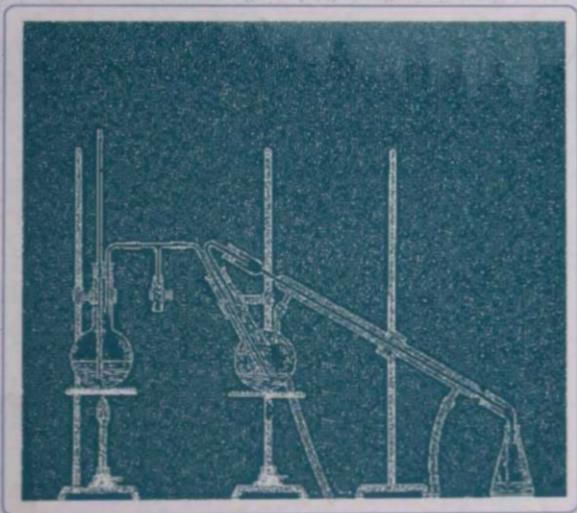


Manual de laboratorio de química orgánica I

Carlos Pereyra Ramos
Carmen E. Loreto Gómez



217582

C.B. 2893245

Manual de laboratorio de química orgánica I

Carlos Pereyra Ramos
Carmen E. Loreto Gómez



2893245

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
CASA abierta a todos
AM
Azcapotzalco

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez

SECRETARIA

Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Dra. Norma Rondero López

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DI Jorge Armando Morales Aceves

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Edgar Barbosa Álvarez Lerin

UAM
92261
p4.74

ISBN: 970-31-0025-2

© UAM-Azcapotzalco

Carlos Pereyra Ramos

Carmen E. Loreto Gómez

Corrección:

Marisela Juárez Capistrán

Ilustración de portada:

Consuelo Quiroz Reyes

Sección de producción

y distribución editoriales

Tel. 5318-9222 / 9223

Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180

Col. Reynosa Tamaulipas

Delegación Azcapotzalco

C.P. 02200

México, D.F.

*Manual de laboratorio
de química orgánica I*

1a. edición, 2004

3a. reimpresión, 2007

Impreso en México

ÍNDICE

	Pag.
PRESENTACIÓN	5
CUIDADO DEL EQUIPO QUICKFIT	7
PRIMERA PARTE: SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	
SEMINARIO	9
Práctica No. 1 Cristalización y Sublimación	11
Práctica No. 2 Extracción Simple y Extracción Selectiva mediante reacción química	15
Práctica No. 3 Destilación Simple, Fraccionada y por Arrastre con vapor	19
Práctica No. 4 Cromatografía en Columna y Capa Fina	23
SEGUNDA PARTE: ANÁLISIS FUNCIONAL ORGÁNICO	
Práctica No. 5 Análisis Funcional Orgánico	27
TERCERA PARTE: PROCESOS DE SÍNTESIS	
Práctica No. 6 Isomería Geométrica: Transformación de ac. maleico a ac. Fumarico	41
Práctica No. 7 Preparación de Nitrobenzeno	45
Práctica No. 8 Obtención de ácido pícrico	49
APÉNDICE I: Materiales y reactivos	53
APÉNDICE II: Tablas de Densidad Alcohol-Agua	55

PRESENTACIÓN

El manual de Química Orgánica I, tiene como objetivo servir como guía para el curso del mismo nombre, éste abarca temas que no son contemplados en el curso teórico pero que complementan el estudio de los compuestos orgánicos. Al inicio del manual se describe en forma breve el uso y cuidado del equipo que se usará durante el curso, así mismo al inicio de cada práctica se presenta un cuestionario que deberá ser elaborado antes de realizar la práctica, esto con el fin de que el alumno se familiarice con los conceptos que le serán de gran utilidad para la comprensión de los experimentos.

El curso se ha dividido en tres partes:

En la primera parte se estudian las técnicas más usuales de separación y purificación de compuestos orgánicos, que serán de gran utilidad para las prácticas siguientes; iniciando con un seminario que el profesor deberá impartir sobre los métodos que se van a utilizar durante todo el curso, se sugieren los temas que el profesor deberá exponer en una sesión de tres horas, el fin de que en las siguientes sesiones se llegue inmediatamente a trabajar en los experimentos, para que concluyan con éxito.

En la segunda se contemplan algunas técnicas de análisis funcional orgánico. Da inicio con una amplia explicación de los conceptos, análisis y determinación de todos los grupos funcionales, durante el desarrollo del mismo. Por razones de tiempo el profesor decidirá si se llevan a cabo todas las pruebas, o en su defecto, no realizar las que considere pertinentes.

En la tercera parte, se realizan algunos procesos de síntesis, con los que se apoyan los conceptos vistos en el curso teórico.

El curso tiene un total de ocho prácticas y un seminario, con los cuales se necesitan nueve semanas para que se realice completo el curso, si el profesor cree conveniente realizar un seminario para la segunda parte del curso, puede tomar una sesión de tres horas con lo cual la práctica ocho quedaría fuera de tiempo; ya que esta práctica solo complementa los conceptos ya estudiados en la siete y no representa una grave desventaja.

CUIDADO DEL EQUIPO QUICKFIT

Este equipo consta de varias piezas, la mayoría de ellas con uniones esmeriladas que permiten un rápido ensamble, para armar los aparatos usados en las prácticas 6 a la 8 y también es ampliamente ocupado en el curso de laboratorio de Química Orgánica II. Como cualquier equipo especial, requiere de algunos cuidados.

LIMPIEZA

Antes de usar el equipo, asegúrese de que se encuentre perfectamente limpio. En caso de encontrarlo sucio, limpie con una solución de jabón o detergente usando un escobilla en buen estado, para evitar rallar el interior del mismo. Si este lavado no es suficiente, consulte con el técnico para lograr una limpieza efectiva. Al terminar de utilizarlo, procure lavarlo perfectamente, pues no basta enjuagarlo con agua. Conviene más lavar el material sabiendo de que sustancias está impregnado al terminar una práctica que tratar de lavar sustancias incrustadas desconocidas al inicio de la práctica siguiente.

LUBRICACIÓN:

En mucho de los casos, las juntas esmeriladas se pueden usar sin lubricar, pero para reacciones a alta temperatura, se debe aplicar una pequeña cantidad de lubricante a la parte superior el cono esmerilado (unión macho) únicamente. Para reacciones simples, basta con usar petróleo (vaselina). En otras ocasiones se puede usar grasa de silicón.

MÉTODOS DE CALENTAMIENTO

Use calentamiento directo con una flama suave siempre que sea posible. Para una ebullición suave, es conveniente llevar a la ebullición el contenido del matraz rotando la flama en un área pequeña en la base del matraz o alrededor de la interfase del líquido y el vapor. También se puede retirar la flama a una distancia de unos 3 cm. de la base del matraz, de manera que el calentamiento sea por baño de aire. Se puede inducir ebullición suave usando cuerpos de ebullición. Para calentar disolventes inflamables de bajo punto de ebullición, debe usar un baño de vapor, agua o aceite

PREVENCIÓN DEL SELLADO EN LAS UNIONES

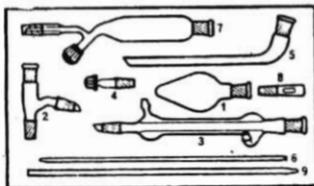
Un accidente común al usar el equipo es el sellado de las uniones, debido principalmente a la cementación de las mismas. **NUNCA PERMITA QUE SOLUCIONES ALCALINAS FUERTES ENTREN EN CONTACTO CON LA SUPERFICIE ESMERILADA DE LAS UNIONES.** Pues su ataque a dichas superficies es muy rápido y si es dejada entre las dos superficies la cementará de una manera muy efectiva. El sellado se asocia con frecuencia a la falta de lubricación o lubricación deficiente. La separación se puede lograr con operaciones que coadyuvan a invertir el proceso de sellado, como por ejemplo:

- rotando el cono en la unión hembra;
- golpeando suavemente el costado de la unión hembra en una superficie de madera;
- calentando la unión hembra (no el cono) con una flama localizada.

El equipo Quickfit lo constituyen las dos cajas. Se proporcionan con el material restante al inicio de la práctica y sus componentes son los siguientes:

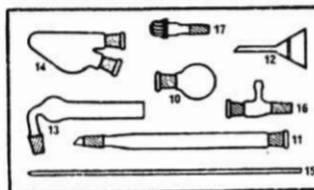
DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO QUICKFIT

- 1 Matraz de pera, 50 ml
- 2 Cabeza de destilación
- 3 Refrigerantes Liebig
- 4 Tapón adaptador
- 5 Adaptador para receptor
- 6 Termómetro



- 7 Embudo de separación
- 8 Tapón de vidrio
- 9 Inyector de vapor salida de gases

- 10 Matraz balón de 25 ml
- 11 Refrigerante de aire
- 12 Embudo de vidrio sinterizado



- 13 Tubo de secado
- 14 Matraz de pera de dos bocas de 50 ml (corazón)
- 15 Inyector de vapor salida de gases
- 16 Adaptador c/conexión "T"
- 17 Tapón adaptador

SEMINARIO
PROCESOS DE PURIFICACIÓN Y SEPARACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

A continuación se dan algunos tópicos que servirán de guía al profesor para la impartición del seminario:

Mezcla homogénea (solución) y mezcla heterogénea

Soluto y solvente

Relación entre polaridad y enlace químico (iónico, covalente, covalente polar, etc.)

Factores que determinan la solubilidad (polaridad del soluto y del disolvente)

Factores que influyen sobre la solubilidad (Temperatura y presión)

Elección de un disolvente adecuado para un soluto dado.

CRISTALIZACIÓN

Sólidos cristalinos y amorfos

Siembra, nucleación y crecimiento de cristales

Influencia de impurezas en los sólidos cristalinos (estructura cristalina, punto de fusión, difracción, refracción, densidad, etc)

Diagramas de Presión vs. Temperatura

Condiciones necesarias para efectuar los procesos de fusión, licuefacción, sublimación, evaporación y condensación en un compuesto puro

DESTILACIÓN

Calor latente y calor sensible

Fración molar

Diagramas de composición - Temperatura en sistemas binarios

Destilación simple. Descripción del proceso

Destilación fraccionada. Descripción del proceso

Sistema abierto y sistema Cerrado

Presión total y presión parcial. Ley de Raoult

Destilación por arrastre con vapor. Descripción del proceso

EXTRACCIÓN

Relación entre solubilidad y polaridad de sistemas de dos o mas fases

Solubilidad preferencial o selectiva

Extracción. Descripción del proceso

Criterios de selección para la fase de extracción

Relación entre extracciones sucesivas y pureza

Efecto salino en una extracción

Extracción selectiva mediante reacción química.

CROMATOGRAFÍA

Adsorción y absorción

Fase estacionaria, fase móvil, eluyente y soporte adsorbente

Relación entre velocidad diferencial de adsorción y polaridad de las fases

Cromatografía. Descripción del proceso

Cromatografía en columna

Cromatografía en papel

Cromatografía de capa fina

Cromatografía de gases

Concepto Rf

PRÁCTICA No. 1

CRISTALIZACIÓN Y SUBLIMACIÓN

OBJETIVOS:

Conocer como métodos de separación y purificación de sustancias tanto sólidas como líquidas. Identificar en que casos pueden ser aplicadas las operaciones de cristalización y sublimación.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Investigar que es un sólido cristalino
2. Definir nucleación y siembra de cristales
3. Investigar que es la solubilidad de una sustancia, y que factores la determinan
4. ¿Qué importancia tiene para algunos métodos de separación?
5. ¿Qué es un disolvente? ¿qué es un soluto?
6. Investigar las solubilidades, los puntos de fusión y/o sublimación de los reactivos (Tabla).
7. Investigar que disolventes serán apropiados para disolver los reactivos en caso necesario
8. Definir que es la sublimación; ¿Qué sustancias presentan este fenómeno?
9. ¿Qué es el carbón Activado y cuáles son sus usos?
10. Investigar los conceptos de presión de vapor, calor de fusión y calor de evaporación

Compuesto	Solubilidad en					
	P. Fusión	P. Ebullición	P. Sublimación	Agua	Etolol	Ac. de Etilo
Ac. Benzoico						
Ac. Acetilsalicílico						
Naftaleno/Alcanfor						

Para la realización de esta práctica el alumno proporcionará aproximadamente 10g de alguno de los siguientes reactivos: Aspirinas y/o Cafeaspirinas (verificar que en la fórmula contenga ácido acetilsalicílico como componente activo).

Nota: Estos reactivos no serán proporcionados por la Universidad.

INTRODUCCIÓN

CRISTALIZACIÓN: Se conoce como cristalización a la técnica empleada para separar y purificar sustancias que tengan una estructura molecular cristalina.

Para efectuar una cristalización es necesario que una sustancia tenga la propiedad de cristalizar después de que se le haya sometido a alguna operación de las siguientes: disolución, fusión, cambio de estado (de sólido a vapor).

Para sustancias que se encuentran en disolución, la condición principal para que se realice la cristalización de una sustancia, es que su solubilidad en un determinado disolvente varíe considerablemente con la temperatura.

La técnica de cristalización más común en Química Orgánica, es la de disolver en caliente el soluto en un disolvente adecuado, para posteriormente enfriar la solución y cristalizar; la disolución debe saturarse y después sobresaturarse, si esto no se consigue puede lograrse concentrando la solución.

Mediante cristalizaciones sucesivas (recristalización) podemos lograr un alto índice de pureza, procurando que el disolvente sea el adecuado para evitar una pérdida gradual de soluto en cada recristalización. Midiendo el punto de fusión de las sustancias podremos identificar el grado de pureza obtenido, ya que éste es un índice directo de la misma: a menor intervalo de fusión más pura es la sustancia, y el punto de fusión de una mezcla es generalmente menor que el de cada uno de los componentes puros por separados.

Los disolventes más utilizados para cristalizaciones de sustancias orgánicas son líquidos de bajo punto de ebullición, no muy tóxicos y relativamente baratos. El disolvente más adecuado será aquel que tenga propiedades comunes al soluto. (lo similar disuelve lo similar) *
Nótese la importancia de la solubilidad en la técnica antes mencionada; el seleccionar el disolvente adecuado también es importante.

El efecto de la temperatura en la solubilidad es muy pronunciado y su dirección depende de si la disolución es endotérmica o exotérmica. Si una sustancia se disuelve con desprendimiento de calor, la disolución se favorece enfriando la solución. Si por el contrario la disolución es endotérmica, aumenta la velocidad de disolución al aumentar la temperatura.

ETAPAS DE LA CRISTALIZACIÓN

1. **Formación de Núcleos:** Un núcleo de cristalización es una agrupación de átomos, iones o moléculas que al enfriarse dan lugar al primer foco de cristalización de toda la sustancia.
2. **Crecimiento de los Cristales:** Una vez formados los núcleos de la cristalización empieza el crecimiento de las caras paralelas a las caras iniciales, en general no de una forma regular sino deformados. Para la obtención de cristales grandes se procede al sistema de siembra, que consisten en añadir al producto en cristalización cristales de la misma sustancia. No es conveniente que los cristales sean excesivamente grandes ya que podrían contener impurezas.

SUBLIMACIÓN: Ciertos sólidos pasan al estado gaseoso directamente sin pasar por el estado líquido, a este fenómeno se le llama sublimación. Éste se debe a que las sustancias tienen su presión de vapor por debajo del punto triple (fig. 1). La sublimación va acompañada por una absorción de calor. La cantidad de calor necesaria para sublimar a temperatura constante 1g de sustancia se conoce como calor de sublimación y éste es igual a la suma del calor de fusión más el de vaporización.



figura 1. Diagrama de fases de un compuesto puro.

*Disolventes formados por compuestos con enlaces de tipo iónico solubilizan solutos formados por enlaces iónicos. Disolventes covalentes disuelven compuestos covalentes.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ÁCIDO BENZOICO POR CRISTALIZACIÓN

1.1 Determinación del punto de fusión del ácido benzoico impuro.

Determine el punto de Fusión del ácido benzoico impuro con ayuda de un aparato (Fisher). Coloque sobre la plancha únicamente un cristal, tome la temperatura cuando éste empiece a fundir y posteriormente cuando termine (intervalo de Fusión).

1.2 Separación y Purificación de ácido benzoico

- Pese 1g aproximadamente de muestra de ácido benzoico impuro.
- Disuelva el ácido benzoico en la menor cantidad de agua caliente (recién hervida) ¿Qué observa?
- Una vez disuelto agregue 10% de agua caliente para evitar cristalización, si ocurre caliente la solución. ¿Qué Observa?
- A esta solución agregue 1.5 - 2.0g de carbón activado, agite y caliente durante 4 minutos.
- Filtre la solución en caliente ¿en qué fase queda el ácido benzoico? y divida en dos porciones en vasos de p.p. de 50 mil. Cubra una de ellas con un vidrio de reloj y deje enfriar lentamente. Coloque la otra en un baño de hielo y raspe con una varilla de vidrio en el interior del recipiente mientras se enfría. Deje reposar. ¿Qué observa?

1.3 Determinación del Punto de fusión de ácido benzoico puro.

- Determine el Punto de Fusión de los cristales de ácido benzoico puro.

2. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

2.1 Determinación del Punto de Fusión del ácido acetilsalicílico impuro

Moler 10 Aspirinas y determinar el Punto de Fusión como ya se describió.

2.2 Separación y purificación del ácido acetilsalicílico

- Probar la solubilidad del soluto en agua, etanol y acetato de etilo. En base a la solubilidad determine cuál es el mejor disolvente. Argumente.
- Disuelva en la menor cantidad de disolvente en función de los datos de solubilidad. Filtre.
- Concentre el filtrado (evapore la disolución) y agregue unas gotas de agua hasta turbidez. ¿Qué sucede?
- Colocar el filtrado en baño de hielo, dejar reposar y filtrar.

2.3 Determinación del Punto de fusión de ácido acetilsalicílico puro.

- Determine el Punto de Fusión de los cristales de ácido acetilsalicílico puro.

3. SUBLIMACIÓN

- En una cápsula de porcelana coloque aproximadamente 1g de naftaleno o alcanfor.
- Cubrir la cápsula con papel filtro previamente perforado (de 2 a 5 perforaciones).
- Colocar sobre el papel un vidrio de reloj con la parte convexa hacia arriba.
- Calentar suavemente la cápsula manteniendo frío el vidrio de reloj. ¿Que observa?

CUESTIONARIO

1. Describa el fundamento fisicoquímico de los cristalizadores industriales.
2. Diga ¿qué entiende por intervalo de punto de fusión?
3. Diga ¿qué sucede con la entropía de una sustancia cuando se funde? Justifique.
4. Indicar 4 requisitos que debe cumplir un buen disolvente
5. Dibuje un diagrama de fases de una componente puro y explique ¿cuándo ocurren los procesos de sublimación y vaporización a presión constante?
6. ¿Diga si el proceso de sublimación se puede efectuar al vacío (ver figura 1). Justifique
7. ¿Diga a qué se debe la presencia de la coloración en la purificación de ácido benzoico?
8. ¿En qué momento de la purificación de ácido acetilsalicílico iniciamos la nucleación?
9. ¿Qué sucede si aumentamos la temperatura durante la sublimación en:
 - a) En un sistema abierto (como en la experiencia realizada)
 - b) En un sistema cerrado?

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Manual del Ingeniero Químico
Roberth H. Perry, Cecil H. Chilton
Editorial McGrawhill
Vol. I Quinta Edición.

Curso Práctico de Química Orgánica
Ray Q. Brewster, Calvin A. Vanderwerf
Editorial Alhambra.

PRÁCTICA No. 2

EXTRACCIÓN SIMPLE Y EXTRACCIÓN SELECTIVA POR MEDIO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

OBJETIVOS:

Explicar el fundamento fisicoquímico de la Extracción.

Explicar cuando es posible aplicar el método de Extracción para la separación de dos o más sustancias.

Aplicar el método de Extracción Selectiva para separar dos o más sustancias presentes en la misma fase de acuerdo a sus características ácido-base.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. ¿Explique en qué consiste el método de Extracción (Fundamento Fisicoquímico)?
2. ¿Investigar cuántos tipos de extracción existen y qué características se requieren para ser aplicados?
3. ¿Qué es la solubilidad selectiva de un soluto en un disolvente?
4. Definir disolventes polares y no polares
5. ¿Qué tipos de compuestos son solubilizados por disolventes polares y no polares?
6. ¿Qué características debe tener un soluto para disolverse en uno u otro disolvente (polar o no polar)?
7. ¿Cómo se define un ácido y una base para clasificar compuestos orgánicos?
8. ¿Qué es una neutralización ácido-base?
9. Clasifique los siguientes compuestos entre ácidos, bases o neutros:

a) Anilina	e) Etanol	i) Acetanilida
b) Cloroformo	f) Benceno	j) p-Toluidina
c) Fenol	g) Acetona	
d) Ácido p-aminobenzoico	h) Ácido Benzoico	
10. ¿Qué es un agente desecante?
11. Investigar ¿cuáles son las densidades de los disolventes que empleará en esta práctica?

Para la realización de esta práctica el alumno proporcionará una pastilla desodorante que contenga en su formulación un mínimo de 90% de paradiclorobenceno.

INTRODUCCIÓN

La extracción se define como la separación de un compuesto de una mezcla por medio de un disolvente selectivo; esta separación incluye un equilibrio entre dos fases líquido-líquido o líquido sólido, los distintos solutos se distribuyen entre estas dos fases de acuerdo a sus solubilidades relativas. La extracción es la técnica más empleada para separar un compuesto orgánico de una mezcla de reacción.

El método de extracción simple consiste en dos etapas fundamentalmente:

- a) Contacto del disolvente con el sólido o líquido a tratar, que cede el constituyente soluble al disolvente.
- b) Lavado o separación de la disolución del resto del sólido.

La distribución de las fases dependerá de la densidad de ellas, y ésta estará determinada tanto por la densidad del disolvente puro (principalmente) como por la de los solutos disueltos en él. De esta manera, la fase superior es en la mayoría de los casos la fase orgánica y la fase acuosa es la inferior.

El proceso se puede efectuar de la forma siguiente:

La solución líquida o sólida se pone en contacto íntimo con un disolvente completamente inmiscible que sea apropiado y que disuelva preferencialmente a uno o más componentes de la solución inicial, así los compuestos inorgánicos migrarán a la fase acuosa mientras que las sustancias orgánicas insolubles en agua migrarán a la fase orgánica. Muchas veces una sola extracción logra buenos resultados.

Si se presentan compuestos orgánicos capaces de formar puentes de hidrógeno, estos llegan a ser parcialmente solubles en agua además de ser solubles en los disolventes orgánicos, si esto se presenta se recurre al efecto salino, que permite aumentar el carácter polar de la fase respectiva, además de saturar la solución, desplazando la solubilidad de los solutos presentes y de los disolventes polares. En estos casos se requieren de varias operaciones sucesivas. Generalmente pequeñas cantidades de agua quedan emulsionadas en la fase orgánica, por lo que deben eliminarse con el uso de agentes desecantes. Estos deberán tener gran poder absorbente por unidad de peso, no reaccionar con la sustancia a secar y ser fácilmente separable del sistema.

Algunas propiedades deseables de los disolventes usados en una extracción son: selectividad, densidad distinta a la del sistema, que presente una alta tensión interfacial, baja toxicidad y bajo costo.

Cuando existen dos sustancias orgánicas que se quieren separar y que ambas sean solubles en un disolvente orgánico se recurre a la *extracción selectiva por reacción química* que consiste en hacer reaccionar uno de los compuestos con soluciones ácidas o alcalinas para convertir estos compuestos en sales solubles en agua e insolubles en compuestos orgánicos siendo regenerados después para su separación y volviendo a su solubilidad original.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. SEPARACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO POR EXTRACCIÓN SIMPLE

En un vaso de precipitados previamente pesados mezclar 5ml. de acetona, 5ml. de ácido acético y 20 gr. de agua, pesar la solución y pasarla a un embudo de separación previamente pesado. Pesar 20ml. de hexano y vaciarlos al embudo de separación. Compare el tamaño relativo de ambas fases y realice la extracción. Se tapa el embudo, se agita vigorosamente la solución, se invierte y se abre la llave del mismo para prevenir cualquier sobrepresión el sistema. Se cierra la llave se vuelve a agitar durante unos instantes y se vuelve a abrir la llave. El proceso se repite cuantas veces sea necesario. Se destapa y se espera hasta que ambas capas se separen.

Pesar dos vasos de precipitados, en uno recoger la fase orgánica y pesarla, en otro la acuosa y pesarla. ¿Qué observa con respecto a los pesos iniciales?

2. SEPARACIÓN DE TERBUTANOL POR EXTRACCIÓN SIMPLE CON EFECTO SALINO

2.1 Extracción simple

Prepare una solución al 20% en peso de terbutanol en agua. Medir 20ml pesarlos y extraer con 25 g de hexano. Separe ambas fases y pese la fase orgánica.

2.2 Extracción con efecto salino

Medir 20ml. de la solución de terbutanol, pesarla, agregar 95% de sal necesaria para saturar la fase acuosa, agitar hasta disolución y pasarla al embudo de separación, agregar 25 gr. de hexano. Realizar la extracción.

Separar la fase orgánica y pesarla. Comparar con el peso obtenido en la experiencia anterior. Explique que sucede.

3. EXTRACCIÓN SELECTIVA MEDIANTE REACCIÓN QUÍMICA

3.1 SEPARACIÓN ÁCIDO-NEUTRO

En un matraz Erlenmeyer de 125ml, disuelva 0.4 gr de ácido benzoico y 0.4 de paradiclorobenceno en 20ml. de éter. Extraiga con 10ml. de solución de hidróxido de sodio al 10%.

Recoja ambas fases en vasos de p.p. previamente pesados. A la fase orgánica agregue un poco de cloruro de calcio anhidro para secar la solución, filtre por gravedad o decante, y deje evaporar el éter (en campana de extracción). Pesar el residuo que es el producto neutro. ¿Qué compuesto es este?

A la fase acuosa agregue 10ml. de HCl para neutralizar el exceso de NaOH presente. Filtrar y secar el producto al aire. Pesarlo, en caso de no formarse precipitado, adicional el HCl necesario.

RECOMENDACIONES

Muchos disolventes que usamos en química orgánica son tóxicos, por lo tanto se deberá tener precaución al usarlos.

Las sustancias que usamos son volátiles y pueden ser inflamables, por lo tanto evite prender fuego.

CUESTIONARIO

1. Mencione tres disolventes, además de los utilizados en la práctica, que puedan ser utilizados en estas extracciones.
2. ¿Qué diferencia se observó entre la separación simple y la separación con efecto salino?
3. En algunas de las extracciones ocurrieron reacciones químicas. ¿Diga usted en qué caso ocurre esto, cuál es la reacción y cuál es el propósito de las mismas?
4. Escribir cada una de las reacciones que intervienen en el proceso de separación **ÁCIDO-NEUTRO**.
5. Se tiene una mezcla de ácido benzoico, p-toluidina y naftaleno, utilizando la notación A, B y N para los compuestos ácidos, bases y neutros respectivamente, proponga un método de separación por extracción selectiva mediante reacción química de estos compuestos en diagramas de bloques. Escribir en cada caso las reacciones que ocurren.
6. ¿Cuál es la aplicación industrial y de laboratorio que tiene el conocer el procedimiento de separación de mezclas con grupos característicos **ACIDO-BASE-NEUTRO**?

BIBLIOGRAFÍA

Operaciones de Separación por etapas de Equilibrio en Ing. Química

E. J. Henley, J. D. Seader
Editorial Replá S. A.

Curso Práctico de Química Orgánica

Ray Q. Brewster, Calvin A. Vanderwerf
Editorial Alhambra.

PRÁCTICA NO. 3

DESTILACIÓN SIMPLE, FRACCIONADA Y POR ARRASTRE CON VAPOR

OBJETIVOS:

Conocer el fundamento fisicoquímico de los procesos de destilación simple, destilación fraccionada y destilación por arrastre de vapor.

Identificar en que casos puede utilizarlos para separar mezclas líquidas.

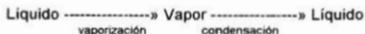
QUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Describir el fundamento fisicoquímico de la Destilación.
2. Definir la presión de vapor de líquido.
3. Investigar que es un diagrama de composición-temperatura para una mezcla líquida binaria.
4. Investigar que es una mezcla azeotrópica.
5. Definir Destilación simple y Destilación fraccionada.
6. Que diferencia hay entre Destilación y Destilación por arrastre con vapor.
7. En que casos se utiliza destilación simple y en que casos fraccionada.
8. A que se refiere el término "Grados G.L."

Para la realización de esta práctica el alumno proporcionara una bebida alcohólica que contenga como mínimo 80° G.L., canela, cascara de naranja, anís, etc. (cualquier producto natural que contenga un aceite esencial) o en su defecto pino, pinomex ect., fibra de acero fina y papel aluminio.

INTRODUCCIÓN

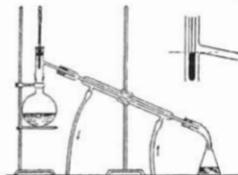
La Destilación es la separación de los componentes de una mezcla homogénea líquida cuyos puntos de ebullición son diferentes; estos se separan por vaporización y posterior condensación, según se muestra en el siguiente esquema:



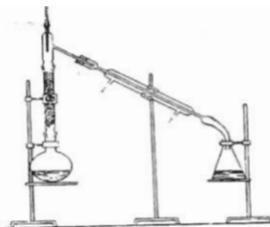
La técnica se puede describir como sigue: La mezcla líquida se deposita en un matraz de destilación se calienta hasta alcanzar la temperatura del componente más volátil, los vapores se condensan en un sistema refrigerante y el condensado se recoge en un matraz recolector (fig. 1a). La destilación debe realizarse lentamente, pero sin interrupciones para evitar estados de estabilidad y sobrecalentamiento del sistema debido a la formación de burbujas de vapor en el seno del líquido, se introducen cuerpos de ebullición que formen núcleos de burbujas y el líquido pueda hervir.

La técnica de destilación simple se emplea para mezclas de líquidos cuyos componentes hierven a una diferencia de temperatura de por lo menos 80°C. En los casos en que los componentes tengan un intervalo tal que su diferencia de temperatura este comprendida entre los 30 y los 80°C se utiliza la destilación fraccionada, que no es otra sa que aplicar sucesivamente destilaciones simples.

Para ejemplificarlo veamos la destilación de una mezcla binaria de tolueno y benceno. En el diagrama de Composición-Temperatura (fig. 2) para este sistema tenemos: el punto A señala el punto de ebullición del benceno (80.1°C), el punto B señala el punto de ebullición del tolueno; la destilación simple se puede ejemplificar con la figura 2a en la cual se denota la vaporización del líquido en el segmento b-c, seguido de la condensación de los vapores c-d. El benceno por tener el menor punto de ebullición es el que destila primero, si nos movemos en la gráfica de izquierda a derecha notamos que los vapores de benceno se enriquecen. Si nosotros deseáramos un líquido más enriquecido continuaríamos vaporizando y condensando estos vapores(figura 2b) de este modo tendríamos la destilación fraccionada.



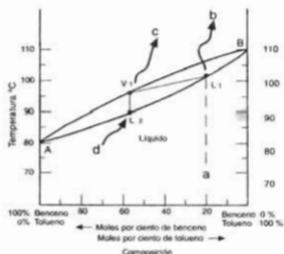
a) Destilación simple



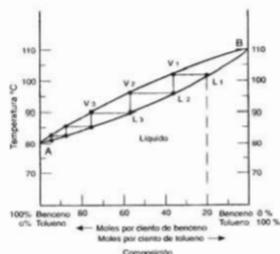
b) Destilación fraccionada

Figura 1 Destilación Simple y Destilación Fraccionada

Para hacer una destilación fraccionada colocamos sobre el matraz de destilación una columna rellena con algún material inerte con gran superficie de contacto que propicie zonas de condensación ya que así tendremos un intercambio continuo de calor en la superficie del relleno (fig. 1b).



a) Destilación simple



b) Destilación fraccionada

Figura 2 Diagrama de Composición-Temperatura de la mezcla Benceno-Tolueno.

DESTILACIÓN EN CORRIENTE DE VAPOR

La destilación por arrastre con vapor separa sustancias insolubles en agua (como aceites o productos no volátiles) que están mezclados con otros productos no volátiles (codestilación de una mezcla de agua y de una sustancia algo volátil e insoluble). Esta técnica se emplea cuando las sustancias hierven a más de 100°C y/o se descomponen en su punto de ebullición o por debajo de éste, debido a que se destila a bajas temperaturas (figura 3). La destilación por arrastre de vapor se fundamenta en la separación de líquidos no miscibles debido a las tensiones de vapor (que debe ser de por lo menos 5-10 milímetros a 100°) y a sus pesos moleculares. Es decir estos codestilan con agua a temperaturas menores a los de su punto de ebullición debido a que sus pesos moleculares son relativamente elevados comparados con el del agua.

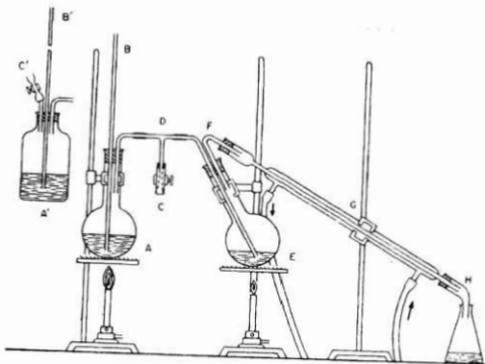


Figura 3. Destilación por arrastre con vapor

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. DESTILACIÓN SIMPLE

Montar el aparato de destilación simple, teniendo cuidado de que este bien soportado por pinzas y que sus uniones sean firmes.

Colocar 40-50 ml. de la bebida alcohólica que se vaya a destilar, colocar cuerpos de ebullición.

Calentar suavemente sin interrupciones en Parrilla eléctrica en baño de agua, en caso de calentar con mechero proteger el matraz con tela de asbesto.

Tome lecturas de Temperatura contra Volumen (cada 2 o 3 grados) y elabore una gráfica.

Suspenda la destilación cuando el volumen del destilado alcance 20-25 ml.

2. DESTILACIÓN FRACCIONADA

Monte el aparato de destilación fraccionada. Siga el mismo procedimiento que la experiencia anterior. La columna puede ser rellena con fibra de acero fina, el empaque no debe quedar compactado y fórrala con papel aluminio.

Tome lecturas de Temperatura contra Volumen (cada 2 o 3 grados) y elabore una gráfica.

Suspenda la destilación cuando el volumen del destilado alcance 20-25 ml.

Utilizando la tabla de densidad-composición (apéndice A), obtenga los datos de composición en fracción peso y transfórmelos a fracción mol. En un diagrama de composición-temperatura del sistema etanol-agua, localice el punto correspondiente a la composición de la mezcla original. Localice la composición del producto de destilación.

3. DESTILACIÓN POR ARRASTRE CON VAPOR

Monte el aparato de destilación por arrastre con vapor. En el matraz generador de vapor coloque agua hasta la mitad del recipiente, agregue cuerpos de ebullición.

En el segundo matraz coloque la mezcla de la sustancia a destilar y un poco de agua. Asegúrese de que el tubo proveniente del generador del vapor quede inmerso o muy cercano a la superficie de la muestra y que el tubo que recoge los vapores del segundo matraz este por arriba de la mitad del matraz.

Calentar el matraz generador y cuando empieza a pasar vapor al matraz que contiene la muestra, caliente éste para evitar que se condense el vapor. Recoja el líquido destilado en otro recipiente y suspenda cuando logre alrededor de 150ml. de destilado.

En el destilado podrán estar dos fases presentes, dependiendo de si es el aceite inmiscible con el agua o no. Sature la fase acuosa con cloruro de sodio (Investigue la solubilidad de la sal en agua y calcule cuanta debe agregar para saturar la fase). Extraiga la fase orgánica con porciones de éter dos o tres veces. Reúna los extractos, seque con un poco de sulfato de sodio anhidro, filtre y evapore a baño María para obtener el aceite.

CUESTIONARIO

1. En una olla de presión u olla "Express" se cocinan más rápido los alimentos, debido a que se alcanzan temperaturas mayores. ¿A qué temperatura hierve el agua?. Investigue a que presión se desarrolla en la olla.
2. No es posible obtener por destilación simple un alcohol de grado superior al 95%. ¿Por qué? ¿Cómo se obtiene el alcohol absoluto?
3. Defina e indique los usos de la destilación extractiva, azeotrópica y diferencial.
4. ¿Qué es destilación seca?
5. ¿Para qué se utiliza NaCl antes de realizar la extracción?

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Manual del Ingeniero Químico
Robert H. Perry, Cecil H. Chilton
Editorial McGrawhill
Vol. II Quinta Edición.

Operaciones de Separación por etapas de Equilibrio en Ingeniería Química
E. J. Henley, J. D. Seader
Editorial Repla S. A.

PRÁCTICA No. 4

CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA Y CAPA FINA

OBJETIVOS:

- Conocer la Cromatografía como técnica de separación de mezclas sólidas o líquidas.
- Conocer el fundamento fisicoquímico de la cromatografía.
- Conocer la cromatografía de capa fina como método de identificación de sustancias.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Investigue el fundamento fisicoquímico de la cromatografía
2. ¿Cuál es la diferencia entre absorción y adsorción?
3. Defina fase estacionaria y fase móvil
4. ¿Qué es un adsorbente y qué es un diluyente?
5. ¿Diga qué es un revelador y de dos ejemplos?
6. Explique la diferencia entre: Cromatografía en capa fina, Cromatografía en columna, Cromatografía de gases y cromatografía en papel.
7. ¿Diga qué es el R_f y para qué se utiliza?

Para la realización de esta práctica el alumno proporcionará un sobre de kool-Aid o PerK de preferencia de sabor uva (ya que éste contiene más de un colorante).

INTRODUCCIÓN

La cromatografía es la técnica empleada para la separación de una mezcla de dos o más componentes por distribución diferencial de dos fases. A una se le llama fase móvil y a la otra fase estacionaria.

Existen distintos tipos de cromatografía, si los compuestos son retenidos en la fase estacionaria por adsorción dependiendo de la naturaleza de las dos fases la cromatografía puede ser:

- a) sólido-líquido (cromatografía de columna, capa delgada y papel)
- b) líquido-líquido
- c) gas-sólido (también líquidos en fase vapor)

En cromatografía de columna la fase estacionaria actúa como adsorbente, y la fase móvil actúa como eluyente. El eluyente lleva el soluto a la columna para desarrollar el cromatograma y eluir el producto adsorbido. Un disolvente dado eluye los diversos solutos adsorbidos en la fase estacionaria con diferentes velocidades. La velocidad diferencial con que dichas sustancias pasan por el medio poroso es una consecuencia de la afinidad electrostática entre el medio y la sustancia disuelta. Así pues, la elección del adsorbente para lograr la separación de los componentes de una mezcla por cromatografía dependerá de la polaridad tanto del adsorbente como de las sustancias a separar, y en la elección del eluyente tiene que tomarse en cuenta la capacidad del mismo para disolver completamente a las sustancias adsorbidas y debe ser más polar que las mismas.

La técnica se puede describir de la manera siguiente: la cantidad de mezcla a separar se coloca en un extremo del medio cromatográfico (fase estacionaria) y se lava con un disolvente líquido o gaseoso, según sea el caso. Los componentes de la mezcla se desplazan a diferentes velocidades en la corriente del fluido (eluyente), por lo que van separándose unos de otros y forman una serie de zonas sobre el papel o la columna. Para llevar la mezcla de compuestos a la columna se utiliza un disolvente poco polar, para desarrollar el cromatograma se usa un disolvente polar y para la elución de los productos adsorbidos uno más polar todavía que las sustancias adsorbidas.

Se pueden separar sustancias coloridas tanto como compuestos incoloros.

La cromatografía de capa fina se utiliza para identificar mezclas de dos o más compuestos orgánicos, esto se logra colocando una muestra en una placa cromatografica, a la que previamente se le ha colocado una muestra patrón. Al estar en contacto con el eluyente cada una de las muestras recorrerá cierta distancia. Con la distancia recorrida del soluto y del disolvente se determina el valor Rf que se define como la relación entre la distancia recorrida por el soluto y la distancia prefijada para el recorrido del disolvente. Se calcula el Rf para la muestra patrón y se determina si se trata del mismo compuesto por comparación.

DESAROLLO EXPERIMENTAL

1. CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

Preparar una columna cromatográfica colocando en una bureta seca de 25-30 ml. un pequeño trozo de algodón (no compactado) con objeto de evitar que el adsorbente obstruya el orificio de la bureta. Agregue a esta 3 g. de silica gel con un embudo de vidrio, golpeando ligeramente la columna conforme se va depositando para obtener un empaquetamiento homogéneo de la columna (evitar grietas o huecos)¹.

Separe por agitación sobre una hoja de papel los colorantes de los demás aditivos del polvo para preparar refrescos. Pese 0.05 g. de colorante y disuélvalos con 10-15 gotas de etanol, vierta esta solución a la columna.

Abra la llave de la bureta y vierta lentamente 10 ml. del primer eluyente en la columna. En este momento empieza a desarrollarse el cromatograma. Cuando el nivel del líquido este 1cm por arriba de la superficie de la fase estacionaria, agregue 20ml. del segundo eluyente. Finalmente agregue 10ml. del tercero.

Los eluyentes son:

- | | |
|---------------------|---------------|
| a) n-butanol-etanol | 50-50 % (1:1) |
| b) n-butanol-etanol | 25-75 % (1:3) |
| c) Etanol | 100 % |

Recoja en tubos de ensayo el líquido que sale de la bureta, reuniendo las fracciones del mismo color y concentre estas evaporando en parrilla eléctrica o baño de agua. Evite llegar a la sequedad.

2. CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

Utilizar una placa cromatográfica comercial, en caso de no disponer preparar una suspensión agregando 40 g. de silica gel para placa (Merck no. 7730) a 100ml. de una mezcla metanol-cloroformo 3:1.

Cámara cromatográfica

En un frasco de boca ancha coloque un rectángulo de papel filtro que cubra la pared interior del frasco, dejando una ventana vertical, y agregue la cantidad de etanol necesaria para que al introducir la placa el líquido moje al adsorbente. Pero no a las aplicaciones de las muestras.

Placa cromatográfica

Lavar y secar perfectamente dos portaobjetos, unir los portaobjetos por una de sus caras y sumergirlos en la suspensión. Dejar secar al aire y separarlos

¹ En general las columnas se empacan en suspensión con un disolvente o mezcla de disolventes.

Marque en cada placa el punto de aplicación de las muestras y la distancia final del recorrido. En una placa coloque con un capilar una gota del concentrado separado por cromatografía en columna, procurando que la mancha desarrollada sea pequeña. Si la mancha es tenue dejar secar antes de agregar otra gota. Evite rayar la placa al agregar la muestra. Introduzca las placas dentro de la cámara. En el momento en que el disolvente alcance el límite del recorrido, saque las placas y determine el recorrido de cada muestra. En caso de que no sea notorio el recorrido introduzca las placas a una cámara de revelado. En esta experiencia no se calculará el R_f por no existir muestras patrón, pero es útil conocer la técnica como método de identificación de compuestos.

CUESTIONARIO

1. Explique ¿por qué se tienen que agregar disolventes con una polaridad dada en el transcurso de la separación de los compuestos?
2. Explique ¿por qué en los eluyente es igual o mayor la cantidad de etanol?
3. ¿Qué consecuencias tendría que el eluyente descendiera por debajo de la superficie del adsorbente?
4. Investigue que otro tipo de mezclas pueden ser separadas mediante la técnica de cromatografía.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Curso Práctico de Química Orgánica
Ray Q. Brewster, Calvin A. Vanderwerf
Editorial Alhambra

Química Analítica Cuantitativa
R.A. Day Jr.
A.L. Underwood
Editorial Prentice Hall

PRÁCTICA No. 5

ANÁLISIS ORGÁNICO FUNCIONAL

OBJETIVO

Que el alumno tenga conocimiento de las diversas técnicas de identificación para cada uno de los grupos funcionales, y que pueda llevar a cabo la caracterización y el reconocimiento de un compuesto orgánico desconocido.

CUESTIONARIO PREVIO

1. ¿Mencione dos requisitos para que un sólido pueda ser purificado por cristalización y dos para que un líquido pueda ser purificado por destilación?
2. ¿Cómo varían los puntos de fusión, de ebullición y la solubilidad en H₂O de los siguientes grupos funcionales al incrementarse el número de átomos de carbono en una serie homóloga?
a) Alcanos
b) Alquenos y alquinos
c) Alcoholes
d) Aminas
e) Aldehídos y cetonas
f) Ácidos carboxílicos
g) Esteres

¿Qué deduce de su respuesta?
3. Ordene en forma decreciente el comportamiento de la solubilidad de c/u de los grupos funcionales siguientes en un disolvente polar como es H₂O (considerar compuestos de menos de cinco átomos de carbono):
a) alcanos d) alcoholes g) cetonas j) cloruros de ácido
b) alquenos e) aminas h) ácidos carboxílicos k) fenoles
c) alquinos f) aldehídos i) ésteres l) amidas
4. Mediante un diagrama de bloques indique la secuencia de operaciones del análisis orgánico elemental para determinar la presencia de: Nitrógeno, Azufre y Halógenos en una muestra.
5. ¿Qué se entiende por espectro de absorción y qué por espectro de emisión?

INTRODUCCIÓN

ANÁLISIS FUNCIONAL

La identificación de un compuesto orgánico desconocido es una labor muy compleja que debe llevarse a cabo empleando más de un método, ya que la correlación de los resultados de diferentes pruebas permite tener una idea más clara del compuesto específico a caracterizar.

El estudio de una sustancia cuya identidad química se desconoce deberá seguir las siguientes etapas.

1. ETAPA PRELIMINAR

En esta primera fase se deberá lograr la purificación de la sustancia desconocida, utilizando las técnicas de cristalización para el caso de muestras sólidas y la destilación para las líquidas (en el caso de muestras líquidas no destilar a sequedad, ya que se desconoce su comportamiento químico).

Una vez purificada la muestra se intentará un análisis organoléptico (Muchos grupos funcionales se reconocen a priori por sus olores característicos) y se determinarán las constantes físicas que sean posibles:

Punto de fusión (El intervalo de fusión deberá ser muy pequeño o no existir si la purificación fue eficiente).

Punto de ebullición (Si la sustancia es líquida: precaución, considerar que muchos compuestos orgánicos se descomponen a temperaturas elevadas).

Densidad, etc.

Mientras más propiedades físicas se conozcan mayores elementos de correlación existirán para la identificación final.

2. ETAPA DE RECONOCIMIENTO ELEMENTAL

En esta segunda fase se intenta investigar la presencia de los elementos que componen la muestra desconocida, mediante una fusión alcalina con sodio metálico. En la fusión los elementos mencionados quedan convertidos a las sales iónicas correspondientes. Es necesario utilizar un exceso de sodio durante la fusión, ya que de lo contrario, al efectuar la prueba de identificación del nitrógeno, si el azufre está presente, se forma el tiocianato de sodio, dando una coloración roja con el ión férrico y no el azul de Prusia característico. Con exceso de sodio, el tiocianato pasa a formar el ion cianuro.

El reconocimiento consiste en:

Azufre:	conversión de sulfuros de sodio a sulfuro de plomo p.p. negro
Nitrógeno:	conversión de cianuros de sodio a ferricianuro férrico azul de Prusia
Halógenos:	conversión de halogenuros de sodio a halogenuros de plata p.p. lechoso

3. ETAPA DE CLASIFICACIÓN POR SOLUBILIDAD

Recordemos que el principio fundamental de similia similibus solvuntur o semejante disuelve semejante nos, puede dar elementos para discernir entre diversas sustancias ya que compuestos que contengan grupos funcionales con cierta polaridad serán solubles en disolventes polares como H_2O y compuestos no polares lo serán en disolventes no polares como CCl_4 ó C_6H_6 (Existen compuestos con diversos grados de polaridad por lo que existirán diversos grados de solubilidad).

Muchos compuestos insolubles en H_2O se llegan a solubilizar al convertirlos en la sal sódica (iónica) por reacción con $NaOH$ al 5%, mientras otros forman sales iónicas por reacción con HCl al 5%; también los compuestos insaturados pueden formar sales por sulfonación mediante H_2SO_4 frío solubilizándose. En términos generales los grupos funcionales pueden clasificarse en base a la solubilidad de la siguiente manera:

COMPUESTOS SOLUBLES EN AGUA		COMPUESTOS INSOLUBLES EN AGUA		
ADEMAS SOLUBLES EN ÉTER SOLUBLES EN	INSOLUBLES EN ÉTER	PERO SOLUBLES EN NaOH AL 5%		PERO SOLUBLES EN HCl AL 5%
	INSOLUBLES EN	SOLUBLES EN NaHCO ₃	INSOLUBLES EN NaHCO ₃	
Aldehidos	Sales de ácidos carboxílicos	Ácidos Carboxílicos	Fenoles	Aminas
Cetonas	Sales de aminas			
Alcoholes Alifáticos	Glicoles			
Ácidos Carboxílicos	Azúcares	Nitrofenoles	Algunos nitrocompuestos	Hidracinas
Esteres	Algunas aminas			
Aminas				
Amidas				
Algunos Fenoles				

COMPUESTOS INSOLUBLES EN HCl Y NaOH DILUIDOS	
Y ADEMAS SOLUBLES EN H ₂ SO ₄ conc.	INSOLUBLES EN H ₂ SO ₄ conc.
Alcoholes	Halogenuros
Aldehidos	Hidrocarburos saturados
Cetonas	Hidrocarburos Aromáticos
Esteres	Amidas
Acetales	Nitrocompuestos
Anhidros	Azocompuestos
Hidrocarburos no saturados	Hidróxi Azocompuestos
Esteres de peso molecular elevado	

4. ETAPA DE CARACTERIZACIÓN DE/LOS GRUPO(S) FUNCIONAL(ES)

En este punto se tiene ya una idea aproximada de la identidad del compuesto desconocido, por lo que se puede intentar el reconocimiento del grupo o grupos funcionales presentes, para ello se cuenta con dos alternativas:

- Reacciones características de identificación química
- Análisis instrumental (espectroscopia infrarroja)

A) REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN QUÍMICA

Se deberán realizar al compuesto desconocido las pruebas de identidad necesarias¹ comenzando con aquellas que las etapas anteriores nos hacen suponer la presencia del grupo funcional a ensayar. A continuación se mencionan los principales ensayos:

¹ Se deberán realizar las determinaciones tanto a la muestra problema, como a un compuesto conocido que contenga el grupo funcional en cuestión.

Grupo funcional	Ensayos de identificación química
	<i>Procedimiento</i>
1. Alcanos y Alquenos	0.1 g. de sustancia problema en 2 ml. de CuCl se añade gota o gota solución de Br ₂ /CCl ₄ al 5% la de coloración del Bromo indica presencia de insaturación (realizar en campana de extracción)
2. Alquinos	Además de la prueba de insaturación para Alquenos, a 1 ml. de cloruro de diam cobre (Cu(NH ₃) ₂ Cl) agregar 0.1 de sustancia problema.
3. Hidrocarburos Aromáticos	2 ml. sustancia problema (0.5 g de sólido en 2 ml. de sulfuro de Carbono anhidro) agregar un cristal de azoxibenceno y 0.1 de cloruro de Aluminio, calentar un color naranja intenso es indice positivo
4. Aminas	Prueba de Hinsberg y/o formación de compuestos Azo
5. Aldehídos y cetonas	Ensayo: Tollens, 2, 4 dintrofenilhidracina, yodo formo y bisulfito.
6. Alcoholes	Ensayo de Lucas: 1 ml. de sustancia problema agregar 6 ml. de HCl/ZnCl a 26-27° C agitar y luego dejar reposar 10 min. se deberá observar un precipitado.
7. Esteres	Saponificar la muestra problema con solución de NaOH al 30% calentar a 35°C durante 20 min. se descompone en ácido carboxílico y el alcohol respectivo. Realizar ensayos para alcoholes y sales de ácido.
8. Fenoles	Una gota de sustancia problema en 10 ml. de H ₂ O, añadir unas gotas de cloruro férrico aparece una coloración púrpura.
9. Sales de Ácidos Carboxílicos	Se pueden descomponer con HCl y el ácido Carboxílico se extrae con éter, evaporar el éter y al ácido agregar 2 ml. de metanol y 2 ml. H ₂ SO ₄ concentrado calentar, suavemente y vaciar en 10 ml. de H ₂ O notar olor afrutado. NOTA: Si el ácido es un sólido determinar punto de fusión.

10. Nitrocompuestos

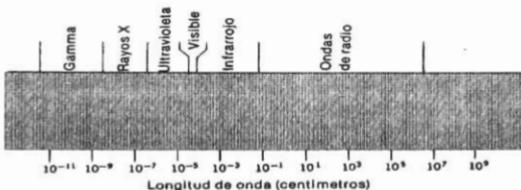
0.5 g. sust. prob. en 10 ml. etanol 50% agregar 0.5 g. cloruro de amonio y 0.5 g. de cinc en polvo, agitar y calentar a ebullición. Enfriar por 5 min. filtrar. Al filtrado realizar el ensayo de Tollens.

11. Halogenuros de Alquilo

0.2 g. de sustancia problema agregar 1 ml. solución de NaI/acetona 10/7 ml. Dejar reposar 3 min. sino aparece un p.p. calentar a 50°C por 6 min. Deberá aparecer un p.p.

B) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La radiación electromagnética está formada por un espectro muy amplio, desde los rayos Gamma con longitudes de sólo fracciones de amstrongs. hasta las ondas de radio con longitudes de onda de varios metros (e incluso miles de metros).



TODAS LAS ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS INDEPENDIENTE DE SU LONGITUD DE ONDA VIAJAN A LA MISMA VELOCIDAD. ADEMÁS RECORDEMOS QUE TODAS ESTAS ONDAS SE RIGEN POR LAS SIGUIENTES EXPRESIONES:

$$1) \quad \gamma = \frac{c}{\lambda}$$

donde γ = Frecuencia Hz (Hz= ciclos/seg).
 λ = Longitud de onda cm.
C = cte. de velocidad 3×10^{10} cm/seg.

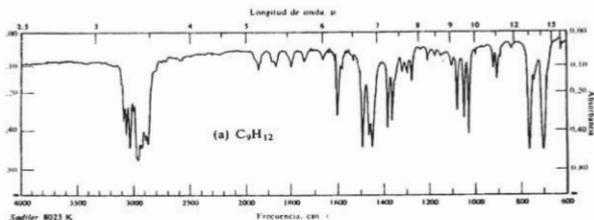
Se deduce que a menor longitud de onda, mayor será la frecuencia.

$$2) \quad E = h\lambda$$

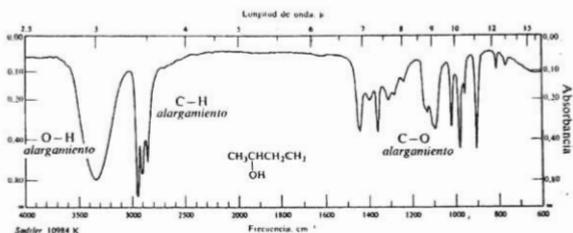
donde: E = Energía absorbida o emitida erg.
h = constante de Planck 6.5×10^{-27} erg.seg.
 γ = frecuencia Hz

Cuando se hace incidir algún tipo de radiación electromagnética sobre la materia y dependiendo de la longitud de onda, esta puede ser absorbida por sus moléculas (las cuales mantienen siempre movimientos de flexión, torsión y vibración debido a sus fuerzas de enlace e intermoleculares), produciendo aumento de las vibraciones (como sucede en los hornos de microondas), rotaciones de los átomos o emisión de fotones por saltos electrónicos a niveles energéticos superiores.

De todas las bandas de la radiación electromagnética la región del infrarrojo comprendida entre la luz visible y la región de las microondas (longitud de onda comprendida entre 10^4 hasta 10^7) es la mayor utilidad para el análisis químico orgánico, debido que las moléculas orgánicas absorben energía de radiación en este rango, mostrando cambios en sus movimientos vibracionales². Cuando se gráfica la cantidad relativa de energía que absorbe un compuesto en cada una de las longitudes de onda comprendidas en la región infrarroja se genera un espectro IR.

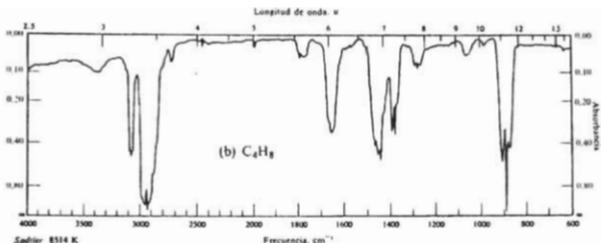


Un espectro IR es característico de la estructura de cada sustancia, porque nos indica que grupos funcionales se encuentran en una molécula, ya que ciertos arreglos de átomos (grupos funcionales) generan bandas de absorción características en un entorno pequeño respecto a una misma longitud de onda independientemente de la estructura del resto de la molécula, por lo que el mismo arreglo de átomos absorberá las mismas frecuencias ya sea en un compuesto o en otro. Ejemplo:



Gráfica de absorción de un enlace C-H da un "alargamiento" en las frecuencias 2850-2960 Alcohol secbutílico.

² Para que se efectúe una absorción en la región del infrarrojo, deberá darse un cambio de momento dipolar, es decir deberá existir un enlace covalente polar, donde se comparte un par electrónico de manera desigual. Moléculas que no presentan dipolos (ej. N₂) no presentan absorción en el infrarrojo



Gráfica de absorción de un enlace C-H da un "alargamiento" en las frecuencias 2850-2960 Butano

La interpretación no contempla los movimientos de rotación, flexión o vibración molecular, ocasionados por la absorción, sino la comparación empírica, pues existen bandas perfectamente definidas y catalogadas. Las más usuales se muestran en la siguiente tabla:

FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE ABSORCIÓN INFRARROJA[®]

ENLACE	TIPO DE COMPUESTO	RANGO DE FRECUENCIA cm ⁻¹
C-H	Alcanos	2850-2960 1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 (m) 675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 (m) 675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680(v)
C=C	Alquinos	2100-2260 (v)
C=C	Anillos aromáticos	1500, 1600 (v)
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760

2893245

0-H	Alcoholes monómeros, fenoles Alcoholes con puentes de hidrógeno Ácidos Carboxílicos	3610-3640 (v) 3200-3600(ancha) 2500-3000 (ancha)
N-H	Aminas	3300-3500 (m)
C-N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260 (v)
-NO ₂	Nitro compuestos	1515-1560 1345-1385

*Todas las bandas son intensas, salvo las marcadas: *m*, moderada, *v*, variable

Como se ve en la tabla es usual manejar rangos de frecuencia o bandas de absorción para reconocer cada tipo de enlace, ya que la longitud de onda exacta que presente un enlace estará determinada por los grupos vecinos, los que pueden producir ligeros desplazamientos en el gráfico. Si en el compuesto existe más de un tipo de enlace o más de un grupo funcional el espectro mostrará todas y cada una de las bandas como alargamientos en las correspondientes frecuencias.

Cada compuesto tendrá un espectro de absorción único y característico, como una huella digital, no existirán dos espectros idénticos a menos que éstos tengan idénticas propiedades físicas.

Las mezclas de compuestos al absorber radiación IR producirán espectros combinados. Aún en estos casos suele ser posible identificar los compuestos individuales a partir de los picos de absorción de grupos específicos de las moléculas presentes. La interpretación de un espectro IR no es sencillo, al intentarlo se debe tener presente que:

- La banda de absorción de un grupo específico puede desplazarse por la presencia de grupos vecinos capaces de atraer electrones y modificar el momento dipolar.
- Algunas bandas pueden quedar enmascaradas por el traslape de otras.
- Las fuerzas intermoleculares de van der Waals y los puentes de hidrógeno pueden ocasionar que una banda se confunda con la de un grupo funcional distinto.
- Sustancias que no presenten momento dipolar o que sólo contengan enlaces covalentes puros no presentarán banda de absorción y estarán ignorados en el espectro.
- La interpretación adecuada de los puntos anteriores, puede revelar mayor información sobre la estructura del compuesto.

Las ventajas que ofrece este método sobre el de identificación química se pueden resumir de la siguiente manera:

- a) Las cantidades de muestra requeridas por el método IR son mínimas (del orden de miligramos)
- b) La cantidad de reactivos que hay que preparar y disponer prácticamente desaparece.
- c) El tiempo del análisis se reduce considerablemente
- d) El método IR se puede emplear para análisis cuantitativos, ya que los picos característicos tienen intensidades de absorción proporcionales a la concentración.
- e) El espectro IR arroja una cantidad de información mucho mayor para caracterizar la estructura del compuesto.

5. ETAPA DE CONFIRMACIÓN

Una vez caracterizado el/los grupos funcionales del compuesto antes desconocido, solo resta la confirmación del análisis mediante la síntesis de un derivado, de preferencias líquido con el objeto de verificar sus propiedades físicas de manera sencilla (punto de fusión principalmente) a continuación se sugieren algunos compuestos derivados que podrían ser sintetizados.

MUESTRA PROBLEMA	COMPUESTO DERIVADO A SINTETIZAR
1. Aldehído o acetona	2,4 dinitro fenilhidrazona, oxima
2. Alcoholes o glicoles	El éster correspondiente con 3,5 dinitrobenzoico en baño de vapor durante 20 min. el éster sólido se separa por filtración.
3. Ácidos carboxílicos	Anilida, p-toluidina
4. Esteres	Saponificación del éster, aislamiento del alcohol y del ácido y preparación de derivados de c/u.
5. Aminas	Derivado acetilado
6. Fenoles	El benzoato correspondiente
7. Hidrocarburos aromáticos	El nitroderivado correspondiente
8. Nitrocompuestos	Reducción a la amina primaria correspondiente
9. Sales de ácido	Se descompone con HCl y se prepara el derivado del ácido.
10. Sales de amina	Se descompone con HCl y se prepara el derivado del ácido.

Ahora es posible la caracterización total del compuesto, ya que se tienen:

- Punto fusión o ebullición de la sustancia problema, así como algunas constantes físicas.
- Elementos presentes en la muestra problema.
- Datos de solubilidad en diversos medios.
- El grupo funcional presente y los aspectos estructurales de los enlaces moleculares.
- Punto de fusión de un compuesto derivado.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la elaboración de la práctica el alumno recibirá alguna de las tres muestras ya preparadas para la identificación, cada prueba contiene un número, para que con esto el profesor y el alumno se guíen para la realización del análisis de alguna muestra, así mismo se describe el procedimiento para la realización del análisis en infrarrojo en caso de ser posible; en su defecto, se pueden mostrar los infrarrojos de los compuestos problema. Se sugiere que se distribuyan entre los alumnos tres muestras distintas, se deja a consideración del profesor si se da una sesión de seminario y otra de práctica, o se le pide al alumno estudiar por su cuenta los conceptos y realizarle una evaluación antes de la experiencia.

1. ETAPA PRELIMINAR

A) PURIFICACIÓN DE LA MUESTRA PROBLEMA: Dependiendo de la muestra se realizará una cristalización. Por razones de tiempo se sugiere partir de una muestra ya purificada.

2. RECONOCIMIENTO ELEMENTAL:

A) IDENTIFICACION PRELIMINAR:

1. Determinar el estado físico de la sustancia. En caso de tratarse de un sólido, especificar si es cristalino o amorfo. Si es un líquido, observar si es volátil, denso o viscoso.
2. Color.
3. Olor. Muchos tipos de compuestos orgánicos tienen olores característicos. Por lo general, las sustancias que poseen el mismo grupo funcional tienen olores semejantes, por ejemplo, los alcoholes tienen olores diferentes a los de los éteres, los fenoles a los de las aminas, los aldehídos a los de las cetonas, etc. No es posible describir olores en forma precisa, pero el estudiante deberá familiarizarse con los olores de los compuestos usuales.
4. Pruebas a la flama. Una muestra de 0.1 g de la sustancia se colocó en un crisol de porcelana y se acerca a la orilla de una flama para determinar su inflamabilidad. Después se calienta sobre una flama débil y finalmente se incinera fuertemente. Se hacen observaciones sobre:
 - Inflamabilidad.
 - Si es sólido, ver si funde o descompone antes del punto de fusión. En caso de que se descomponga, tener mucho cuidado con los gases o vapores desprendidos.

B) IDENTIFICACIÓN DE CARBONO E HIDROGENO

Prueba de la oxidación con óxido cúprico.

Se pesan aproximadamente 0.5 g de la sustancia problema y 1 g de CuO (proporción 1:2) y se colocan en un tubo de ensayo seco provisto de un tubo de desprendimiento que se sumerge en una solución de hidróxido de calcio o bario recientemente preparada (solución transparente). El enturbiamiento del agua de cal o barita demuestra la presencia de carbón. La formación de gotitas de agua en la parte superior del tubo de ensayo en el que se oxida la muestra indica la presencia de hidrógeno. A la solución turbia agregue unas gotas de HCl concentrado y agite. Observe que la turbiedad desaparece y hay desprendimiento de gas. Explique estos hechos y escriba las reacciones pertinentes.

C) IDENTIFICACIÓN DE NITRÓGENO, AZUFRE Y HALÓGENOS

Se funde un trozo de sodio de alrededor de 0.4 g (aproximadamente el volumen de un cubito de 0.5 cm. de arista) en una cápsula de porcelana hasta llegar al rojo sombra. Fuera del mechero se le agregan de 0.05 a 0.1 g de la muestra problema, mezclando perfectamente con el sodio utilizando una varilla de vidrio. Continuar el calentamiento con agitación hasta que el sodio emita una luminiscencia naranja. Dejar enfriar removiendo con la varilla para evitar que se forme una masa sólida compacta. Se agrega etanol gota a gota (hasta que cese el desprendimiento de hidrógeno) para consumir el sodio que no haya reaccionado.

Agregar 6 ml de agua destilada y calentar esta mezcla para solubilizar las sales formadas (Cianuros, sulfuros Y halogenuros). Filtre y reciba el filtrado en un vaso de p.p. de 50 ml. Agregue otros 6 ml de agua a la cápsula para recuperar completamente las sales, pase la solución por el mismo filtro y reúna con el filtrado anterior. Divida el filtrado en 5, partes iguales (2 ml c/u), las que serán utilizadas de la siguiente manera:

Porción	Identificación de:	Método
1	nitrógeno	prueba del azul de Prusia
2	azufre	prueba del nitroprusiato
3	azufre	prueba del acetato de plomo
4	halógenos	prueba del nitrato de plata
5	RESERVA	

Identificación de nitrógeno

A 2ml del filtrado se le agregan de 0.1 a 0.2 g de sulfato ferroso. La mezcla se calienta suavemente con agitación hasta ebullición, sin enfriar se agrega ácido sulfúrico diluido (lo suficiente para dar acidez a la solución). La presencia de un precipitado o una coloración de azul de Prusia indica la presencia de nitrógeno. En caso de que el precipitado no aparezca inmediatamente, reposar el tubo de reacción durante 15 minutos, filtrar y lavar el precipitado con agua para eliminar las impurezas coloridas que pudiera contener, haciéndose perceptible en el precipitado la coloración que indica la presencia de nitrógeno. Si el sulfuro se encuentra presente, interfiere en la identificación. En este caso, al agregar el sulfato ferroso aparece un precipitado negro de FeS, pero al calentar y acidular con ácido sulfúrico diluido, el sulfuro se disuelve, Y si existe nitrógeno, aparece el precipitado de azul de Prusia.

Nota: al agregar el sulfato ferroso al filtrado alcalino inicial y calentar, algunos de los iones ferrosos se oxidan a iones férricos por acción del aire y se forman los hidróxidos correspondientes. Al agregar el ácido sulfúrico diluido, éstos se disuelven, formando los sulfatos correspondientes.

Identificación de azufre

a) Prueba del nitroprusiato. a 2 ml del filtrado, se agregan 2 o 3 gotas de solución ácida de nitroprusiato de sodio de preparación reciente. La coloración púrpura indica la presencia de azufre.

b) Prueba del acetato de plomo. Acidular 2 ml del filtrado con ácido acético y adicionar unas gotas de solución de acetato de plomo al 10%. Un precipitado negro de sulfuro de plomo indica la presencia de azufre.

Identificación de halógenos

A 2 ml del filtrado se le adicionan unas gotas de ácido nítrico diluido y se calienta a ebullición con el objeto de eliminar los cianuros y sulfuros de sodio, en la forma de sulfuro y cianuro de hidrogeno. Se añaden enseguida unas gotas de nitrato de plata al 10%. Si la reacción es positiva, se formará un precipitado de halogenuro de plata. Se filtra el precipitado y se lava con agua amoniacal.

- Si el precipitado es blanco será fácilmente soluble en agua amoniacal, se confirma la presencia de CLORO.
- Si el precipitado es amarillo y ligeramente soluble en agua amoniacal, se tiene BROMO.
- Si el precipitado es amarillo e insoluble en agua amoniacal, se tiene YODO.

3. CLASIFICACIÓN POR SOLUBILIDAD

Preparar cuatro tubos de ensaye de la forma siguiente:

tubo	5 ml. de:
1	Eter
2	H ₂ O
3	NaOH al 5%
4	HCl al 5%

Agregar una pequeña cantidad de muestra y observar. (Ver tablas de solubilidad)
En caso de insolubilidad probar está en H₂SO₄ concentrado.

4. CARACTERIZACION DE GRUPOS FUNCIONALES

A) REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN QUÍMICA

De acuerdo a la muestra problema realizar:

MUESTRA	PRUEBAS*
A	6, 8
B	1, 2
C	6, 11

B) INFRARROJO:

Si es posible realizarlo se hace mención del procedimiento general para obtener un espectro IR, las características del equipo y su manejo deberán consultarse en el instructivo del fabricante, ya que estas varían de acuerdo a marca, modelo y avances técnicos.

PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR UN ESPECTRO DE INFRARROJO

Eliminar cualquier cantidad apreciable de agua presente en la muestra³. Preparar una solución diluida de la muestra (como primer intento se recomienda sean 10%). Para que el disolvente no ocasione interferencias éste deberá tener un momento dipolar igual a cero. A continuación se mencionan los disolventes más comunes para esta operación:

* Ver etapa de identificación página 30

³ Si es un sólido con punto fusión mayor a 100°C y no presenta descomposición emplear calor, si se trata de un líquido emplear un agente desecante.

Tetracloruro de carbono
Cloroformo

Sulfuro de carbono
Cloruro de metileno

La elección del disolvente se efectuará en función de la solubilidad de la muestra.

- Lavar la celda de 0.1 mm. de espesor fabricada con ventanas de cloruro de sodio con el mismo disolvente usado en la, disolución de la muestra.

- Introducir la solución en la celda de 0,1/mm. de espesor y colocar la celda dentro del aparato (en el lugar correspondiente).

-Llenar otra celda igual con el disolvente puro empleado y colocar la celda dentro del aparato (en el lugar correspondiente).

- Se procede a obtener el espectro de acuerdo a las indicaciones de funcionamiento del aparato.

-Si las bandas no son adecuadas para gráficarlas (muy largas o muy cortas). Se puede disminuir o aumentar, ya sea la concentración de la solución o el espesor de la celda empleada.

Es importante que la muestra se encuentre sin agua como impureza, ya que las celdas empleadas tienen ventanas fabricadas de cloruro de sodio y estas pueden ser dañadas o disueltas.

-Si la muestra no es anhídrido pueden establecerse puentes de hidrógeno con la muestra, originando desplazamientos en las bandas de absorción.

Las características deseadas para elegir un disolvente adecuado son:

- a) Transparencia en todo el rango de longitudes de onda del infrarrojo, es decir, tener un buen poder disolvente para la mayoría de los compuestos orgánicos.
- b) No ser corrosivo.

SUGERENCIA: Realizar el análisis de aceites comestibles (ejemplo cártamo, girasol, etc.) para conocer el grado de insaturación de los mismos (enlaces C=C). El grado de insaturación será proporcional a la intensidad de la banda situada entre 1680-1620 cm^{-1} .

5. CONFIRMACIÓN

De acuerdo a la muestra se elegirá la prueba correspondiente*

* Ver pruebas de confirmación página 35

CUESTIONARIO

1. Explique por qué es necesario purificar la muestra antes de realizar el análisis orgánico.
2. ¿Diga por qué razón se desprende hidrógeno al agregar etanol al sodio que no ha reaccionado (en la fusión alcalina)? Anote la reacción.
3. Escriba las reacciones involucradas en cada una de las pruebas de identificación para nitrógeno, azufre y halógenos.
4. En la prueba de identificación de nitrógeno, en caso de que no se disponga de ácido sulfúrico para la acidulación, diga si es posible acidular con ácido clorhídrico y justifique su respuesta (tome en cuenta la coloración de las sales ferrosas y férricas).
5. Diga si su muestra es un compuesto polar o no polar
6. ¿En su muestra es necesario convertirla en la sal sódica correspondiente para determinar su solubilidad?
7. Escriba las reacciones que se efectúan en la etapa de caracterización de grupos funcionales.
8. Escriba las reacciones que se efectúan en la etapa de confirmación.

BIBLIOGRAFÍA

Química Orgánica
Robert Thornton Morrison
Robert Neilson Boyd
Editorial Addison-Wesley Iberoamericana

Química Orgánica
Fessenden & Fessenden
Editorial Iberoamericana

PRÁCTICA NO. 6

ISOMERIA GEOMÉTRICA

TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO MALEICO A ÁCIDO FUMÁRICO POR CATALISIS ÁCIDA

OBJETIVOS:

Distinguir la diferencia entre isómeros geométricos e isómeros ópticos
Conocer un método para transformar un isómero geométricos en su forma más estable.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Explique los distintos tipos de isomería que existen.
2. Defina el término de quiralidad.
3. ¿Qué es un enantiómero, un conformero, un diastereómero?
4. ¿Qué es una mezcla racémica?
5. Defina la nomenclatura que se utiliza para nombrar los isómeros
7. ¿Explique qué es un mecanismo de reacción?
8. Describa el mecanismo para transformar ácido maleico a ácido fumárico.
9. Investigue las propiedades físicas y químicas del ácido maleico (cis-butenedioico) y fumárico (trans -butenedioico).

Compuesto	Punto de Fusión	Punto de Ebullición	solubilidad en Agua	Peso Molecular
Ac. Maleico				
Ac. Fumárico				

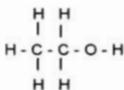
INTRODUCCIÓN

ESTRUCTURA MOLECULAR

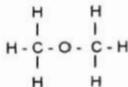
Uno de los principales objetivos de la ciencia es la de conocer en forma precisa la estructura de las moléculas que forman parte de la materia.

Los aspectos que definen la estructura molecular son cuatro:

1. **La constitución** se refiere a la clase de átomos que forman parte de la molécula. Por ejemplo el etanol está formado por dos carbonos, seis hidrógenos y un oxígeno.
2. **La conectividad** describe como están unidos los átomos entre sí. Así, aunque la molécula del éter metílico consta de los mismos tipos de átomos que la molécula de etanol, la manera en que dichos átomos están unidos es distinta.



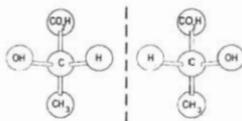
Etanol



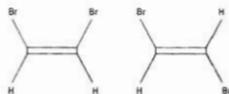
Éter Metílico

El etanol y el éter metílico son isómeros ya que muestran la misma constitución pero difieren en la forma en que sus átomos están unidos.

3. **La configuración** se refiere al arreglo en el espacio de los átomos que forman la molécula, excluyendo a aquellos que resulten de la rotación alrededor de enlaces sencillos.



Las moléculas del ejemplo anterior difieren en la configuración, es decir, en la orientación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un centro de quiralidad*, a estos pares de moléculas se les llama enantiómeros, otro ejemplo diferente al enantiomerismo lo constituyen las moléculas cis y trans que son isómeros configuracionales aunque no poseen un centro de quiralidad

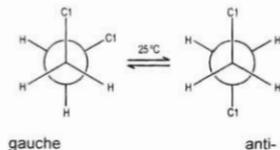


cis-1,2-dibromoetano trans-1,2-dibromoetano

Los isómeros configuracionales que no son enantiómeros entre sí se denominan diastereómeros, así las moléculas cis, trans se denominan también diastereómeros.

4. **La conformación** se refiere a la orientación en el espacio de una molécula debido a giros alrededor de enlaces sencillos.

Así, el 1,2-dicloroetano existe como una mezcla de moléculas gauche y anti, que se interconvierten rápidamente a temperatura ambiente.

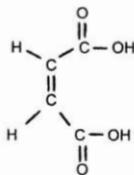


Se puede establecer dados los puntos anteriores la siguiente clasificación de los isómeros:

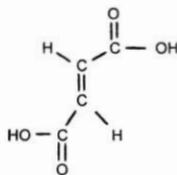
Isómeros en química orgánica					
Estructurales			Estereoisómeros		
			Conformacionales	Configuracionales	
De cadena o esqueleto	De posición o de lugar de grupo funcional	Constitucionales o de compensación		Geométricos	ópticos

* La quiralidad es una propiedad netamente geométrica, un objeto es quiral cuando no es superponible con su imagen en el espejo y es aquiral cuando sí son superponibles.

El ácido maleico y el ácido fumárico son moléculas que tienen la misma constitución, la misma conectividad, pero distinta configuración (cis ó trans/ Z ó E) por lo tanto son isómeros configuracionales.



ácido maleico



ácido fumárico

Decimos que el ácido maleico y el ácido fumárico son isómeros geométricos que tienen los mismos grupos funcionales, pero que su distribución en el espacio es distinta y no pueden interconvertirse como los conformacionales, porque tienen impedido el libre giro debido al doble enlace.

TRANSFORMACIÓN CIS-TRANS

La interconversión cis-trans alrededor de los dobles enlaces se puede realizar de diversas formas, que dependen esencialmente de la creación de un cierto grado de carácter de enlace sencillo en el doble enlace. Comúnmente se realiza una excitación de la molécula mediante adsorción de energía luminosa por adición transitoria.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. TRANSFORMACIÓN DE ÁCIDO MALEICO A ÁCIDO FUMÁRICO

Calcule el punto de fusión del ácido maleico.

Coloque 5 gr de ácido maleico en el matraz pera y agregue 6 ml. de agua caliente para disolver el ácido. De ser necesario caliente suavemente en el mechero mientras agita, pero cuide que no llegue a ebullición. Una vez disuelto, agregue 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, agregue cuerpos de ebullición. Coloque un refrigerante en posición de reflujo y mantenga la ebullición durante 20 minutos. Efectúe el calentamiento durante el reflujo a fuego directo.

Una vez que terminó el reflujo enfríe el matraz de reacción en corriente de agua y filtre los cristales al vacío. En caso de que se requiera, recristalice utilizando un disolvente adecuado (pruebe entre agua, HCl 1N, acetato de etilo y éter etílico).

Seque los cristales en estufa a 100-110 °C por 30 minutos, deje enfriar, pese los cristales y determine el punto de fusión del ácido Fumárico. Calcule el rendimiento.

CUESTIONARIO

1. ¿Investigue cuál es la energía necesaria para transformar ácido maleico a ácido fumarico?
2. Explique por qué la reacción se efectúa utilizando un reflujo.
3. Explique por qué razón el ácido clorhídrico no se adiciona al doble enlace de la molécula de ácido maleico.
4. - Al trabajar con sustancias orgánicas casi siempre el calentamiento se efectúa con baño María, baño de aceite, canastilla eléctrica. ¿Diga cuál es la razón de que en esta práctica se utilizara calentamiento directo?

BIBLIOGRAFÍA

Química Orgánica

Robert Thornton Morrison

Robert Neilson Boyd

Editorial Addison-Wesley Iberoamericana

Introducción a la Estereoquímica y al Análisis Conformacional

Eusebio Juaristi

Departamento de Química

CINVESTAV, IPN

Tópicos de Estereoquímica

Eusebio Juaristi

Editorial Limusa

PRÁCTICA No. 7

OBTENCIÓN DE NITROBENCENO

OBJETIVOS

Conocer cómo se efectúa una reacción de sustitución aromática electrofílica característica del anillo bencénico.

Obtener nitrobenzeno por nitración directa del benceno.

Aprender a controlar las condiciones experimentales que favorecen la reacción.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Explique qué es una sustitución aromática.
2. Diga qué es un nucleófilo y un electrófilo. Mencione cuatro ejemplos.
3. Describa el mecanismo de nitración del benceno.
4. Haga una lista de tres agentes nitrantes.
5. ¿De qué manera influye la concentración de los agentes nitrantes y la temperatura de reacción. Mencione las condiciones que favorecen la monosustitución?
6. Investigue las propiedades físicas del benceno y del nitrobenzeno.

Compuesto	Fórmula	Punto de Fusión	Punto de Ebullición a 590 mmHg	Densidad	Solubilidad
Benceno					
Nitrobenzeno					

INTRODUCCIÓN

Comúnmente suele definirse a los compuestos aromáticos como todos aquellos que presentan comportamiento químico semejante al benceno. Este pues, es el compuesto representativo de la aromaticidad. La estructura del benceno ha sido ampliamente estudiada, hoy sabemos que el benceno es un híbrido de las dos siguientes estructuras moleculares:



Los químicos han aceptado utilizar cualquiera de las dos estructuras para ejemplificar las características del benceno ya que éstas son exactamente equivalentes, tienen igual estabilidad y contribuyen por igual a la formación del híbrido, o en su defecto trabajar con la estructura siguiente:



Ya que el benceno es un híbrido de las estructuras I y II, éste tiene la propiedad de tener una gran estabilidad debido a la resonancia que presenta. No obstante permite hacer tres tipos de sustituciones en las que conserva el sistema anular estabilizado por esta resonancia.

Estas sustituciones son ejemplificadas en la figura 1, por la forma en que se encuentran orientados los sustituyentes en el anillo bencénico se les ha denominado: orto, para o meta sustituidos.



figura 1 orientación de los sustituyentes en el anillo bencénico

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

Ya que el benceno contiene enlaces pi en su estructura molecular, le permiten ser una fuente electrónica, con lo cual el compuesto tiene carácter básico. Los compuestos con los que reacciona el benceno son electrónicamente deficientes, es decir son reactivos electrófilos o compuestos con carácter ácido. Ya con estas características podemos decir que cuando el anillo bencénico reacciona con compuestos electrófilos se efectúan una sustitución aromática. Esta incluye una gama de reacciones: nitración, halogenación, sulfonación, reacciones de Friedel-Crafts, a las que someten casi todos los anillos aromáticos. En la práctica se llevará a cabo la nitración del benceno, esta se efectúa en dos etapas, en la primera se lleva a cabo una reacción entre ácido sulfúrico y ácido nítrico para obtener el ion NO_2^+ que es un electrófilo, la segunda etapa es hacer reaccionar el benceno con este ion para obtener el nitrobeneno.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A) PREPARACIÓN DE NITROBENCENO

Colocar en un matraz pera de dos bocas 12ml. de ácido nítrico concentrado. En la boca central coloque un refrigerante en forma de reflujo, en la otra un embudo de separación con 15ml. de ácido sulfúrico concentrado. Sumerja el matraz en un baño de hielo agua e inicie la adición poco a poco de ácido sulfúrico, agite. Al termino de la adición sustituya el embudo por un termoposo con termómetro, procurando que el bulbo del mismo esté en contacto con la mezcla y no con las paredes del matraz.

Retire el baño de hielo y adicione lentamente, a través del refrigerante y con agitación vigorosa 10 ml. de benceno, cuidando que la temperatura de reacción se mantenga entre 40 y 50 °C (Enfríe si es necesario con el baño de hielo).

B) PURIFICACIÓN DEL NITROBENCENO

Retire el baño de agua caliente y cambie por uno de hielo. Cuando la temperatura haya descendido a la temperatura ambiente, transfiera la mezcla reaccionante a un embudo de separación, deseche la fase inferior de la mezcla que es la mezcla sulfúrica residual.

Lave el nitrobenzoceno como si se tratará de una extracción con 15 ml. de agua fría, y después con 5 ml. de solución de carbonato de sodio al 10%. Tenga precaución de no eliminar nitrobenzoceno (compare las densidades e identifique la fase orgánica).

Seque el nitrobenzoceno con dos gramos de sulfato de sodio anhidro o algún otro desecante adecuado. Decante al matraz bola y enjuague el sulfato de sodio con dos porciones de 5 ml. de éter para recuperar el nitrobenzoceno que haya quedado en el desecante y en las paredes del recipiente reuniendo estos lavados con el nitrobenzoceno.

Destile las fracciones etéreas utilizando el refrigerante de agua y calentamiento con baño de agua. Cuando los vapores alcancen los 80°C cambie el baño de agua por calentamiento directo.

Recoja las fracciones que destilen a 190°C. Evite destilar a sequedad, debido a que puede haber subproductos de reacción que puedan ser explosivos.

C) RENDIMIENTO EXPERIMENTAL

Pese el producto o mida el volumen obtenido, y con el dato de densidad obtenga la masa del nitrobenzoceno. Calcule el rendimiento de la reacción en base a la estequiometría de la misma y compare con los rendimientos experimentales reportados en la bibliografía. concluya.

CUESTIONARIO

1. ¿Diga qué propósito tiene mantener la emulsión de las dos fases durante la reacción?
2. Explique la razón del lavado del nitrobenzoceno con solución de carbonato de sodio.
3. ¿Qué subproductos pueden formarse durante la reacción?
4. Investigue tres agentes desecantes y en qué casos es adecuado usar cada uno de ellos,

BIBLIOGRAFÍA

Química Orgánica

Robert Thornton Morrison

Robert Neilson Boyd

Editorial Addison-Wesley Iberoamericana

Curso Práctico de Química Orgánica

Ray Q. Brewster, Calvin A. Vanderwerf

Editorial Alhambra.

PRÁCTICA No. 8

OBTENCIÓN DE ÁCIDO PÍCRICO (2,4,6-trinitrofenol)

OBJETIVOS:

Comprender la influencia de los sustituyentes del anillo bencénico en la reacción de sustitución electrófila (efectos activante y orientador)

Aprovechar la reversibilidad de la sulfonación para efectuar la síntesis del ácido pícrico.

Ver objetivamente el uso del ácido pícrico como colorante textil.

CUESTIONARIO PREVIO A LA PRÁCTICA

1. Explique el efecto orientador y activante de los sustituyentes en el anillo bencénico.
2. Haga una lista de:
 - a) 5 grupos orientadores orto-para activantes
 - b) 3 grupos orientadores orto-para desactivantes
 - c) 5 grupos orientadores meta (desactivantes)
3. Describa la reacción y el mecanismo de la sulfonación del fenol
4. Describa la reacción de nitración-desulfonación-nitración del ácido fenolsulfónico, haciendo hincapié en los efectos orientador y activante.
- 5.- Propiedades física del ácido pícrico

Compuesto	Fórmula	Punto de Ebullición	Punto de Fusión	solubilidad en éter
Acido Pícrico				

INTRODUCCIÓN

En la práctica anterior resumimos brevemente el concepto de sustitución electrófila aromática, describimos al benceno y comentamos las reacciones típicas de ésta sustitución. A continuación describiremos los efectos de los grupos que están unidos al anillo bencénico.

EFFECTOS DE GRUPOS SUSTITUYENTES:

Cualquier grupo unido a un anillo bencénico lo afecta en su reactividad y determina la orientación de la sustitución. Cuando un reactivo electrofílico ataca un anillo aromático, es el grupo ya enlazado el que determina cuan fácil será el ataque y donde sucederá.

Un grupo que hace que un anillo sea más reactivo se llama grupo activante y uno que produzca el resultado contrario se llama desactivante.

Un grupo que motiva un ataque en las posiciones orto y para principalmente es un director orto-para; uno que ocasiona lo mismo en las posiciones meta se denomina director meta.



2893245

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A) OBTENCIÓN DEL ÁCIDO PÍCRICO

Preparación del ácido fenolsulfónico: coloque 0.5 g de fenol en un matraz Erlenmeyer de 125 ml. y agregue, enfriando exteriormente. 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Deje que el matraz adquiera la temperatura ambiente y agite durante 5 minutos, luego caliente en baño de agua otros 5 minutos y deje enfriar a temperatura ambiente.

Preparación de la Mezcla sulfonítrica: Prepare en un vaso de precipitados de 50 ml una mezcla de 4 ml de ácido nítrico concentrado con 4 ml de ácido sulfúrico concentrado, agregando lenta y cuidadosamente el segundo sobre el primero, y enfriando exteriormente.

Nitración del ácido fenolsulfónico. Coloque el matraz Erlenmeyer con la mezcla de ácidos fenolsulfónicos en un baño de hielo-agua y añada gota a gota, y agitando, la mezcla sulfonítrica; una vez que se ha terminado la adición, caliente la mezcla de reacción durante 5 minutos.

B) PURIFICACIÓN

Terminado el tiempo de calentamiento, deje enfriar y vacíe con cuidado el contenido del matraz a un vaso de pp. que contenga 70 ml de agua helada y agite con una varilla de vidrio. Filtre al vacío y lave con un poco de agua helada. En caso de ser necesario, recristalice de etanol o de etanol-agua. Filtre al vacío y deje secar.

D) TEÑIDO DE FIBRAS NATURALES

Disuelva 0.1 g del producto obtenido en 50 ml de agua caliente y agregue una gota de ácido sulfúrico concentrado y coloque en esta solución las fibras por teñir (trocito de tela de algodón, lana, seda, nylon, poliéster, etc.), hierva durante 2 minutos y luego retire las fibras con una pinza o un agitador de vidrio, lávelas con abundante agua y déjelas secar.

NOTA: Maneje con cuidado el ácido pícrico para evitar mancharse manos y ropa, los ácidos obtenidos se pueden neutralizar antes de desecharse con bicarbonato de sodio, o bien guardarse para su reciclado.

* Es recomendable utilizar una bomba con trampa para evitar que penetre líquido a ésta

CUESTIONARIO

1. Investigue las constantes de acidez del fenol y del ácido pícrico y compare con las de los ácidos: clorhídrico, sulfúrico, nítrico, acético y cloroacético. Ordénelos en una escala de acidez creciente y responda: ¿Por qué es más ácido el ácido pícrico que el fenol?
2. Compare la intensidad del teñido en las fibras naturales y en las sintéticas. Se observa que es más intenso en las fibras -----¿Por qué?
3. Cuando no se realiza el teñido con cuidado, es muy probable que los dedos se tiñan intensamente. Explique este hecho.

BIBLIOGRAFÍA

Química Orgánica
Robert Thornton Morrison
Robert Neilson Boyd
Editorial Addison-Wesley Iberoamericana

Química Orgánica
Ralph J. Fessenden &
Joan S. Fessenden
Grupo Editorial Iberoamérica

APÉNDICE I

MATERIALES Y REACTIVOS

PRÁCTICA	MATERIAL	REACTIVOS
1	1 matraz erlenmeyer de 125 ml. 2 vasos de p.p. de 50 ml. 2 vasos de p.p. de 100 ml. 2 vidrios de reloj 1 mortero agitador de vidrio 1 cápsula de porcelana soporte, anillo, mechero y rejilla aparato para determinar puntos de fusión	ácido benzoico impuro yodo, alcanfor o naftaleno carbón activado etanol acetato de etilo hielo
2	5 vasos de p.p. de 50 ml. 1 vaso de p.p. de 250 ml. 2 matraces Erlenmeyer de 125 ml. 1 matraz Erlenmeyer de 50 ml. 1 embudo de talle corto 1 embudo de separación soporte, anillo, pinzas papel filtro parilla de calentamiento bomba de vacío baño María	ácido benzoico p-Tolouidina naftaleno hexano ácido acético cloroformo acetona ter-butanol NaOH al 10% HCl al 10% sulfato de sodio anhidro cloruro de calcio
3	1 equipo Quickfit 1 equipo para destilación por arrastre con vapor 1 embudo de separación 1 probeta graduada 1 picnómetro de 10 ml. 1 vaso de p.p. de 50 ml. soportes, anillos, mecheros, rejillas, pinzas	éter espuma plástica aislante
4	1 bureta soporte y pinzas 2 vasos de p.p. de 50 ml. 2 portaobjetos 6 tubos de ensaye 1 embudo 2 porta objetos 2 frascos de boca ancha (gerber)	silica gel Merck 107763 silica gel Merck 7730 etanol butanol metanol cloroformo yodo

TABLE Specific Gravity (60°/60°F [(15.56°/15.56°C)] of Mixtures by (Volume) of C₂H₅OH and H₂O

% alc. by volume at 60°F	Tests of %									% alc. by volume at 60°F	Tests of %									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1.00000	.985	.970	.955	.940	.925	.910	.895	.880	.865	0.93420	.407	.387	.368	.348	.328	.309	.290	.270	.250
1	0.99850	835	829	806	791	776	761	747	732	717	200	210	190	171	151	131	111	91	71	51
2	703	688	674	659	645	630	616	602	587	573	031	011	.991	.971	.951	.931	.911	.890	.870	.850
3	559	545	531	516	502	488	474	460	446	432	.92850	810	789	769	749	728	708	688	667	647
4	415	405	391	376	364	350	336	323	309	296	536	605	585	564	544	523	503	482	461	440
5	282	269	255	242	228	215	202	189	176	163	419	398	377	357	336	315	294	272	251	231
6	150	137	124	111	098	085	073	060	047	035	210	189	168	147	126	105	084	062	041	020
7	0.22	009	.997	.984	.972	.960	.947	.935	.923	.911	91999	978	956	935	914	892	871	849	827	806
8	.989	887	875	863	851	838	826	814	801	791	784	762	741	719	697	675	653	631	610	588
9	.779	767	755	743	731	720	708	696	684	672	565	543	521	499	477	455	433	410	388	366
10	641	649	637	625	614	602	590	579	567	556	60	344	322	299	277	255	232	210	188	165
11	544	532	521	509	498	487	475	464	452	441	61	120	097	075	052	030	007	.984	.962	.939
12	430	419	408	396	385	374	363	352	341	330	62	.90995	870	847	825	802	779	756	733	710
13	319	308	297	286	275	264	254	243	232	221	63	684	641	618	595	572	549	526	503	480
14	210	200	190	179	168	157	147	136	125	115	64	434	411	388	365	341	318	295	272	249
15	104	093	083	072	062	051	040	030	019	009	65	202	179	155	132	108	085	061	038	014
16	.97998	988	977	967	956	946	936	925	915	905	66	.89676	873	829	896	872	848	825	801	777
17	895	885	875	864	854	844	834	824	814	804	67	727	705	681	657	633	609	585	561	537
18	794	784	774	764	754	744	734	724	714	704	68	489	465	441	416	392	368	343	319	295
19	694	684	674	664	654	645	635	625	615	605	69	245	220	196	171	147	122	098	073	048
20	596	586	576	566	556	546	536	526	516	506	70	.88999	874	850	825	800	775	750	725	700
21	496	486	476	466	456	446	436	425	415	405	71	715	725	700	675	650	625	600	574	549
22	395	385	375	365	354	344	334	324	315	305	72	499	474	448	423	397	372	346	321	296
23	293	283	272	262	252	241	231	221	210	200	73	244	218	193	167	141	116	090	064	039
24	191	179	168	158	147	137	126	116	105	095	74	.87987	861	835	810	784	758	732	706	679
25	084	073	063	052	042	031	020	010	.999	.988	75	728	702	676	650	623	597	571	545	518
26	.99978	987	977	966	955	944	933	922	911	900	76	465	439	413	386	359	332	306	279	252
27	870	859	848	837	826	815	804	793	782	771	77	199	172	145	118	092	065	038	011	.984
28	760	749	738	727	715	704	693	682	671	659	78	.86979	852	825	847	820	793	766	738	711
29	648	637	625	614	603	591	580	568	557	546	79	636	620	603	574	546	518	491	463	435
30	534	523	511	499	488	476	464	453	441	429	80	300	312	324	296	269	243	216	189	162
31	418	406	394	382	370	358	346	334	321	309	81	100	072	044	015	.987	.959	.931	.902	.874
32	306	294	271	259	246	234	221	209	196	183	82	.85817	839	810	782	753	724	694	664	634
33	170	157	144	131	119	106	093	080	067	054	83	511	502	473	444	415	386	357	328	299
34	041	028	015	002	.986	.975	.962	.948	.935	.921	84	240	211	181	152	122	093	063	033	004
35	.99908	894	881	867	854	840	826	812	798	784	85	.84944	814	884	852	824	794	764	734	703
36	770	756	742	728	714	700	685	671	657	643	86	642	612	581	551	520	490	459	428	398
37	628	614	599	585	570	556	541	526	512	497	87	336	305	274	243	212	181	150	119	088
38	482	467	452	437	422	408	393	378	362	347	88	025	.994	.982	.970	.958	.946	.934	.921	.909
39	332	317	302	286	271	256	240	225	209	194	89	.83707	875	843	810	778	745	713	680	647
40	178	162	147	131	115	100	084	068	052	036	90	362	349	315	282	249	216	183	150	116
41	020	004	.988	.972	.956	.940	.923	.907	.891	.875	91	049	015	.981	.967	.953	.939	.925	.910	.896
42	.94554	825	809	792	774	759	743	728	710	692	92	.82705	820	813	807	800	794	788	781	774
43	673	676	660	643	626	609	592	575	558	541	93	311	315	307	293	276	258	240	221	202
44	524	507	490	473	455	438	421	403	386	369	94	.81964	847	809	821	834	846	857	867	877
45	351	334	316	298	281	263	245	228	210	192	95	603	564	525	486	446	407	367	327	287
46	174	156	136	120	102	084	066	048	030	011	96	286	165	125	084	042	001	.960	.918	.876
47	.99979	975	956	936	916	893	868	843	817	792	97	.80792	850	807	767	726	685	643	601	559
48	808	789	771	752	733	714	695	676	657	638	98	334	311	285	259	233	207	181	155	129
49	619	600	581	562	543	523	504	485	465	446	99	.79889	841	792	743	693	643	593	543	492
											100	389								

Manual de laboratorio de Química orgánica I
Se terminó de imprimir en el mes de mayo del año 2007 en los talleres de la Sección de Impresión y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco

La edición estuvo a cargo de la Sección de Producción y Distribución Editoriales
Se imprimieron 100 ejemplares más sobrantes para reposición.

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA



Casa abierta al tiempo. *Escuela abierta*

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales

MANUAL DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA I
PEREYRA * SECCIÓN DE IMPRESIÓN

05254



\$ 12.00

ISBN: 970-31-0025-2



978-97031-00255