniscale approach;* Saunders College Publishing: Fort Worth, 1994; pp 69-76.
2. Avila-Zárraga, J. G.; García-Manrique, C.; Gavilán-García, I. C.; León-Cedeño, F.; Méndez-Stivalet, J. M.; Pérez-Cendejas, G.; Rodríguez-Argüello, M. A.; Salazar-Vela, G.; Sánchez-Mendoza, A. A.; Santos-Santos, E.; Soto-Hernández, R. *Química orgánica: experimentos con un enfoque ecológico;* Dirección general de publicaciones y fomento editorial de la UNAM: México, 2001; pp 45-61.
3. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental,* Reverté: Barcelona, 1985, pp 58-67.

EXPERIMENTO LQOI-2. EXTRACCIÓN DE ACEITE DE COCO

Objetivo. Aprender a seleccionar el disolvente orgánico apropiado para la extracción eficiente de aceites naturales.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la extracción de sustancias orgánicas por disolventes[1-3] y el concepto de parámetros de solubilidad de los disolventes orgánicos;[4] y que haya investigado y registrado en su cuaderno de laboratorio, la temperatura de ebullición y toxicidad de los disolventes orgánicos comunes (metanol, etanol, acetona, diclorometano, acetato de etilo, éter etílico y hexano). Además, se requiere que cada equipo de alumnos llegue al laboratorio con una porción de aproximadamente 100 g de pulpa fresca de coco.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: dos matraces esféricos de 100 y 250 mL con juntas 24/40, un refrigerante recto con juntas esmeriladas 24/40, una placa de calentamiento, dos pinzas de tres dedos, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y tres tramos de manguera de hule (dos de 80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno, y uno de 80 cm de largo, pared gruesa y 9.5 mm de diámetro interno). El rotavapor, el embudo tipo Büchner y los accesorios para filtración son de uso común.

Disolventes. Hexano y acetato de etilo recién destilados.

Desarrollo experimental. Con una navaja, se corta la pulpa de coco en tiras finas o en trozos pequeños (véase nota 1); las tirillas se ponen en un matraz esférico de 250 mL, con boca esmerilada 24/40, y se cubren con aproximadamente 100 mL de hexano. El matraz se coloca sobre la placa de calentamiento, se fija con una pinza al soporte, se ensambla el refrigerante en posición vertical como se muestra en la figura 2, se hace recircular agua fría por el refrigerante y se calienta el matraz hasta la temperatura de ebullición del disolvente (véase nota 2). El reflujo se mantiene durante 25 minutos (min) y el contenido del matraz se deja enfriar a 30 °C. En la campana de extracción, se filtra el contenido del matraz por succión a vacío a través de papel filtro y un embudo Büchner (véase nota 3). El material sólido se lava con 20 mL de hexano, luego con 50 mL de agua y el filtrado se junta con la primera porción. El filtrado (mezcla de hexano y agua) se pasa a un embudo de separación, se coloca el tapón en la boca del embudo, se agita con fuerza, se despresuriza, se vuelve a agitar varias veces y se vuelve a despresurizar (véanse notas 3 y 4). El embudo se inserta en el anillo de fierro fijado al soporte, se le retira el tapón y se deja en reposo hasta que se vea claramente la separación de fases. La fase orgánica se filtra a través de sulfato de sodio anhidro; este filtrado se recibe en un matraz de boca esmerilada 24/40, de 250 o de 100 mL, y se concentra en el rotavapor hasta la evaporación completa del disolvente. Se retira del rotavapor el matraz y se deja enfriar a temperatura ambiente. El aceite se pesa y se hacen las anotaciones correspondientes para determinar la proporción de aceite en el material inicial.

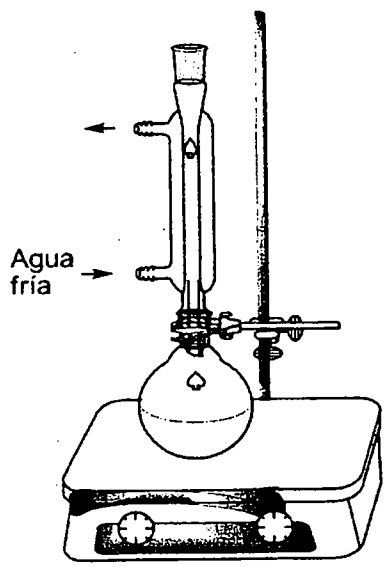


Figura 2.
Montaje característico para "calentamiento a reflujo"

El aceite obtenido por cada equipo de alumnos se colecta en un solo recipiente y se entrega al profesor. Las tiras (o trozos de pulpa) separados por filtración se tiran en el cesto de basura y el disolvente contenido en el matraz recolector del rotavapor se regresa al frasco de "hexano recuperado".

Notas y recomendaciones

1) Se sugiere al alumno investigar la composición común del aceite de coco y las estructuras moleculares y fórmulas de los triglicéridos presentes en este aceite.
2) Este procedimiento de extracción estrictamente se conoce como *lixiviación* pues consiste en remover una sustancia contenida en un sólido por disolución en un disolvente en el que dicha sustancia sea soluble. En consecuencia, el experimento se puede hacer con el triturado de ajonjolí, nuez, etcétera.
3) En la figura 3, se muestra el ensamble del equipo empleado para filtración por succión a vacío y uno de los múltiples diseños de embudos de separación. La despresurización –o purga del embudo de separación– se logra abriendo la válvula de paso mientras el embudo se mantiene invertido con el tapón bien puesto en su lugar.
4) Para mayor información acerca de la extracción con disolventes orgánicos a nivel laboratorio, consultar las referencias 2 y 3.

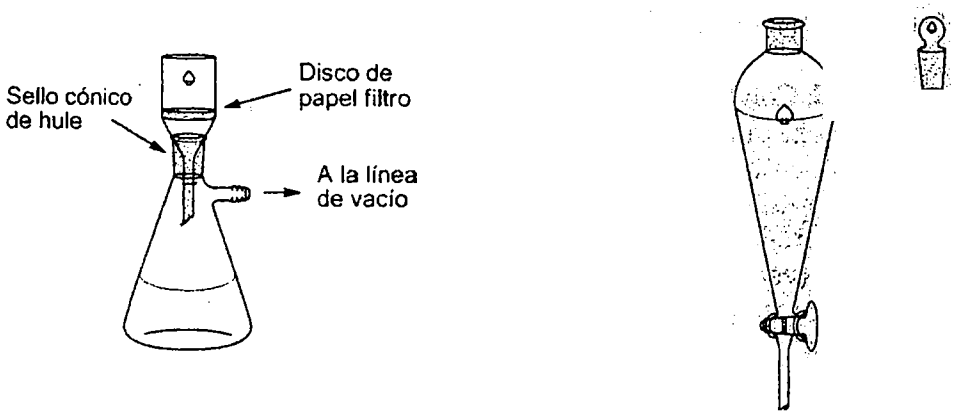


Figura 3.
A la izquierda se muestra un equipo para filtración por succión con vacío y a la derecha un embudo de separación.

Referencias

1. Roberts, R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. *Experimental organic chemistry: a miniscale approach;* Saunders College Publishing: Fort Worth, 1994; pp 129-133.
2. Avila-Zárraga, J. G.; García-Manrique, C.; Gavilán-García, I. C.; León-Cedeño, F.; Méndez-Stivalet, J. M.; Pérez-Cendejas, G.; Rodríguez-Argüello, M. A.; Salazar-Vela, G.; Sánchez-Mendoza, A. A. Santos-Santos, E.; Soto-Hernández, R. *Química orgánica: experimentos con un enfoque ecológico;* Dirección general de publicaciones y fomento editorial de la UNAM: México, 2001; pp 90-100
3. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 68-77.
4. King, C. J. *Separation processes,* 2nd. ed.; McGraw-Hill: Nueva York, 1980; pp 757-763.

EXPERIMENTO LQOI-3. PURIFICACIÓN DE ACETONA POR DESTILACIÓN

Objetivo. Conocer la aplicabilidad y el alcance de la destilación como método de separación de los componentes de una mezcla líquida binaria y homogénea.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado los fundamentos teóricos del equilibrio de fases[1] que haya investigado y registrado en su cuaderno de laboratorio las propiedades físicas y toxicidad de la acetona, y que haya elaborado el diagrama de ebullición para la mezcla acetona-agua a presión normal.[1,2]

Material. Cada equipo de alumnos requiere: dos matraces esféricos de 50 mL de una y tres bocas con juntas 14/20, una barra de agitación magnética de 1.5 cm de largo, un refrigerante recto con juntas 14/20, un tubo de tres vías con juntas 14/20, un cristalizador mediano, una probeta graduada de 50 mL, dos matraces Erlenmeyer de 50 mL, un termómetro, una placa de calentamiento con agitación magnética, tres pinzas de tres dedos, un soporte universal, un anillo de fierro, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno).

Disolvente. Acetona grado técnico.

Desarrollo experimental. Se ensambla el aparato de destilación simple, como se muestra en la figura 4, teniendo cuidado de que esté bien soportado por pinzas y de que las uniones sean firmes. La parte alta del bulbo del termómetro deberá estar a nivel con la parte inferior del brazo lateral que se conecta al condensador. En el hervidor (matraz esférico de 50 mL), se vierten 30 mL de una mezcla acetona-agua 1:1 en volumen, y dos o tres cuerpos de ebullición o una barrita de agitación magnética. La mezcla se calienta suavemente en un baño María colocado sobre la placa de calentamiento, hasta que la mezcla contenida en el matraz hierva de manera regular. Se recomienda mantener la temperatura del baño María entre 70-80 °C y registrar en el cuaderno las variaciones de temperatura en la parte superior de la columna. El condensado del componente más volátil se colecta en un recipiente limpio y seco (véase nota 1), se mide el volumen y se etiqueta como "destilado A". El calentamiento se suspende cuando decrezca la temperatura de los vapores (véase nota 2). El "destilado A" se vacía en un matraz de tres bocas. Una boca lateral se bloquea con un tapón de vidrio o de hule, en la boca central se ensambla un refrigerante y, en la tercera, se ensambla un termómetro cuyo bulbo quede sumergido en el "destilado A" (véase figura 5). El matraz se calienta en baño María hasta que el "destilado A" comience a refluir y se registra la temperatura del

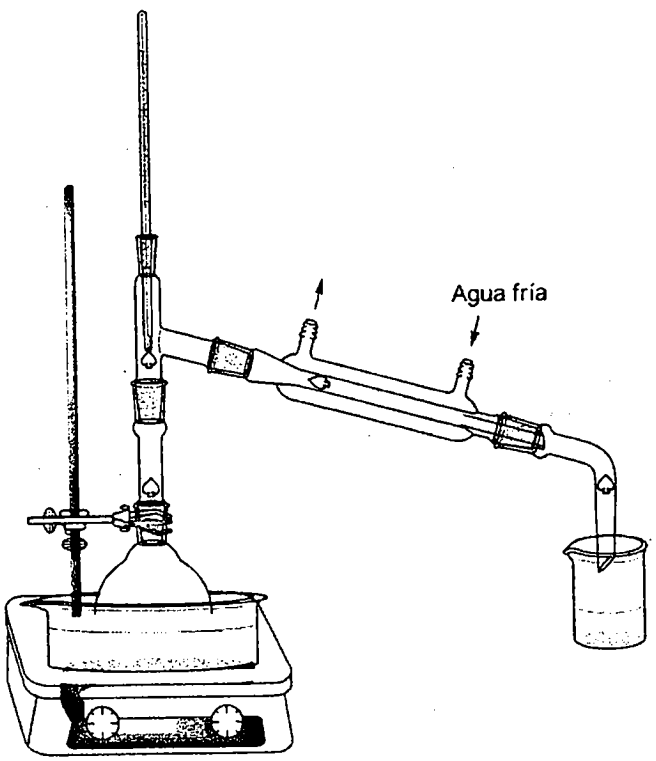


Figura 4.
Montaje para destilación simple

líquido en ebullición. Opcionalmente, se puede determinar la temperatura de ebullición del líquido residual de la destilación. Con base en los datos de volumen, temperatura de destilación y ebullición, se deduce la eficiencia de destilación y la calidad del condensado.

Notas y recomendaciones

1) Mantener la temperatura de destilación de forma tal que los vapores que se condensan sobre el bulbo del termómetro originen un goteo constante de 2 a 4 gotas por segundo. Si ninguna gota se puede suspender en el bulbo del termómetro, entonces la velocidad de destilación es demasiado rápida.
2) Para mayor información acerca de la destilación a nivel laboratorio, consultar las referencias 2 y 3.

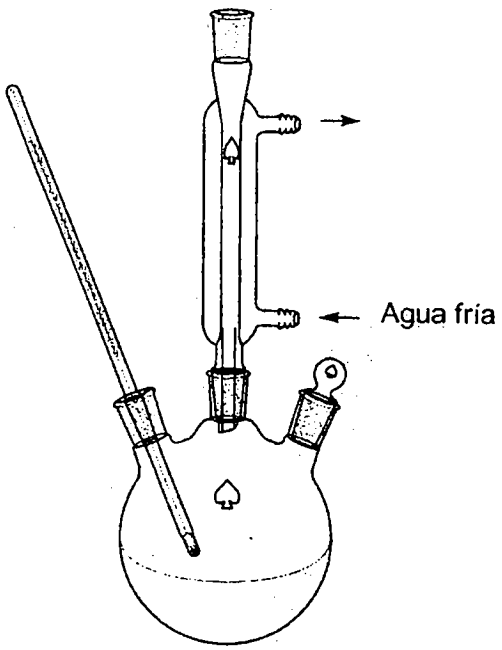


Figura 5.
Equipo empleado para determinar el punto de ebullición.

Referencias

1. Ocon-García, J.; Tojo-Barreiro, G. *Problemas de ingeniería química: operaciones unitarias* tomo 1, 3ª ed. Aguilar: Madrid, 1978; pp 280-287.
2. Avila-Zárraga, J. G.; García-Manrique, C.; Gavilán-García, I. C.; León-Cedeño, F.; Méndez-Stivalet, J. M.; Pérez-Cendejas, G.; Rodríguez-Argüello, M. A.; Salazar-Vela, G.; Sánchez-Mendoza, A. A.; Santos-Santos, E.; Soto-Hernández, R. *Química orgánica: experimentos con un enfoque ecológico*; Dirección general de publicaciones y fomento editorial de la UNAM: México, 2001; pp 62-86.
3. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental*; Reverté: Barcelona, 1985; pp 37-55.

EXPERIMENTO LQOI-4. FUNDAMENTOS DE LA CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA Y EN CAPA DELGADA

Objetivo. Emplear la cromatografía para separar y purificar los componentes orgánicos de una mezcla binaria de composición desconocida.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la cromatografía en capa delgada y en columna;[1,2] que haya investigado cuáles son los materiales comúnmente empleados en las fases estacionaria y móvil; y que haya consultado la temperatura de ebullición y toxicidad de la acetona, diclorometano, acetato de etilo y hexano. Es deseable que cada equipo de alumnos adquiera sus propias pinzas de disección.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: una bureta con válvula de teflón, una gradilla con quince tubos de ensayo de 5 mL; un matraz esférico de 100 mL con junta esmerilada 24/40, dos vasos de precipitados de 100 y 50 mL, una pinza de tres dedos, un soporte universal, pinzas de disección, cuatro cromatoplacas de sílica gel 60 de 2 x 5 cm, un frasco limpio de Gerber® y dos tubitos capilares de vidrio. Los frascos para mojar las placas, el revelador de ácido fosfomolíbdico y el rotavapor son de uso común.

Disolventes y reactivos. Acetato de etilo, hexano, acetona, diclorometano, pregnenolona, acetato de prenenolona (o benzofenona y difenilmetanol), ácido fosfomolíbdico, sulfato cérico y ácido sulfúrico concentrado.

Desarrollo experimental

Cromatografía en capa delgada (Thin Liquid Chromatography, TLC).[3] En un tubo de ensayo limpio, se pone aproximadamente 1 mg de la mezcla de pregnenolona/acetato de pregnenolona y 1 mg de pregnenolona en un segundo tubo de ensayo (véase nota 1). Se disuelven ambas muestras con aproximadamente seis gotas de acetato de etilo. Por medio de un capilar limpio, se "aplican" cuidadosamente las muestras sobre la línea base de una cromatoplaca de aluminio de 2 x 5 cm; la placa se moja, se seca, se revela y se determinan los valores de R_f (véanse notas 2, 3 y figura 6). Se ajusta el R_f del componente de interés[4] a un valor que quede entre 0.25 y 0.3 (para este fin, se varía la "polaridad" de la mezcla de hexano-acetato de etilo, la cual se empleará como fase móvil).

Cromatografía en columna.[5] Se fija una bureta con válvula de teflón en posición vertical y se bloquea el extremo inferior de la bureta con un pedazo pequeño de algodón (véase figura 7). En un vaso de precipitados, se ponen aproximadamente 11 g de sílica gel seca de 70-230 mallas y se moja con un exceso de la fase móvil que tenga la polaridad determinada por TLC. Se abre la válvula de paso de la bureta y se vierte suavemente la mezcla de sílica gel-fase móvil, hasta que la altura de la fase estacionaria sea de aproximadamente 20 cm. Se drena parcialmente la fase móvil, teniendo la precaución de cerrar la válvula cuando el menisco de la fase móvil esté aproximadamente a 1 cm de la superficie de sílica gel, y se "aplica" la mezcla de pregnenolona/acetato de pregnenolona (véanse notas 4 y 5). Se abre la válvula de paso mientras se agregan 1 o 2 mL de la fase móvil y, cuando el menisco de la fase móvil llegue a la superficie de la sílica, se agrega otro mL de la fase móvil. Después de

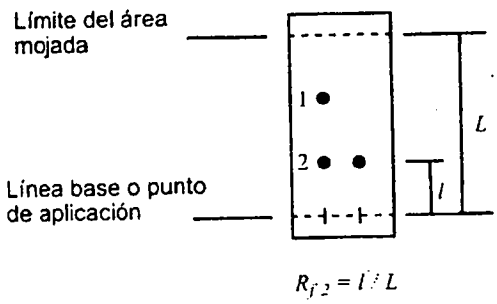


Figura 6.
Cromatoplaca después del revelado (vease texto)

hacer esta operación tres veces, se llena la bureta con la fase móvil y se colectan 15 o más porciones de aproximadamente 4 mL, en tubos de ensayo limpios y secos. Las 15 o más porciones de 4 mL se muestrean por TLC; aquellas que contengan el primer componente, se colectan en un matraz esférico de 100 mL y se concentran en el rotavapor. Aparte, se repite esta operación con las fracciones que contengan el segundo componente.

Cuantificación de componentes puros. Los materiales sólidos, etiquetados como primero y segundo componentes, se raspan por separado con una espátula; se pesan; se les determina el punto de fusión; se envasan en viales limpios, previamente etiquetados, y se entregan al profesor. Con base en las cantidades de los componentes puros y el material inicial, se determina la composición de la mezcla.

El condesado de la fase móvil –contenido en el matraz colector del rotavapor– se guarda en un frasco con tapa y se etiqueta para volverlo a usar. La sílica gel puede tirarse en el cesto de basura o bien guardarse en recipiente cerrado para lavarla, activarla y volverla a usar.

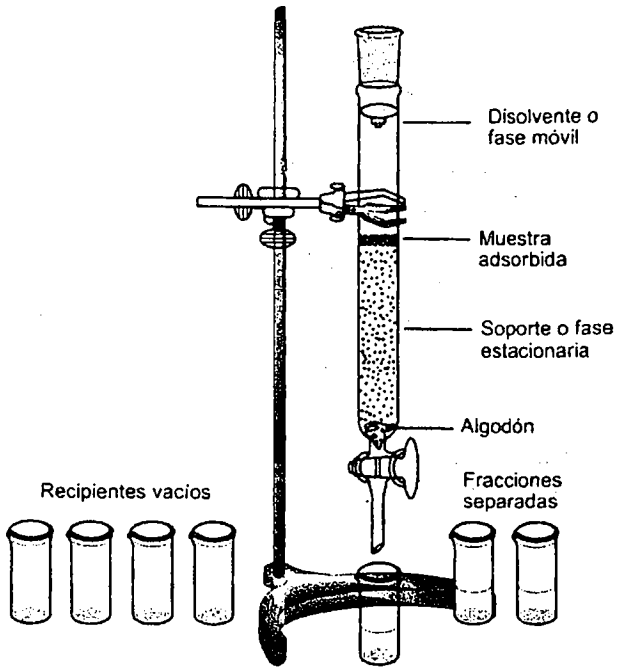


Figura 7.
Equipo para cromatografía en columna no-presurizada.

Notas y recomendaciones

1) Aunque aquí se describe la separación de la mezcla de pregnenolona-acetato de pregnenolona, el experimento también se puede realizar con mezcla de benzofenona-difenilmetanol. El profesor deberá preparar con anticipación la mezcla de su preferencia y deberá tener presente que la confiabilidad del resultado de este experimento depende de la limpieza del material de vidrio así como de la calidad de los disolventes.
2) Las cromatoplacas –o cromatofolios–, para cromatografía en capa delgada, son de sílica gel soportada en láminas de aluminio de 20 x 20 cm. Se recomienda recortarlas a 1.5 o a 2 x 5 cm con un cúter y una regla, y manipularlas por los bordes y la superficie metálica para no manchar la superficie de la fase estacionaria.
3) El "revelado de las placas" puede efectuase por exposición a la luz ultravioleta o con el *revelador de ácido fosfomolíbdico, el cual puede prepararse de la siguiente manera:*

   En un vaso de precipitados limpio, de 100 mL, se ponen 2 g de ácido fosfomolíbdico hidratado, 250 mg de sulfato cérico y 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita hasta disolver casi todo el sólido y luego se diluye a 50 mL con agua destilada. Se recomienda transferir este revelador a un frasco de vidrio con tapa roscada y guardarlo de preferencia en el refrigerador (0 °C).

Después de mojar con disolvente las placas de sílica gel, se agitan al aire para secarlas, se sumergen en la solución reveladora recién preparada, se remueve el exceso de revelador con un pedazo de papel absorbente limpio y, en la campana de extracción, las placas se queman cuidadosamente sobre la placa de calentamiento hasta que su superficie se vuelva azul.

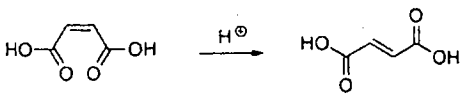
Muy importante: NO derramar al drenaje el revelador sobrante.

4) Después de conocer el peso de la mezcla, disolverla en la mínima cantidad de acetona; luego es preciso mezclar la solución en acetona con aproximadamente 1 g de sílica, procurando que se empape de manera uniforme, y calentar levemente para evaporar el disolvente. El polvo amarillento que resulta al evaporar el disolvente se "aplica" directamente en la parte superior de la columna.
5) Las condiciones descritas en este experimento permiten separar hasta 100 mg de mezcla de pregnenolona/acetato de pregnenolona y 50 mg de la de benzofenona/difenilmetanol.

Referencias

1. Roberts, R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. en *Experimental organic chemistry: a miniscale approach;* Saunders College Publishing: Fort Worth, 1994; pp 143-159.
2. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 78-97.
3. *a)* Keusch, P.; Separation of Food Dyes by Thin Layer Chromatography (TLC). http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-TLC_food_dyes-e.htm (acceso: septiembre 2009);
   b) Keusch, P.; Separation of a Lipophilic Dye Mixture by Thin Layer Chromatography (TLC). http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-TLC_lipophilic_dyes-e.htm (acceso: septiembre 2009);
   c) Keusch, P.; Separation of Plant Pigments by Thin Layer Chromatography (TLC). http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-TLC-e.htm (acceso: septiembre 2009).
4. Still, W. C.; Khan, M.; Mitra, A. *The Journal of Organic Chemistry,* **1978**, *43*, 2923-2925.
5. Keusch, P. Separation of Plant Pigments by Column Chromatography (CC). http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-CC-e.htm (acceso: septiembre 2009).

EXPERIMENTO LQOI-5. TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO MALEICO EN ÁCIDO FUMÁRICO



Objetivo. Efectuar el cambio de configuración relativa de un doble enlace carbono-carbono mediante la catálisis ácida.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado las reglas de Cahn, Ingold y Prelog, así como los criterios fisicoquímicos que determinan la estabilidad termodinámica de los isómeros E, Z; que haya investigado los métodos experimentales para diferenciar entre sí los diastereómeros E, Z; y que haya visto, y entendido, el mensaje científico de la referencia 1.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz esférico de 25 mL con junta 14/20, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un condensador recto con juntas 14/20, una pipeta graduada de 1 mL, una probeta graduada de 10 mL, dos vasos de precipitados de 100 mL, un matraz chico para filtración a vacío con sello cónico, un embudo cónico chico, un embudo chico de tipo Büchner, un soporte universal, un anillo, una rejilla, papel filtro, una placa de calentamiento con agitación magnética, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). La bomba de vacío es de uso comunitario.

Reactivos. Ácido maleico, ácido clorhídrico concentrado, hidróxido de sodio en pastillas o bicarbonato de sodio en polvo.

Desarrollo experimental (véase nota 1). En un matraz esférico de 25 mL con cuerpos de ebullición o barra de agitación magnética, se ponen 0.5 g de ácido maleico, se disuelven con aproximadamente 1 mL de agua caliente y la solución se diluye con 1 mL de ácido clorhídrico concentrado. El matraz se ensambla a un refrigerante en posición vertical, se coloca sobre la placa de calentamiento, se fija al soporte y la mezcla se calienta a reflujo suave durante 15 min (véase nota 2). Se retira la placa de calentamiento y la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y luego a 5 °C. Los cristales formados se filtran por succión a vacío y el matraz se lava con porciones pequeñas de agua fría para recuperar la mayor parte de los cristales (véase nota 3). Los cristales libres de humedad se pesan y se colectan en un recipiente limpio. Por separado, se determinan, por duplicado, los puntos de fusión del material inicial y de los cristales obtenidos. La media aritmética de los puntos de fusión se emplea como criterio de pureza de los ácidos maleico y fumárico.

Notas y recomendaciones

1) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) Investigar la magnitud de la energía de activación para transformar ácido maleico en ácido fumárico y el mecanismo de reacción correspondiente.
3) El filtrado residual se neutraliza con solución de hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio y luego se tira al drenaje.

Referencias

1. Keusch, P.; Cis/trans Isomerization of Maleic Acid.
http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Mal_Isom-e.htm (acceso: septiembre 2009)

EXPERIMENTO LQOI-6. AISLAMIENTO Y DETERMINACIÓN DE LA PUREZA ÓPTICA DEL ÁCIDO (*S*)-(+)-2-(6-METOXI-2-NAFTIL)PROPANOICO CONTENIDO EN DIFERENTES MARCAS COMERCIALES DE NAPROXEN

Objetivo. Determinar la pureza óptica de una molécula quiral a partir de mediciones de rotación específica.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el tema de quiralidad, rotación específica[1] y exceso enantiomérico; y que haya investigado las propiedades físicas y toxicidad de las sustancias que se emplean en el experimento. Además, se requiere que cada equipo de alumnos llegue al laboratorio con dos tabletas de 100 mg de Naproxen, de cualquier marca comercial.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz esférico de 100 mL de una boca con junta 24/40, una barra de agitación magnética de 1.5 cm de largo, vasos de precipitados de 250, 100 y 50 mL, un embudo cónico chico de tallo corto, un embudo chico para filtración a vacío con sello cónico, papel filtro, una placa de calentamiento con agitación magnética, dos pinzas de tres dedos y un soporte universal. La bomba de vacío es de uso comunitario.

Disolventes. Acetato de etilo grado reactivo, cloroformo grado espectro.

Desarrollo experimental

Aislamiento del componente activo. Se liberan de su envoltura las tabletas necesarias para juntar aproximadamente 200 mg de Naproxen y se pulverizan en un mortero. Se vacía el polvo en un trozo de papel, se pesa en la balanza analítica y se pasa a un vaso de precipitados de 150 mL (véase nota 1). Se pone una barra de agitación magnética de 1.5 cm de largo dentro del vaso, se agrega acetato de etilo caliente, se agita durante 2 min y la emulsión se filtra en caliente, usando papel filtro y un embudo cónico de tallo corto. El material sólido, retenido en el papel filtro, se mezcla con otra porción de acetato de etilo caliente, se agita y se filtra (véase nota 2). El filtrado se colecta en un matraz esférico de 100 mL con junta esmerilada 24/40, el disolvente se evapora en el rotavapor y los volátiles residuales se arrastran completamente con la bomba portátil de vacío. El sólido blanco contenido en el matraz se raspa con una espátula, se pesa, se le determina el punto de fusión, se transfiere a un vial con tapa y se etiqueta (véase nota 3).

Medición de la rotación específica. En un matraz aforado de 2 mL, se pesan 20 mg del sólido obtenido arriba; esto se disuelve en la mínima cantidad de cloroformo grado analítico y se diluye con cloroformo hasta la marca del aforo. Se pone el tapón al matraz aforado, se agita con fuerza para homogeneizar la solución y se llena la celda del polarímetro con esta solución (véase nota 4). Se coloca la celda en "el portacelda" del polarímetro, se deja 3 min para que se estabilice térmicamente y se toman entre 15 y 20 lecturas de rotación específica con luz de 589 nm de longitud de onda (véase nota 5). Una vez que se hayan tomado todas las lecturas necesarias, se transfiere la solución a un matraz esférico de 100 mL para evaporar el cloroformo en el rotavapor. El polvo contenido en el matraz esférico, se raspa, se regresa al vial con tapa y se entrega al profesor. La celda del polarímetro se lava y se seca con mucho cuidado.

Pureza óptica. Se saca la media aritmética de las lecturas de rotación específica y este valor se relaciona con la rotación específica del Naproxen enatioméricamente puro (dato que debe conseguirse durante la revisión bibliográfica)[2] para determinar la pureza óptica de la muestra:

$$\%\ pureza\ óptica = \frac{[\alpha]_D^{25}\ \ de\ la\ muestra}{[\alpha]_D^{25}\ \ del\ material\ puro} \times 100$$

Notas y recomendaciones

1) Cerciorarse de que todo el material de vidrio esté limpio, y libre de agua, y no mezclar los disolventes para que el condensado contenido en el matraz recolector del rotavapor pueda volverse a usar.
2) Hervir el acetato de etilo en un recipiente aparte, antes de agregarlo al Naproxen molido. El material insoluble en acetato de etilo que queda en el papel filtro puede arrojarse en el cesto de basura.
3) Se sugiere determinar el punto de fusión del Naproxen molido y el del polvo blanco soluble en acetato de etilo. Opcionalmente, este polvo se puede recristalizar de acetato de etilo o de acetona.
4) La manipulación de cloroformo se hace en la campana de extracción, nunca sobre la mesa de trabajo.
5) Antes de medir la rotación específica, el profesor verificará que la rotación específica del cloroformo sea cero, y también que la concentración y la longitud de la celda estén capturados correctamente en el polarímetro.

Referencias

1. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental*; Reverté: Barcelona, 1985; pp 34-36.
2. *Index Merck*, 13th ed.; Merck & CO. INC: Nueva Jersey, 2001; p 1149.

EXPERIMENTO LQOI-7. PREPARACIÓN DE CLORURO DE *ter*-BUTILO

Objetivo. Transformar *ter*-butanol en cloruro de *ter*-butilo; aislar y purificar el producto.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado los mecanismos de eliminación-β sustitución nucleofílica y adición electrofílica; que conozca el tema de la interconversión de alcoholes en halogenuros de alquilo;[1] e igualmente que haya investigado las propiedades físicas y toxicidad de las sustancias que se emplean en el experimento LQOI-7 (véase nota 1).

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un embudo de separación de 60 mL, un matraz esférico de 25 mL de una boca con junta 14/20, un condensador recto con juntas 14/20, un tubo de tres vías con juntas 14/20, vasos de precipitados de 100, 50 y 25 mL, pipetas graduadas de 2 y 5 mL, un termómetro, una placa de calentamiento con agitación magnética, dos pinzas de tres dedos, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno).

Reactivos. *ter*-Butanol, ácido clorhídrico concentrado, cloruro de calcio e hidróxido de sodio en pastillas.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento descrito en la referencia 2.

En un embudo de separación de 60 mL (*quickfit*, véase figura 8), se ponen 2.0 g de *ter*-butanol y 5 mL de ácido clorhídrico al 37%. Después de agitar con fuerza a 20 °C, la mezcla se deja en reposo durante 15 min. La fase acuosa se drena y se colecta en un vaso de precipitados de 250 mL, previamente etiquetado (véase nota 2). La fase orgánica se pasa a un matraz esférico de 25 mL, que contenga aproximadamente 100 mg de cloruro de calcio, y se destila empleando el equipo mostrado en la figura 4. La fracción que destila entre 50-52 °C se colecta en un recipiente pre-enfriado sobre hielo de agua y se pesa en la balanza analítica para determinar el rendimiento (véase nota 3). El producto se pasa a un vial con tapa y se entrega al profesor.

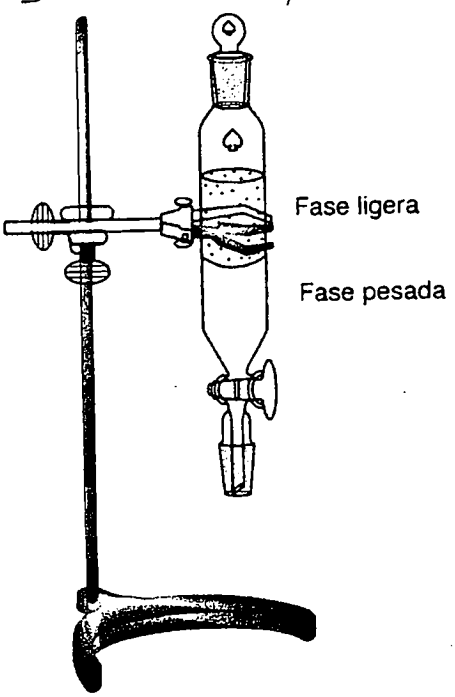


Figura 8.
Reactor recomendado para el experimento LQOI-7

Notas y recomendaciones

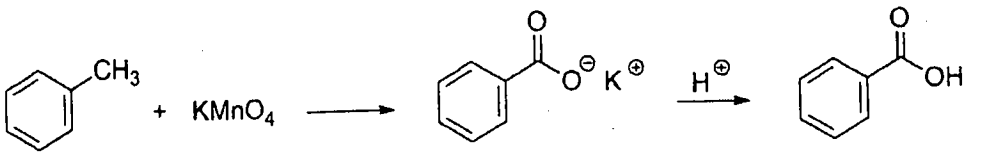
1) Investigar los mecanismos de reacción que operan en esta transformación.

2) La fase acuosa, separada durante la extracción, debe diluirse con agua y neutralizarse con solución de hidróxido de sodio, antes de derramarla al drenaje.
3) El cloruro de *ter*-butilo puro es un líquido incoloro de bajo punto de ebullición (peso fórmula: 92.57 g/mol, densidad: 0.851 g/mL); por lo tanto, debe manipularse rápidamente. Es indispensable conocer el volumen del producto final para evaluar la eficiencia experimental.

Referencias

1. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 201-208.
2. Norris, J. F.; Olmsted, A. W.; Gilman, H.; Heck, L. L. En *Organic Syntheses coll. vol. 1;* Gilman, H., Blatt, A. H. Eds.; John Wiley & Sons: Nueva York, 1941; p 144.

Experimento LQOI-8. Oxidación de tolueno



Objetivo. Transformar tolueno en ácido benzoico, aislar y purificar el producto.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado los temas relacionados con la oxidación de carbonos bencílicos y propiedades fisicoquímicas de los ácidos carboxílicos; que sepa determinar el estado de oxidación de átomos de carbono de moléculas orgánicas; y que haya investigado las propiedades físicas y toxicidad de las sustancias que se emplean en el presente experimento.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz esférico de 100 mL de una boca con junta 24/40; un condensador recto con juntas 24/40; una barra de agitación magnética de 2.2 cm de largo; vasos de precipitados de 250, 100 y 50 mL; un embudo chico tipo Büchner; un matraz chico para filtración a vacío con sello cónico; pipetas graduadas de 2 y 5 mL; un embudo cónico chico de tallo corto; papel filtro; una placa de calentamiento con agitación magnética; dos pinzas de tres dedos; un soporte universal; una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). La bomba de vacío es de uso comunitario.

Reactivos. Permanganato de potasio en polvo, tolueno, ácido clorhídrico concentrado e hidróxido de sodio en pastillas.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 1 (véase nota 1).

Oxidación de tolueno. En un matraz de 100 mL con junta esmerilada 24/40, equipado con una barra de agitación magnética y un condensador en posición de reflujo, se ponen 4 g de permanganato de potasio, 35 mL de agua y 1 g de tolueno (véase nota 2). Lentamente (véase nota 3), la mezcla se calienta a ebullición con agitación continua y se mantiene a reflujo durante 2 horas (h) y 30 min. El reactor se deja enfriar a 25 °C, se etiqueta, se tapa y se guarda para la siguiente sesión.

Separación y purificación del producto. La mezcla oscura se calienta a aproximadamente 70 °C y se filtra por succión con vacío. El sólido café se lava con agua caliente (2 x 3 mL c/u) y luego se desecha en el cesto de basura. Todo el filtrado se colecta en un vaso de precipitados de 250 mL, el cual se pone sobre la placa de calentamiento para concentrar la solución hasta un volumen aproximado de 15 mL (véase nota 4). En caliente, y adentro de la campana de extracción, el concentrado se acidifica cuidadosamente con ácido clorhídrico concentrado (aprox. 1.7 mL). La mezcla se deja enfriar a 25 °C y luego se pone a reposar en baño de hielo para inducir la precipitación del ácido benzoico. Después, se filtra y se lava con agua fría. El material sólido se pasa a un recipiente limpio y se disuelve con 8-10 mL de agua destilada caliente. Esta solución se filtra en caliente, por gravedad, usando un embudo cónico de tallo corto y papel filtro (véase nota 5). El filtrado se concentra a un volumen aproximado de 8 mL y se enfría poco a poco hasta 0 °C. Los cristales blancos se filtran por succión a vacío, se secan, se determina el punto de fusión y se pesan en la balanza analítica (véase nota 6). Finalmente se pasan a un vial con tapa y se entregan al profesor.

Notas y recomendaciones

1) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) Medir el pH de la solución inicial de permanganato de potasio en agua.
3) Cuando la mezcla se calienta rápido, la reacción podría ocurrir violentamente. Es importante controlar la ebullición de la mezcla, de modo que las sales no penetren entre las juntas esmeriladas del reactor y el condensador, pues éstas podrían quedarse pegadas.
4) Medir el pH del concentrado antes de acidificarlo con ácido clorhídrico.
5) Debe tenerse a la mano un recipiente con agua destilada caliente para arrastrar el ácido benzoico que llegara a cristalizar en el papel filtro o en el tallo del embudo.
6) Las aguas madres de la cristalización se neutralizan con solución de hidróxido de sodio antes de derramarlas al drenaje.

Referencias

1. Clarke, H. T.; Taylor, E. R. Gilman, H.; McGlumphy, J. H. En *Organic Syntheses coll. vol.* 2; Blatt, A. H. Ed.; John Wiley & Sons: Nueva York, 1943; p 135

Curso de laboratorio de química orgánica II

Actualmente, el análisis cualitativo de compuestos carbonílicos, carboxílicos y aminas se realiza mediante la combinación de ensayos fisicoquímicos simples y métodos espectroscópicos. La fácil obtención y disponibilidad de espectros de infrarrojo para la mayoría de sustancias orgánicas comerciales obliga a emplear este recurso y por eso se incluye en los experimentos LQOII-1B y LQOII-7. El experimento LQOII-1A es más conservador, pues utiliza los ensayos químicos tradicionales para distinguir entre un grupo carbonilo de cetona y uno de aldehído. La preparación de cetonas por oxidación de alcoholes secundarios se ilustra con los experimentos LQOII-2A y LQOII-2B. Estos experimentos difieren en la estructura del sustrato y en el agente oxidante; aunque el procedimiento descrito en LQOII-2A es el más popular entre la comunidad química, el reactivo que se emplea en LQOII-2B es menos agresivo con el medio ambiente.

Casos parecidos a la oxidación de alcoholes secundarios mencionada arriba, son la transformación de cetonas en alcoholes secundarios (experimentos LQOII-3A y LQOII-3B), la obtención de ácidos carboxílicos (LQOII-5A y LQOII-5B) y la esterificación (LQOII-6A y LQOII-6B). El profesor debe elegir libremente un experimento entre cada par para su curso. La realización correcta del experimento LQOII-4 coadyuvará al entendimiento del mecanismo y las complicaciones de la reacción de condensación cruzada. La reducción de nitrobenceno con estaño en medio ácido es el método clásico para preparar anilina en el laboratorio y, por eso, se incluye en el experimento LQOII-8. Es deseable que los profesionistas afines a la química orgánica puedan deducir el mecanismo de esta reacción y de manipular a voluntad la anilina mediante cambios deliberados de pH en medio acuoso. Ojalá que así sea.

EXPERIMENTO LQOII-1A. ANÁLISIS CUALITATIVO DE ALDEHÍDOS, CETONAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POR CORRELACIÓN QUÍMICA

Objetivo. Identificar aldehídos, cetonas con un metilo alfa al carbonilo y ácidos carboxílicos mediante ensayos clásicos de análisis cualitativo, propiedades físicas y pruebas de solubilidad en agua a pH ácido, neutro y básico.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de los ensayos del haloformo, de Tollens, y formación de hidrazonas;[1] y que haya investigado cómo varía la solubilidad de compuestos carbonílicos y carboxílicos de bajo peso fórmula en agua a pH ácido, neutro y básico.[2]

Material. Cada equipo de alumnos requiere: una gradilla con 10 tubos de ensayo de 10 mL, tres vasos de precipitados de 50 mL, pinzas de disección, un frasco de Gerber® limpio y con tapa, dos tubitos capilares de vidrio, tiras indicadoras de pH y dos cromatoplacas de sílica gel 60 de 2 x 5 cm para cromatografía en capa delgada (TLC).

Disolventes y reactivos. Hexano, acetato de etilo, etanol, nitrato de plata, hidróxidos de sodio y potasio en pastillas, hidróxido de amonio en solución, ácido clorhídrico concentrado, yodo sublimado, yoduro de potasio, así como también la solución ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina.

Desarrollo experimental (véase nota 1). A cada grupo de trabajo, se le proporcionan aproximadamente 40 mg de dos o tres muestras de un compuesto carbonílico o carboxílico de estructura desconocida y contenidos en tubos de ensayo etiquetados como A, B, C, ... Con cada una de estas muestras, se efectúan los ensayos de Tollens, yodoformo, solubilidad e hidrazona, y los respectivos resultados se emplean como fundamento lógico para deducir cuál es el grupo funcional más probable que contiene cada muestra. Se recomienda emplear aproximadamente 10 mg de muestra para los tres primeros ensayos y 2 mg para el cuarto. Ese último y cuarto ensayo se efectúa como un muestreo por cromatografía de capa delgada (TLC en cromatoplacas de sílica gel 60). Para el revelado de la placa se utiliza solución ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina.

Preparación del reactivo de Tollens. Se disuelven 250 mg de nitrato de plata en 4.3 mL de agua destilada. En otro recipiente, se disuelven 300 mg de hidróxido de potasio en 4.2 mL de agua destilada. Estas soluciones se mezclan a temperatura ambiente agitando suavemente con movimiento circular. El precipitado que se forma se disuelve cuidadosamente con la mínima cantidad de hidróxido de amonio en solución (véase nota 2).

Ejecución del ensayo de Tollens. En un tubo de ensayo limpio se disuelven aproximadamente 10 mg de "muestra problema" en la mínima cantidad de agua o etanol y se agrega 1 mL del reactivo de Tollens. La mezcla se agita suavemente y, si permanece invariable, se calienta levemente. El ensayo se considera positivo cuando aparece un precipitado oscuro o metálico.[3] Véase nota 3.

Preparación de la solución de yodo. Se pesan 2 g de yodo y 4 g de yoduro de potasio. Se mezclan ambos sólidos y se disuelven en 16 mL de agua destilada. En otro recipiente limpio, se preparan 20 mL de hidróxido de sodio 3 M y se etiquetan ambas soluciones. Véase nota 4.

Ejecución del ensayo de yodoformo. En un tubo de ensayo se ponen dos gotas, o aproximadamente 10 mg de la muestra problema, y se le agregan 0.5 mL de hidróxido de sodio 3 M a temperatura ambiente. A esta mezcla se le agrega solución de yodo, por goteo, hasta que persista levemente el color café. La mezcla se agita a temperatura ambiente y se deja en reposo durante 3 o 5 min. La aparición del precipitado de yodoformo (color amarillo, punto de fusión 118-119 °C) se toma como evidencia de que la muestra contiene un grupo metilo unido al grupo carbonilo.[4] Véase nota 5.

Formación de hidrazonas. Para descartar la posibilidad de que la prueba positiva del yodoformo no haya sido causada por un alcohol (véase nota 5), hacer el ensayo de la 2,4-dinitrofenilhidracina. Debido al corto tiempo disponible para la sesión experimental, se sugiere hacer este ensayo por cromatografía en capa delgada. Se recomienda "aplicar" con tubo capilar las dos muestras problema previamente disueltas en un disolvente orgánico, en una placa de 5 x 2 cm. Después de "mojar" esta placa, se rocía con solución reveladora de 2,4-dinitrofenilhidracina (véase nota 6). La aparición de manchas anaranjadas sobre la placa recubierta con sílica gel, se considera prueba positiva de hidrazona (producto de condensación de 2,4-dinitrofenilhidracina con un aldehído o una cetona). La referencia 5 ofrece otra manera fácil de visualizar la formación de hidrazonas.

Solubilidad y acidez de muestras orgánicas. La solubilidad de las muestras orgánicas en agua a pH ácido, neutro y alcalino puede relacionarse con la presencia de un grupo carboxilo en la muestra problema. Por tal motivo, es preciso revisar la solubilidad en agua de las dos o tres muestras problema.

Notas y recomendaciones

1) El profesor debe escoger del anaquel de reactivos las sustancias que constituirán las muestras problema. Con el fin de evitar los olores desagradables durante el experimento, usar muestras líquidas de baja volatilidad o sólidas de preferencia.
2) El hidróxido de amonio debe agregarse por goteo y en la campana de extracción o cerca de un extractor de pared. La solución de óxido de plata amoniacal, preparada de esta manera, es suficiente para seis grupos de trabajo.
3) El precipitado metálico de la prueba de Tollens se remueve con ácido nítrico. Juntar esta solución ácida con el reactivo de Tollens sobrante. Acidificar la mezcla residual con ácido nítrico hasta pH ácido y luego neutralizarla con soluciones de carbonato de sodio y cloruro de sodio saturado. El precipitado de cloruro de plata se puede recuperar por filtración.
4) Las soluciones de yodo e hidróxido de sodio, preparadas de esta manera, son suficientes para seis grupos de trabajo. A los interesados en los detalles teóricos y experimentales del ensayo del haloformo, se les sugiere leer el artículo de la referencia 6.
5) Aunque la muestra sea insoluble en agua, la reacción procederá porque uno de los productos (carboxilato de sodio) es soluble en agua. Normalmente el yodoformo se forma a temperatura ambiente, de modo que no es necesario calentar. Los alcoholes del tipo $RCH(OH)CH_3$ *con* $R = H$ o grupo alquilo, también experimentan reacción lenta y por lo tanto es preciso esperar unos minutos para ver la aparición del precipitado. Por esta razón debe tenerse cuidado de no disolver las muestras problema en etanol ni en isopropanol.
6) Los estudiantes que no estén familiarizados con la TLC deben leer la información del experimento LQOI-4. *La solución reveladora de 2,4-dinitrofenilhidracina (reactivo de Brady), se prepara de la siguiente manera:*[7] En un vaso de precipitados de 25 mL, se pone una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, 10 mL de metanol y 200 mg de 2,4-dinitrofenilhidracina. Se enciende la agitación magnética y se agregan, por goteo suave, 0.4 mL de ácido sulfúrico concentrado.

La solución resultante se emplea para revelar las cromatoplacas de sílica gel 60 soportadas en láminas de aluminio.

Es muy importante –y será preciso hacerlo así– conservar la solución reveladora sobrante en un frasco etiquetado y perfectamente tapado.

Referencias

1. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 480-488.
2. Roberts, R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. En *Experimental organic chemistry: a miniscale approach;* Saunders College Publishing: Fort Worth, **1994**; capítulo 23.
3. Keusch, P.;Tollens Reaction-Silver Mirror Test. http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Tollens-e.htm (acceso: septiembre 2009).
4. Keusch, P.; Iodoform Reaction. http://www.chemie.uni-regensburg.de/ Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Jodof-e.htm (acceso: septiembre 2009).
5. Keusch, P. Addition of 2,4-Dinitrophenyl hydrazine to Aldehydes and Ketones. http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-DNPH-e.htm (acceso: septiembre 2009).
6. Seelye, R. N.; Turney, T. A. *Journal of Chemical Education* **1959**, *36*, 572-574.
7. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. En *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th ed.; Longman: Singapore, 1996; p 1218.

EXPERIMENTO LQOII-1B. ANÁLISIS CUALITATIVO DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS, CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO POR ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

Objetivo. Identificar y clasificar muestras orgánicas de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos con base en las pruebas de solubilidad y los espectros de infrarrojo.

Requisito. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la espectroscopía de infrarrojo que se aborda casi en cualquier libro de química orgánica de nivel licenciatura;[1] que entienda el significado de los parámetros de solubilidad o polaridad de los disolventes orgánicos; y que sepa cómo pronosticar la solubilidad en función de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas.[2]

Material. Cada equipo de alumnos requiere: una gradilla con 10 tubos de ensayo de 10 mL y varillas indicadoras de pH.

Disolventes y reactivos. Acetona acetato de etilo, hexano, etanol, hidróxido de sodio en pastillas y ácido clorhídrico concentrado.

Desarrollo experimental (véase nota 1). A cada grupo de trabajo, se le proporcionan aproximadamente 50 mg de dos o tres muestras sólidas de compuestos carbonílicos y/o carboxílicos de estructura desconocida y contenidos en tubos de ensayo etiquetados como A, B, C, ... Hacer la descripción física de las muestras determinar los puntos de fusión y hacer pruebas de solubilidad en hexano, acetona etanol y agua destilada y solución al 5% de hidróxido de sodio en agua (véase nota 2). Una vez que se hayan determinado los puntos de fusión y la solubilidad, se procede a sacar el espectro de infrarrojo de cada muestra para buscar las bandas de absorción características de los diferentes grupos carbonilo y carboxilo (véase nota 3). Se recomienda correlacionar la información obtenida arriba para deducir cuál es el grupo funcional más probable contenido en cada muestra.

Al término del experimento, cada grupo de trabajo deberá entregar al profesor las muestras sobrantes.

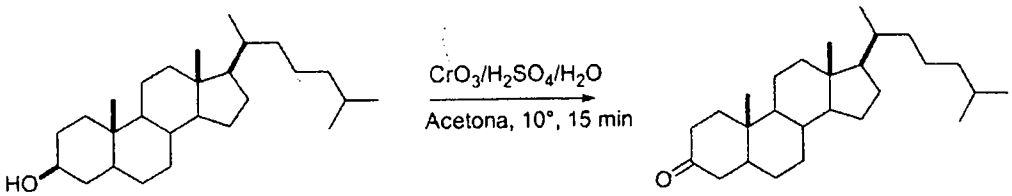
Notas y recomendaciones

1) El profesor debe escoger del anaquel de reactivos las sustancias que constituirán las muestras problema. Con el fin de evitar los olores desagradables durante el experimento, usar muestras líquidas de baja volatilidad o sólidas de preferencia.
2) Antes de determinar el punto de fusión y de hacer la prueba de solubilidad, se debe pulverizar aproximadamente 10 mg de muestra problema. Estos 10 mg son suficientes para hacer ambas determinaciones.
3) EL profesor debe solicitar anticipadamente el espectrofotómetro portátil de infrarrojo para obetener los espectros en presencia de los alumnos. Opcionalmente puede sacarlos y graficarlos antes del experimento LQOII-1B, o bien, bajarlos de internet y proporcionar las respectivas copias a cada grupo de alumnos. La siguiente dirección es para quienes prefieran bajarlos: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre index.cgi?lang=eng

Referencias

1. Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S. *Química orgánica* 2a ed.; Grupo editorial Iberoamérica: México, 1982; capítulo 8.
2. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental*; Reverté; Barcelona, 1985; pp 137-146.

EXPERIMENTO LQOII-2A. OXIDACIÓN DE 3β-HIDROXICOLESTANO CON REACTIVO DE JONES



Objetivo. Transformar 3β-hidroxicolestano en colestan-3-ona, aislar y purificar el producto de reacción.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la oxidación de alcoholes con reactivos de cromo (VI) y que sepa cómo aislar y purificar el producto de esta reacción.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: tres vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL, un matraz Erlenmeyer de 50 o 100 mL, un cristalizador chico, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un embudo cónico de tallo corto, un matraz esférico de 50 mL de una boca con junta 24/40, un embudo de separación de 60 mL, un termómetro, una pinza de tres dedos y una de disección, una placa de agitación magnética, un anillo chico de fierro, un soporte universal, 1 g de algodón, tres cromatoplacas de sílica gel 60 de 2 x 5 cm para TLC, un frasco limpio de Gerber® y dos tubitos capilares de vidrio. El rotavapor, el aparato de punto de fusión y la lámpara de ultravioleta son de uso comunitario.

Disolventes y reactivos. Acetona, metanol, diclorometano, 3β-hidroxicolestano, revelador de ácido fosfomolíbdico, trióxido de cromo, ácido sulfúrico concentrado y sulfato de sodio anhidro.

Desarrollo experimental

Preparación del reactivo de Jones. Se disuelven 670 mg de trióxido de cromo en 0.9 mL de ácido sulfúrico concentrado y la solución resultante se diluye con 4 mL de agua destilada. Esta cantidad de reactivo es suficiente para seis grupos de trabajo.

Oxidación del sustrato. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 1.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se ponen 100 mg de dihidrocolesterol (3β-hidroxicolestano) y se disuelven en 20 o 25 mL de acetona; la solución resultante se enfría a 10 °C, sumergiendo parcialmente el reactor en un cristalizador que contenga agua fría, como se muestra en la figura 9 (véase nota 1). Con una pipeta desechable, se agregan 30 o 35 gotas del reactivo de Jones agitando suavemente la mezcla de reacción inmersa en agua fría, durante 15 min. Si la mezcla permanece con color rojizo, se le agregan 5 gotas de metanol, y luego se vierte en aproximadamente 20 mL de agua fría. La materia orgánica se extrae con diclorometano (2 x 20 mL c/u), la fase orgánica se

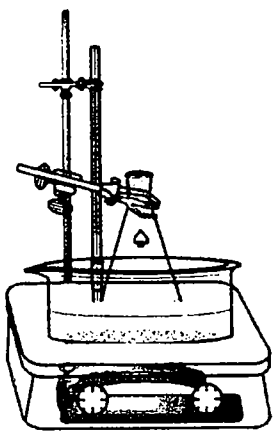


Figura 9.
Reactor recomendado para el experimento LQOII-2A

filtra a través de sulfato de sodio anhidro y se concentra en el rotavapor (véanse notas 2 y 3). El residuo se disuelve en la mínima cantidad de etanol caliente y se deja enfriar lentamente hasta que el producto cristalice. El disolvente se saca del matraz con una pipeta desechable, los cristales se secan, se pesan, se envasan en un vial con tapa y se entregan al profesor. Es importante hacer el muestreo sugerido en la nota 3 y determinar el punto de fusión de los cristales porque ambos datos constituyen los criterios de pureza del producto.

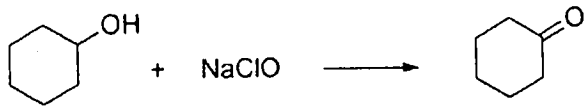
Notas y recomendaciones

1) El enfriamiento prolongado de la solución del sustrato podría inducir la cristalización del mismo, ya que su solubilidad es de aproximadamente 0.6 g/100 mL de acetona. Por lo tanto, será preciso mantener el baño a 10 °C.
2) La fase acuosa puede derramarse directamente al drenaje. La información relacionada con la extracción está contenida en el experimento LQOI-2.
3) Antes de concentrar la fase orgánica, debe muestrearse el crudo de la reacción por TLC, tomando como referencia la materia prima. La mezcla de hexano-acetato de etilo 3:2 en volumen resulta adecuada como fase móvil. Revelar la placa con el revelador de ácido fosfomolíbdico (véase experimento LQOI-4).
4) Las reglas para determinar los estados de oxidación de los átomos de carbono en las moléculas orgánicas, se pueden consultar en las referencias 2a) y 2b).

Referencias

1. Bruce, W. F.; Fieser, L.; F. Jacobsen, R. P. En *Organic Syntheses coll. vol.* 2; Blatt, A. H. Ed.; John Wiley & Sons: Nueva York, 1943; p 139.
2. *a)* Wingrove, A. S.; Caret, R. L. *Organic chemistry*; Oxford University Press: México; 2001, traducción en español; pp 143-144;
   b) Carey, F.A. *Organic chemistry*, 5th. ed.; McGraw Hill: Boston; 2003; pp 87-89.

EXPERIMENTO LQOII-2B. OXIDACIÓN DE CICLOHEXANOL CON HIPOCLORITO DE SODIO



Objetivo. Transformar ciclohexanol en ciclohexanona, aislar y purificar el producto de oxidación.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la oxidación de alcoholes con hipoclorito de sodio;[1] que sepa y entienda cómo aislar el producto de reacción; y que haya investigado las propiedades físicas y toxicidad de las sustancias que se emplearán en el experimento.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz esférico de 50 mL con tres bocas esmeriladas 14/20, un condensador recto de juntas 14/20, un embudo de adición de 60 mL, un termómetro, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un cristalizador mediano, un embudo de separación de 60 mL, dos vasos de precipitados de 50 mL, un matraz Erlenmeyer de 125 mL, tres tubos de ensayo de 5 mL, tiras indicadoras de pH, una placa de calentamiento con agitación magnética, dos pinzas de tres dedos, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno).

Reactivos. Ciclohexanol, ácido acético glacial, blanqueador comercial, hidróxido de sodio en pastillas, solución ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina, bisulfito y cloruro de sodio.

Desarrollo experimental. Adaptación de los procedimientos descritos en las referencias 1 y 2.

Oxidación del sustrato. En un matraz esférico de 50 mL y tres bocas esmeriladas 14/20, se colocan una barra de agitación magnética, 3 mL de ciclohexanol y 6 mL de ácido acético glacial. Al matraz se le coloca el condensador, el embudo de adición, el termómetro, y se sumerge en un baño María, se fija al soporte y se enciende la agitación. El contenido del matraz se calienta a 40 °C y a esta temperatura se le gotean, en 30 min, 25 mL de blanqueador comercial, previamente medido y transferido al embudo de adición (véase nota 1). Se recomienda hacer un muestreo de la mezcla de reacción 30 min después de haber agregado toda la solución de blanqueador (véase nota 2). La reacción se termina agregando 2 mL de solución saturada de bisulfito de sodio y luego se neutraliza con hidróxido de sodio 6 M, verificando que el pH sea mayor que 7.

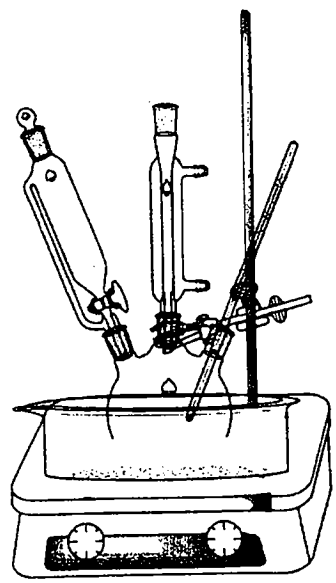


Figura 10. Reactor recomendado para el experimento LQOII-2B

Separación del producto. El material de vidrio se ensambla para efectuar la destilación de los componentes volátiles, dejando como hervidor al matraz de tres bocas y retirando el baño María para calentar directamente sobre la placa de calenta-

miento (véase nota 3). Los primeros 15 mL del condensado se colectan en un vaso de precipitados, al cual se le agregan 3 g de cloruro de sodio y se agita hasta que la sal se disuelva completamente. La mezcla se pasa a un embudo de separación y se deja en reposo hasta que aparezcan dos fases. La fase orgánica se seca con un poquito de sulfato de sodio anhidro, se pesa, se transfiere a un vial pequeño y se entrega al profesor (véase nota 4). Para estimar el rendimiento, se recomienda suponer que la fase orgánica consiste únicamente de ciclohexanona.

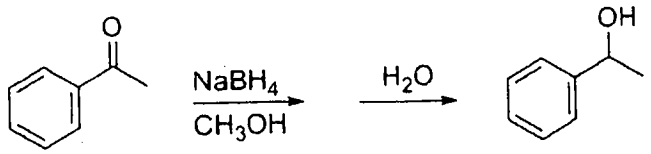
Notas y recomendaciones

1) Verificar que la concentración de hipoclorito de sodio en el blanqueador no sea inferior a 11%. De acuerdo con la referencia 3, el rendimiento de la reacción podría depender de la concentración de hipoclorito de sodio.
2) Hacer el muestreo en un tubo de ensayo, empleando dos gotas de la mezcla de reacción y tres gotas de solución ácida de 2,4-dinitrofenilhidracina. La formación de un precipitado rojizo se atribuye a la presencia de ciclohexanona en la mezcla de reacción.
3) Los estudiantes que no estén familiarizadas con la destilación deben leer el texto del experimento LQOI-3.
4) El residuo de destilación y la fase acuosa del condensado se tiran al drenaje.

Referencias

1. Avila-Zárraga, J. G.; García-Manrique, C.; Gavilán-García, I. C.; León-Cedeño, F.; Méndez-Stivalet, J. M.; Pérez-Cendejas, G.; Rodríguez-Argüello, M. A.; Salazar-Vela, G.; Sánchez-Mendoza, A. A.; Santos-Santos, E.; Soto-Hernández, R. *Química orgánica: experimentos con un enfoque ecológico;* Dirección general de publicaciones y fomento editorial de la UNAM: México, **2001**; p 285.
2. Stevens, R. V.; Chapman, K. T.; Weller, H. N. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 2030-2032.
3. Zuzek, N. M.; Furth, P. S. *Journal of Chemical Education* **1981**, *58*, 824.

Experimento LQOII-3A. Reducción de acetofenona con hidruro de boro-sodio



Objetivo. Transformar acetofenona en 1-feniletanol, aislar y caracterizar el producto racémico.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la reducción de cetonas y aldehídos por hidruros metálicos[1] (véanse notas 1 y 2); que sepa y entienda cómo funciona la extracción por disolventes orgánicos y que conozca los criterios generales para distinguir experimentalmente una cetona de un alcohol.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: tres vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL, un matraz Erlenmeyer de 50 o 100 mL un cristalizador chico, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un embudo cónico de tallo corto, un matraz esférico de 50 mL de una boca con junta 24/40, un embudo de separación de 60 mL, un termómetro, dos pinzas de tres dedos, placa de agitación magnética, un anillo chico de fierro, un soporte universal, 1 g de algodón, tres cromatoplacas de sílica gel 60 de 2 x 5 cm para TLC, un frasco limpio de Gerber® y dos tubitos capilares de vidrio. El rotavapor, la lámpara de ultravioleta y el frasco para mojar las placas son de uso comunitario.

Disolventes y reactivos. Metanol absoluto, diclorometano, acetofenona, revelador de ácido fosfomolíbdico, hidruro de boro-sodio en polvo y sulfato de sodio anhidro.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 2.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se colocan 0.5 mL de acetofenona y 6-7 mL de metanol absoluto y grado reactivo (véase figura 11). Se pesan rápidamente 340 mg de $NaBH_4$ en polvo al 95% y se agregan en una sola porción a la solución de acetofenona. Se tapa el reactor con un tapón de hule (evitar el taponado hermético para que no haya acumulación de gas dentro del reactor) y se agita a 25 °C con barra magnética. Se recomienda muestrear la mezcla de reacción a los 20 min (TLC, hexano-acetato de etilo 4:1 en volumen). Cuando se haya agotado la acetofenona (véase nota 3), la solución se vierte en 10 mL de agua fría en baño de hielo de agua y se extrae la materia orgánica con diclorometano (2 x 15 mL). La fase orgánica se filtra a través de sulfato de sodio anhidro y se concentra en el rotavapor. El residuo libre de disolvente se saca del reactor con pipeta desechable, se pesa y se determina el rendimiento (véase nota 4).

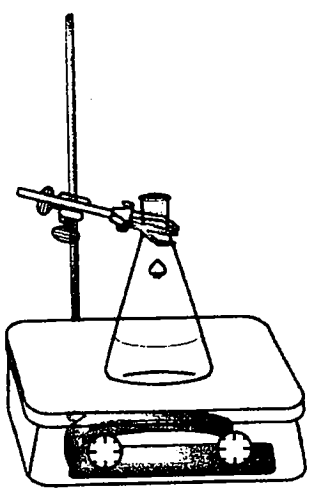


Figura 11.
Reactor recomendado para el experimento LQOII-3A

Notas y recomendaciones

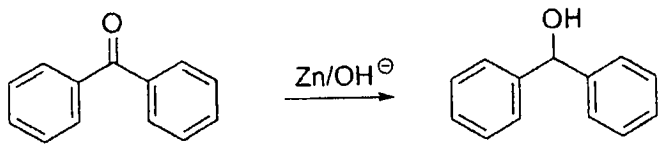
1) Las reglas para determinar el estado de oxidación de los átomos de carbono de las moléculas orgánicas se pueden consultar en la referencia 3.

2) Es importante observar que un alcoholato es un alcohol des-protonado. En la reducción de compuestos carbonílicos y carboxílicos con hidruros metálicos, el mecanismo supone la adición de un hidruro al carbono de carbonilo y la consecuente estabilización del alcoholato por el catión del hidruro. Aunque esta interpretación es válida para las reducciones que se efectúan en disolventes no próticos y libres de humedad, en el experimento LQOI-3 es recomendable dibujar la estructura del alcoholato para ser consistente con la lógica de las transformaciones químicas.
3) Cada grupo de trabajo debe encontrar la proporción correcta de acetato de etilo-hexano para mojar las cromatoplacas de sílica gel 60 con las que debe hacer el muestreo por TLC (la mancha del producto debe tener un valor de $R_f \leq 0.3$). La desaparición de la mancha atribuida a la acetofenona, en el muestreo por TLC, se acepta como prueba de conversión completa. El revelado de las placas se puede hacer por exposición a la luz de ultravioleta y con la solución de ácido fosfomolíbdico.
4) Cada grupo de trabajo deberá entregar al profesor el producto racémico antes de concluir la sesión.

Referencias

1. Stewart, R.; Teo, K. C. *Canadian Journal of Chemistry* **1980**, *58*, 2491-2496.
2. Banoglu, E.; Duffel, M. W. *Chemical Research in Toxicology* **1999**, *12*, 278-285.
3. Wingrove, A. S.; Caret, R. L.; *Organic chemistry*; Oxford University Press: México; 2001, traducción en español; pp 143-144.

Experimento LQOII-3B. Obtención de difenilmetanol



Objetivo. Obtener difenilmetanol por reducción de la benzofenona, aislar y purificar el producto.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la transformación de cetonas a alcoholes secundarios mediante la oxidación de metales; que conozca los criterios generales para distinguir experimentalmente una cetona de un alcohol y que sea capaz de aislar y purificar el producto con base en sus propiedades físicas.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz esférico de 50 mL de una boca con junta 14/20, un condensador recto con juntas 14/20, una barra de agitación magnética de 1 cm de largo, un vaso de precipitados de 100 mL, una probeta de 10 mL, papel filtro, un embudo chico tipo Büchner, un matraz para filtración a vacío con sello cónico, un embudo cónico de tallo corto, una placa de calentamiento con agitación, dos pinzas de tres dedos, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua, dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno) y una bomba de vacío con un tramo de manguera de hule de pared gruesa (80 cm de largo y 9.5 mm de diámetro interno).

Disolventes y reactivos. Etanol, benzofenona, cinc en polvo, hidróxido de sodio en pastillas y ácido clorhídrico concentrado.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 1 (véase nota 1). En un matraz esférico de 50 mL con boca esmerilada 14/20 y barra de agitación magnética, se ponen 1.3 g de hidróxido de sodio triturado, 1 g de benzofenona, 12 mL de etanol y 1.3 g de cinc en polvo. Se coloca el refrigerante en posición vertical, se fija el matraz al soporte, se enciende la agitación magnética y el calentamiento hasta la temperatura de reflujo del etanol (véase nota 2). El reflujo se mantiene durante 1 h, luego se suspende el calentamiento y el reactor se deja enfriar a 45 °C. La mezcla de reacción se filtra por succión a vacío y el material sólido se lava dos veces con 2 mL de etanol caliente (véanse notas 3 y 4). El filtrado se vierte sobre 50 mL de agua fría (que contenga 5 mL de ácido clorhídrico concentrado). El contenedor de la mezcla se deja en reposo sobre hielo de agua hasta que cristalice o precipite la mayor parte del producto, el cual se separa por filtración (véase nota 5). El sólido obtenido se seca, se pesa, se envasa en un vial con tapa y se entrega al profesor. Se recomienda determinar el punto de fusión del producto aislado al menos dos veces, pues este dato constituye el criterio de pureza de dicho producto.

Notas y recomendaciones

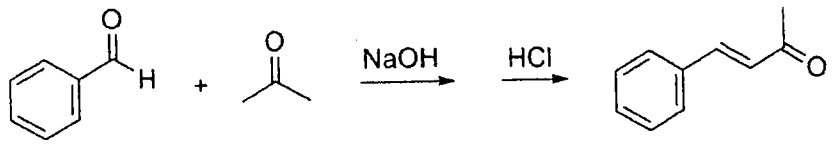
1) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) Se debe tener cuidado de no mojar las juntas esmeriladas con solución de hidróxido de sodio porque éstas podrían quedarse pegadas e imposibilitarían el desensamble del matraz y condensador.

3) El ensamble correcto para la filtración por succión con vacío se muestra en la figura 3.
4) El material sólido deberá juntarse en un vaso de precipitados y tratarse con 1 o 2 mL de ácido clorhídrico concentrado para oxidar completamente al cinc residual.
5) Las aguas madres de cristalización o precipitación se neutralizan con hidróxido de sodio antes de derramarlas al drenaje.

Referencias

1. Wiselogle, F. Y.; Sonnenborn, H.; Marvel, C. S.; Kaplan, J. F. En *Organic Syntheses coll. vol. 1*, Gilman, H., Blatt, A. H. Eds.; John Wiley & Sons: Nueva York, 1941; p 90.

EXPERIMENTO LQOII-4. PREPARACIÓN Y AISLAMIENTO DE 4-FENIL-3-BUTEN-2-ONA



Objetivo. Obtener 4-fenil-3-buten-2-ona por condensación de benzaldehído con acetona, aislar y purificar el producto.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento teórico de la química de enoles y enolatos, así como el mecanismo de estos reactivos en las reacciones de condensación tipo aldólica;[1] que sepa muestrear una mezcla por cromatografía en capa delgada; y que sea capaz de aislar y purificar el producto empleando los métodos comunes de separación en química orgánica.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: un matraz Erlenmeyer de 50 mL, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un cristalizador mediano, pipetas graduadas de 1 y 2 mL, un embudo de separación de 60 mL, un embudo cónico chico de tallo corto, un matraz esférico de 25 mL de una boca con junta 24/40, dos pinzas de tres dedos, un anillo chico de fierro, placa de agitación magnética, una probeta graduada de 10 mL, 1 g de algodón, tres cromatoplacas de sílica gel 60 de 2 x 5 cm para TLC, un frasco limpio de Gerber® y dos tubitos capilares de vidrio.

Disolventes y reactivos. Diclorometano, hexano, acetato de etilo, benzaldehído, acetona, hidróxido de sodio en pastillas, ácido clorhídrico concentrado.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 2 (véase nota 1). En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se pone una barra de agitación magnética, 5 mL de acetona, 1 mL de benzaldehído y 1 mL de agua. El matraz se sumerge en un baño de agua a 25 °C, se sujeta al soporte con una pinza de tres dedos y se enciende y regula la agitación. Con una pipeta graduada se miden 0.25 mL de hidróxido de sodio al 10% y se agregan gota a gota al contenido del matraz Erlenmeyer (véase nota 2). La mezcla se agita durante 20 min, se muestrea por cromatografía en capa delgada y se neutraliza con ácido clorhídrico hasta pH menor de 7. Luego se pasa a un embudo de separación de 60 mL y se extrae con diclorometano (2 x 10 mL, véase nota 3). La fase orgánica se filtra a través de sulfato de sodio anhidro, se recibe en un matraz esférico de 25 mL juntas 24/40 y el disolvente se evapora en el rotavapor. El residuo, libre de disolvente, se deja enfriar, se pesa, se transfiere a un vial con tapa y se entrega al profesor (véase nota 4). La fase acuosa se neutraliza hasta pH mayor que 7 y se derrama al drenaje.

Notas y recomendaciones

1) El montaje del equipo necesario para realizar esta reacción es parecido al de la figura 9.
2) Gotear la solución de hidróxido de sodio a razón de 1 gota cada 30 s, de modo que la temperatura se mantenga entre 25-30 °C y evitar que la mezcla de reacción se vuelva oscura.
3) Se sugiere obtener la máxima información en el muestreo por cromatografía en capa delgada. Debe recordarse que la ausencia de la mancha atribuida al benzaldehído significa que la conversión ha

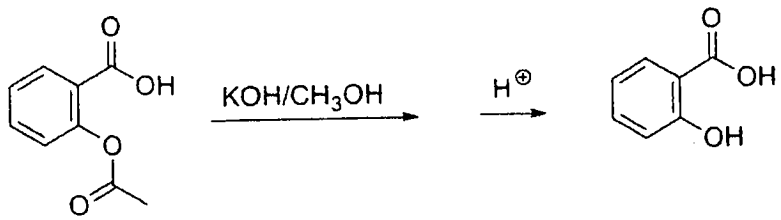
sido completa. En caso de detectar la presencia de ácido benzoico, lavar la fase orgánica con solución de bicarbonato de sodio antes de filtrar y evaporar el disolvente.

4) El número de manchas en la cromatoplaca servirá para estimar la calidad del producto. El producto causa irritación cutánea, por lo tanto, debe manejarse con mucho cuidado y evitar derrames en la mesa de trabajo o en el lavabo.

Referencias

1. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 321-327.
2. Drake, N. L.; Allen, P.; Marvel, C. S.; Sloan, A. W. En *Organic Syntheses coll. vol. 1,* Gilman, H., Blatt, A. H. Eds.; John Wiley & Sons: Nueva York, 1941; p 77.

EXPERIMENTO LQOII-5A. RECUPERACIÓN E HIDRÓLISIS DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO



Objetivo. Obtener ácido salicílico de alta pureza empleando aspirina comercial como materia prima.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el tema de reactividad y propiedades fisicoquímicas de ésteres y ácidos carboxílicos;[1] que domine el concepto de acidez y las formas de expresar la acidez de los ácidos débiles. Además es necesario que cada grupo de trabajo llegue al laboratorio con 3 pastillas de aspirina no efervescente de 500 mg.

Material. Cada equipo de alumnos va a requerir: tres vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL, una barra de agitación magnética de 1.5 cm de largo, un embudo cónico chico de tallo corto, dos matraces esféricos de una boca con junta 14/20 de 50 y100 mL, un termómetro, un cristalizador chico, un condensador recto con juntas 14/20, un tubo de tres vías con juntas 14/20, dos pinzas de tres dedos, una placa de calentamiento con agitación magnética, un anillo chico de fierro, un soporte universal, 1 g de algodón, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). El rotavapor, el aparato de punto de fusión y la bomba de vacío son de uso comunitario.

Disolventes y reactivos. Acetato de etilo y metanol destilados, hidróxido de sodio y sulfato de sodio anhidro.

Desarrollo experimental

Obtención de ácido acetilsalicílico. En un mortero limpio y seco se trituran 3 pastillas de aspirina de 500 mg. El polvo blanco se pesa, se pone en un vaso de precipitados de aproximadamente 125 mL, se cubre con aproximadamente 30 mL de acetato de etilo caliente, se enciende la agitación magnética y se mantiene durante 30 s. La suspensión se filtra en caliente a través de papel filtro, el filtrado se recibe en un matraz esférico de 100 mL con junta esmerilada 24/40, el cual se ensambla al rotavapor para evaporar el disolvente. El material sólido retenido en el papel filtro se regresa al vaso de precipitados y se repiten las operaciones de solubilización en acetato caliente, filtración por gravedad y evaporación del disolvente (véase nota 1). El material sólido, que queda en el matraz de 100 mL, se seca conectando el contenedor a la bomba de vacío y luego se pesa.

Hidrólisis de ácido acetilsalicílico (véase nota 2). El material sólido, obtenido como se describe arriba, se pone en un matraz esférico de 50 mL con junta esmerilada 14/20, se cubre con 20 mL de hidróxido de sodio 1 M en metanol (recién preparada), se ensambla el condensador en posición vertical y se calienta a la temperatura de reflujo de metanol durante 30 min (véase nota 3). Con movimientos rápidos, se sustituye el condensador por un tubo de tres vías, una de las cuales se bloquea con un tapón de hule y en la tercera se ensambla el condensador en posición inclinada, de modo que se asemeje al equipo

e destilación simple de la figura 4. La evaporación se suspende cuando se hayan evaporado aproxi-
ıadamente 12 mL de metanol. El concentrado se deja enfriar y luego se mezcla con 15 mL de agua
ía. El pH de la solución resultante se ajusta a aproximadamente 2 con ácido clorhídrico diluido, el
ontenedor se coloca 5 min sobre hielo de agua y se filtra por gravedad a través de papel filtro. El mate-
al sólido se disuelve en acetato de etilo, se filtra a través de sulfato de sodio anhidro (véase nota 4), y
l filtrado se recibe en un matraz esférico con boca esmerilada 24/40, el cual se ensambla al rotavapor
ara evaporar completamente el disolvente. El sólido que queda en el matraz se seca, se raspa y se
esa para determinar la eficiencia de la hidrólisis. El punto de fusión y la solubilidad en agua, son
ceptables como criterios de pureza del ácido salicílico obtenido.

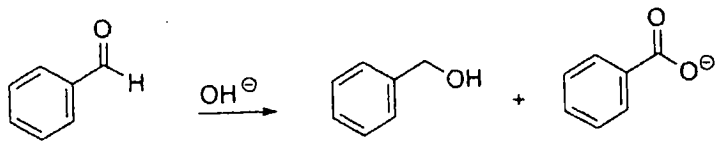
Notas y recomendaciones

1) El material insoluble que se retiene en el papel filtro se deja secar en la campana y luego se arroja en el cesto de basura.
2) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
3) Es importante controlar la ebullición de la mezcla, de modo que el hidróxido de sodio no penetre entre las juntas esmeriladas del reactor y el condensador pues éstas podrían quedarse pegadas.
4) La disolución del ácido salicílico crudo y la filtración de la solución resultante se realizan con el fin de disminuir el contenido de agua. La fase acuosa se neutraliza con solución de hidróxido de sodio al 10% antes de tirarse al drenaje.

Referencias

1. *a)* Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S. *Química orgánica* 2a ed.; Grupo editorial Iberoamérica: México, 1982; capítulos 12 y 13;
b) Carey, F. A. *Organic chemistry*, 5th ed.; McGraw Hill: Boston, 2003; capítulos 19 y 20.

EXPERIMENTO LQOII-5B. REACCIÓN DE CANNIZZARO



Objetivo. Obtener ácido benzoico por óxido-reducción de benzaldehído, aislar y purificar los productos.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el mecanismo de la reacción de Cannizzaro; que sepa cómo solubilizar a los alcoholes y ácidos carboxílicos en agua en función de los valores de p*Ka*; y que sea capaz de purificar los productos de la reacción de Cannizzaro por destilación, extracción y recristalización.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: dos vasos de precipitados de 50 y 100 mL, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un embudo cónico chico de tallo corto, dos matraces esféricos de 50 mL de una boca con juntas 14/20 y 24/40, un termómetro, un embudo chico de tipo Büchner, un matraz de filtración a vacío con sello cónico, dos pinzas de tres dedos, placa de calentamiento con agitación magnética, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). El rotavapor, el aparato de punto de fusión y la bomba de vacío son de uso comunitario.

Disolventes y reactivos. Diclorometano, benzaldehído, hidróxido de sodio, sulfato de sodio anhidro, ácido clorhídrico concentrado.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 1 (véase nota 1). En un matraz esférico de 50 mL con junta 14/20 se pone una barra de agitación magnética, 3.5 g de hidróxido de sodio y 8 mL de agua destilada. El matraz se fija al soporte por medio de una pinza de tres dedos, regulando la altura de modo que el matraz quede asentado sobre la placa de calentamiento. Se enciende la agitación magnética y, en cuanto se haya disuelto el hidróxido de sodio, se agregan en una sola porción, 5 mL de benzaldehído. Se coloca el condensador en posición vertical, se hace recircular el agua fría y se enciende el calentamiento hasta la temperatura de reflujo del agua (véase nota 2). El reflujo se mantiene durante una hora, luego se suspende el calentamiento y la mezcla de reacción se enfría suavemente hasta 20 °C. La mezcla fría se pasa a un embudo de separación de 60 mL y se extrae con diclorometano (2 x 15 mL c/u). La fase orgánica se filtra a través de sulfato de sodio anhidro, se recibe en un matraz esférico de 50 mL con junta 24/40, el cual se ensambla en el rotavapor para evaporar el disolvente. Mientras tanto, la fase acuosa se pasa a un vaso de precipitados de 100 mL, se enfría sobre hielo de agua y se neutraliza con ácido clorhídrico 6 M hasta pH de 4. El precipitado blanco se filtra por succión a vacío, se seca, se pesa y se guarda en un vial con tapa (véase nota 3). El concentrado contenido en el matraz esférico de 50 mL, se deja enfriar a 25 °C, luego se transfiere a un vial con tapa, se pesa y se entrega al profesor (véase nota 4).

Notas y recomendaciones

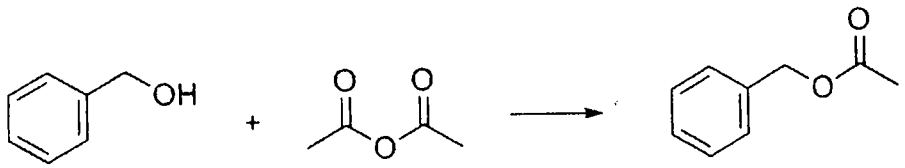
1) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) Se debe tener cuidado de no mojar las juntas esmeriladas con solución de hidróxido de sodio porque éstas podrían quedarse pegadas.

3) Se debe determinar el punto de fusión del precipitado antes de envasarlo y entregarlo al profesor. Emplear el punto de fusión para estimar la calidad del ácido benzoico obtenido experimentalmente. La fase acuosa deberá neutralizarse con hidróxido de sodio antes de derramarse al drenaje.
4) Suponer que el concentrado consiste exclusivamente de alcohol bencílico. El disolvente colectado en el rotavapor debe vaciarse en el frasco con tapa de "diclorometano recuperado".

Referencias

1. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th ed.; Longman: Singapore, 1996; p 1029.

Experimento LQOII-6B. Preparación de acetato de bencilo



Objetivos. Acetilar el alcohol bencílico obtenido en el experimento LQOII-5B, aislar y purificar el producto.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el tema de esterificación de ácidos carboxílicos y los mecanismos de reacción correspondientes;[1] que conozca las propiedades fisicoquímicas de las sustancias empleadas en este experimento y que sepa cómo manipular el anhídrido y ácido acético.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: dos matraces esféricos de una boca de 50 mL con juntas 14/20 y 24/40, una barra de agitación magnética de 1 cm de largo, un refrigerante recto con juntas 14/20, un embudo de separación de 60 mL, una pipeta desechable, dos pinzas de tres dedos, placa de calentamiento con agitación magnética, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). El rotavapor es de uso comunitario.

Reactivos. Anhídrido acético, alcohol bencílico, sulfato de sodio anhidro e hidróxido de sodio en pastillas

Desarrollo experimental (véase nota 1). En un matraz esférico de 25 mL con junta 14/20, se pone una barra de agitación magnética, 2 mL del alcohol bencílico obtenido en el experimento LQOII-5B y 3 mL de anhídrido acético (véase nota 2). Se ensambla el condensador al matraz, éste se coloca sobre la placa de calentamiento y se fija firmemente al soporte. Se enciende la agitación y el calentamiento hasta la temperatura de reflujo del anhídrido acético. El reflujo se mantiene durante 1 h y 30 min, luego se suspende el calentamiento y la mezcla de reacción se deja enfriar a 25 °C. La mezcla fría se pasa a un embudo de separación de 60 mL, se diluye con 15 mL de agua fría y se extrae con acetato de etilo (2 x 10 mL c/u, véase nota 3). La fase orgánica se lava con 5 mL de solución fría de carbonato de sodio, luego se filtra a través de sulfato de sodio anhidro y se recibe en un matraz esférico de 25 mL, con junta 24/40, el cual se ensambla en el rotavapor para evaporar el disolvente. El concentrado libre de disolvente (tiene un olor parecido al fruto maduro del durazno) se deja enfriar, se pasa a un vial con tapa empleando una pipeta desechable, se pesa para determinar el rendimiento de la reacción suponiendo que todo el residuo consiste de acetato de bencilo, y se entrega al profesor.

Notas y recomendaciones

1) El montaje del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) Favor de manipular con mucho cuidado el anhídrido acético en la campana de extracción y conservar bien tapado el frasco para evitar la contaminación de la atmósfera del laboratorio. Las pipetas

empleadas para medir este reactivo deben lavarse primero con solución de hidróxido de sodio al 10% y luego con agua de la llave.

3) La fase acuosa se neutraliza con hidróxido de sodio al 10% hasta pH mayor que 7 y se derrama al drenaje.

Referencias

1. Carey, F. A. *Organic chemistry*, 5th ed.; McGraw Hill: Boston, 2003; pp 638-640.

EXPERIMENTO LQOII-7. ANÁLISIS CUALITATIVO DE AMINAS

Objetivo: Con base en los resultados de la prueba de Hinsberg y del análisis por infrarrojo, clasificar correctamente las muestras problema de aminas de fórmula y estructura desconocida.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado el fundamento de la prueba de Hinsberg y los métodos contemporáneos para identificar correctamente los tres tipos de aminas.[1,2] Además, que haya consultado las propiedades físicas, reactividad y toxicidad del cloruro de bencenosulfonilo y de las sulfonamidas.

Material. Cada equipo de alumnos requiere: una gradilla con 6 tubos de ensayo de 10 mL, tres vasos de precipitados de 50 mL, un tapón de hule del número 1, pinzas de disección y tiras indicadoras de pH. El aparato de punto de fusión es de uso colectivo.

Disolventes y reactivos. Hexano, acetato de etilo, etanol, cloruro de bencenosulfonilo, hidróxido de potasio en pastillas y ácido clorhídrico concentrado.

Desarrollo experimental (véase nota 1). A cada grupo de trabajo se le proporcionarán dos o tres muestras de aminas de estructura desconocida. A estas muestras se les determinará el punto de fusión y la solubilidad en agua a pH ácido y neutro.

En un tubo de ensayo limpio, se pone aproximadamente 1 mL de hidróxido de potasio 2 M, 15 mg de una de las muestras problema y 4 gotas de cloruro de bencenosulfonilo (veánse notas 2 y 3). El tubo se tapa con tapón de hule y la mezcla se agita durante 3 min; se deja enfriar y se verifica que su pH sea mayor que 7; si es necesario, el pH se ajusta con la solución de KOH 2 M.

Caso a) Si la mezcla llegara a formar dos fases (aceite/agua o precipitado/agua), se recomienda separar el aceite o el sólido por decantación o filtración (véase nota 4). Una vez separado, se prueba su solubilidad en solución acuosa de HCl 0.6 M y se hacen las anotaciones pertinentes en el cuaderno de laboratorio (véase nota 5). El líquido, separado por decantación o filtración, se acidifica a aproximadamente pH 4, se deja en reposo durante 5 min y se examina visualmente antes de hacer las anotaciones necesarias en el cuaderno (véase nota 5).

Caso b) Si la mezcla de la prueba de Hinsberg formara una sola fase, se recomienda acidificar a pH 4 con la esperanza de que este cambio induzca la formación de un aceite o un precipitado (véase nota 5). Con base en este análisis, deducir a qué tipo de amina corresponde la muestra (véase nota 6). Repetir el procedimiento con la(s) muestra(s) restante(s).

Con ayuda del profesor, se obtienen los espectros de infrarrojo de cada muestra o bien, se bajan de la siguiente dirección:

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Con base en el análisis visual de los espectros de infrarrojo, deducir el tipo de amina más probable de cada muestra. La información obtenida del ensayo de Hinsberg debe concordar con la de los espectros de infrarrojo.

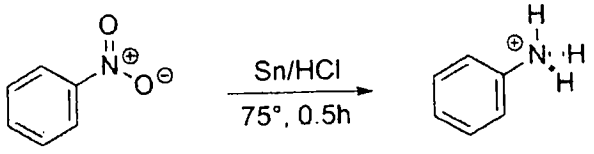
Notas y recomendaciones

1) El profesor debe escoger del anaquel de reactivos las sustancias que constituirán las muestras problema. Con el fin de evitar los olores desagradables durante el experimento, se sugiere usar aminas líquidas de baja volatilidad o sólidas de preferencia. Las aminas de bajo peso fórmula (metilamina, trietilamina, etc.) no deben usarse para este experimento.
2) El ensayo podría realizarse también con cloruro de *p*-toluensulfonilo que es sólido. En este caso, es preciso molerlo en un mortero de ágata y en la campana de extracción antes de usarlo. Los cloruros de bencenosulfonilo y de *p*-toluensulfonilo, se hidrolizan fácilmente con la humedad del aire; por lo tanto, hacer el ensayo de Hinsberg de manera rápida y eficiente para disminuir la probabilidad de que ocurran paralelamente las de reacciones de hidrólisis y de sustitución nucleofílica.
3) Los cloruros de bencenosulfonilo y de *p*-toluensulfonilo *son muy apestosos*. Se sugiere manejarlos en la campana de extracción y con mucho cuidado para que no caiga una sola gota o un solo cristal de estos reactivos fuera de sus contenedores. Enjuagar con acetona todo el material de vidrio que haya estado en contacto con estos reactivos, antes de lavarlos en el fregadero con agua y jabón.
4) Tener en cuenta que las sulfonamidas primarias derivadas de aminas de alto peso fórmula no se solubilizan en solución acuosa de KOH.
5) Tener en cuenta que la acidificación a pH menor que 4, puede inducir la precipitación de componentes secundarios y conllevar a conclusiones erróneas.
6) Otros ensayos simples, relacionados con el análisis cualitativo de aminas, son las reacciones de la muestra problema con un halogenuro de acilo (por ejemplo cloruro de benzoilo) y con ácido nitroso (HNO_2). La primera reacción es útil para distinguir una amina primaria de una terciaria o una secundaria de una terciaria porque sólo las aminas primaria y secundaria forman amidas con un halogenuro de acilo. La formación de una amida mediante este método, es exotérmica y genera cloruro de hidrógeno. *El ensayo debe realizarse en atmósfera libre de humedad* para evitar que el agua (o algún alcohol) reaccione con el halogenuro de acilo y conlleve a conclusiones erróneas. La reacción con ácido nitroso consiste en mezclar la muestra problema con una solución de ácido clorhídrico concentrado y nitrito de sodio a 0 °C. El ácido nitroso, generado entre el ácido clorhídrico y el nitrito de sodio en solución, reacciona de diferente manera con cada tipo de amina: con una amina primaria forma una sal de diazonio, con las secundarias y terciarias forma compuestos nitroso y nitrosoamonio, respectivamente. Las sales de diazonio de aminas primarias no-aromáticas son termodinámicamente menos estables que las de aminas aromáticas; las primeras liberan fácilmente nitrógeno molecular, lo cual se puede observar como burbujeo en el tubo de ensayo, en tanto que las segundas pueden experimentar reacción con un nucleófilo y formar compuestos coloridos de tipo diazo. El nucleófilo común para este ensayo es β-naftol que produce un compuesto diazo en forma de precipitado rojo.
   Las aminas secundarias y terciarias no forman sales de diazonio y en consecuencia, no forman compuestos diazo con β-naftol. El ensayo bien realizado con ácido nitroso, ayuda a distinguir una amina primaria aromática de una no-aromática.

Referencias

1. Roberts. R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. en *Experimental organic chemistry: a miniscale approach;* Saunders College Publishing: Fort Worth, 1994; pp 703-707.
2. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 463-467.

EXPERIMENTO LQOII-8. REDUCCIÓN DE NITROBENCENO



Objetivo. Preparar y aislar anilina de alta pureza mediante la reducción de nitrobenceno con estaño y ácido clorhídrico.

Requisitos. Antes de realizar el experimento, es recomendable que el alumno haya estudiado los métodos de reducción de nitroaromáticos;[1,2] que comprenda el mecanismo de reducción por medio de la oxidación de metales en ácido clorhídrico y que domine los principios de la extracción ácido-base.

Material. Cada equipo de alumnos va a requerir tres vasos de precipitados de 50, 100 y 150 mL, dos matraces esféricos de una boca de 50 mL con juntas 14/20 y 24/40, una barra de agitación magnética de 1.2 cm de largo, un embudo cónico chico de tallo corto, un embudo de separación de 60 mL, un termómetro, dos pinzas de tres dedos, una placa de agitación magnética, un anillo chico de fierro, 1 g de algodón, un soporte universal, una bomba con tina para recircular agua y dos tramos de manguera de hule (80 cm de largo y 7 mm de diámetro interno). El rotavapor es de uso comunitario.

Disolventes y reactivos. Diclorometano destilado, nitrobenceno, limadura de estaño, ácido clorhídrico concentrado, hidróxido de sodio, sulfato de sodio anhidro.

Desarrollo experimental. Adaptación del procedimiento publicado en la referencia 1 (véase nota 1). En un matraz esférico de 50 mL con junta esmerilada 14/20 y barra de agitación magnética, se mezcla 1 mL de nitrobenceno con 7 mL de ácido clorhídrico concentrado. El matraz se ensambla a un refrigerante en posición vertical por el que se hace circular agua fría. Con agitación magnética suave, y desde la parte superior del refrigerante, se agrega el estaño (1.7 g) en porciones pequeñas. La mezcla resultante se calienta a 75 °C durante 30 min y luego se deja enfriar a aproximadamente 45 °C (antes de suspender el calentamiento, los alumnos deben cerciorarse de que el metal haya desaparecido). Para evitar la solidificación, la mezcla se neutraliza en caliente hasta pH 12, con solución de hidróxido de sodio al 30%, cuidando de que no haya fuga de vapores (véase nota 2). La mezcla de reacción se enfría suavemente a 20 °C, se pasa a un embudo de separación y se extrae con aproximadamente 30 mL de diclorometano. La fase orgánica se recibe en un matraz esférico con junta 24/40 y se concentra en el rotavapor. El concentrado se mezcla con 5 mL de ácido clorhídrico diluido, la mezcla resultante se pasa a un embudo de separación y se extrae con 5 mL de diclorometano. La fase orgánica de todos los grupos de trabajo se colecta en un solo recipiente y se concentra en el evaporador (véase nota 3). La fase acuosa, retenida en el embudo de separación, se neutraliza hasta pH mayor que 7 con hidróxido de sodio al 30% y se extrae con 20 mL de diclorometano. La fase orgánica se filtra a través de sulfato de sodio anhidro, el filtrado se recibe en un matraz esférico de 50 mL con junta 24/40, el cual se ensambla en el rotavapor para evaporar el disolvente. El líquido casi incoloro que queda como residuo es anilina de alta pureza, la cual debe liberarse completamente del disolvente antes de pesarlo para determinar el rendimiento de la reacción. La anilina obtenida de esta manera se pasa a un vial con tapa y se entrega al profesor.

Notas y recomendaciones

1) El ensamble del equipo necesario para esta reacción es parecido al de la figura 2.
2) La neutralización es el paso crítico de este experimento. La solución de hidróxido de sodio debe agregarse a razón de una gota cada 3 s con agitación fuerte para redisolver el precipitado que llegara a formarse y cuidando que la temperatura no baje de 40 °C. Sin estas precauciones, se formará un precipitado blanco difícil de disolver y habrá que repetir el experimento.
3) Este residuo contiene principalmente nitrobenceno y debe entregarse al profesor.

Referencias

1. Giral, F. *Productos químicos y farmacológicos vol. 2;* Atlante: México, 1946; pp 844-847.
2. Durst, H. D.; Gokel, G. W. *Química orgánica experimental;* Reverté: Barcelona, 1985; pp 314-320

ÍNDICE TEMÁTICO

A

acetato de bencilo 53
acetato de etilo 15, 16, 17, 21, 25, 26, 33, 36, 41, 42, 45, 47, 48, 53, 55
acetofenona 41, 42
acetona 9, 11, 15, 17, 19, 21, 23, 26, 36, 37, 38, 45, 56
ácido acetilsalicílico 15, 16, 47
ácido benzoico 29, 30, 46, 49, 50
ácido clorhídrico 24, 27, 29, 30, 33, 36, 43, 44, 45, 48, 49, 55, 56, 57
ácido fosfomolíbdico 21, 22, 37, 38, 41, 42
ácido fumárico 24
ácido maleico 24
ácido (*S*)-(+)-2-(6-metoxi-2-naftil) propanoico 25
ácido salicílico 9, 47, 48, 51
ácido sulfúrico 21, 22, 34, 37, 51, 52
alcohol bencílico 9, 50, 53
análisis cualitativo
  de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos por correlación química 33
  de aminas 55
  de compuestos carbonílicos, carboxílicos y derivados de ácido carboxílico por espectroscopía de infrarrojo 36
anhídrido acético 53
anilina 31, 57

B

benzaldehído 9, 45, 49
benzofenona 21, 22, 23, 43
bicarbonato de sodio 24, 46, 51
bisulfito de sodio 39
Brady
  reactivo de 34
Büchner
  embudo 17, 24, 29, 43, 49

C

carbonato de sodio 34, 53
ciclohexanol 39
ciclohexanona 39, 40
cinc 43, 44
cloroformo 25, 26
cloruro de bencenosulfonilo 55
cloruro de calcio 27, 51
cloruro de p-toluensulfonilo 56
cloruro de ter-butilo 27, 28
coco 17, 18
cromatografía
  en capa delgada 21, 22, 33, 34, 45
  en columna 9, 21, 22
cromatoplacas 21, 22, 33, 35, 37, 41, 42

D

destilación 9, 19, 20, 39, 40, 48, 49, 51
diclorometano 17, 21, 37, 41, 45, 49, 50, 51, 52, 57
difenilmetanol 21, 22, 23, 43
2,4-dinitrofenilhidracina 33, 34, 39, 40

E

estaño 31, 57
etanol 9, 11, 15, 17, 33, 34, 36, 38, 43, 47, 55
extracción 9, 17, 18, 23, 26, 28, 29, 34, 38, 41, 49, 51, 53, 56, 57

F

4-fenil-3-buten-2-ona 45
1-feniletanol 41
filtración 16, 17, 18, 24, 25, 29, 34, 43, 47, 48, 49, 55
  por gravedad 16, 47
  por succión a vacío 18

H

hexano 15, 17, 18, 21, 33, 36, 38, 45, 55
hidrólisis de ácido acetilsalicílico 47
3β-hidroxicolestano 37
hidróxido de amonio 33, 34
hidróxido de potasio 33, 55
hidróxido de sodio 24, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 39, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 50, 53, 54, 57, 58
hidruro de boro-sodio 41
Hinsberg
  prueba de 55
hipoclorito de sodio 39, 40

L

lixiviación 18

M

metanol 9, 17, 34, 37, 41, 47, 48, 51

N

naproxen 25, 26
nitrobenceno 9, 31, 57, 58

O

oxidación 9, 13, 29, 31, 37, 38, 39, 41, 43, 57
  de 3β-hidroxicolestano 37
  de ciclohexanol 39

P

permanganato de potasio 29, 30
polarímetro 25, 26
pregnenolona 21, 22, 23
punto de fusión
  determinación 15
pureza óptica 25, 26

R

reacción de Cannizzaro 49
reactivo de Jones 37
recristalización 15, 16, 49
reflujo 17, 24, 29, 43, 47, 49, 51, 52, 53
revelador 21, 22, 23, 37, 38, 41
rotación específica
  medición 25, 26

S

salicilato de metilo 51, 52
sulfato cérico 21, 22
sulfato de sodio anhidro 17, 37, 40, 41, 45, 47, 48, 49, 51, 53, 57

T

ter-butanol 27
Tollens
  ensayo 33
  preparación del reactivo de 33
tolueno 29
trióxido de cromo 37

Y

yodo 33, 34
yodoformo 33, 34
  ensayo 34
yoduro de potasio 33

Cuaderno de Experimentos para los Cursos de Laboratorio de Química Orgánica I y II.
Se terminó de imprimir en el mes de diciembre de 2010 en los talleres de la Sección de Impresión
y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.
La edición estuvo a cargo de la Oficina de Producción Editorial y Difusión de la División de
Ciencias Básicas e Ingeniería con un tiraje de 1 000 ejemplares.

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA

Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

Departamento de Ciencias Básicas
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

ISBN: 978-607-477-341-5

9 786074 773415

CUAD. DE EXPERIMENTOS P/CURSOS DE LAB. QUI
GALINDO * SECCION DE IMPRESIO
74068
R. 40 $ 16.00
40 ANTOLOGIAS CBI * 01 CBI