

EXPERIMENTO No. 1

HIDROLISIS DE CARBOHIDRATOS

OBJETIVOS

- a) Realizar la hidrólisis e inversión de la sacarosa y comprobar ésta mediante pruebas químicas y utilizando un polarímetro.
- b) Hidrolizar un almidón que es un polisacárido y comprobar su hidrólisis mediante pruebas químicas.

ANTECEDENTES

- 1.- Formación de acetales (adición de alcoholes a carbonilos).
- 2.- ¿Que grupo funcional esta presente en los azúcares reductores y porque se les da este nombre?
- 3.- Reacciones características de oxidación de carbonilos.
- 4.- Mencione algunos de los reactivos oxidantes más empleados en el análisis de azúcares.
- 5.- Ejemplos y definición de disacáridos y polisacáridos. Reacción de hidrólisis ácida que experimenta la sacarosa y el almidón y productos que se forman.
- 6.- Cual es la diferencia estructural entre el “almidón soluble” y el “almidón insoluble”.
- 7.- Cual es la causa del color que se produce entre el almidón y el yodo.

MATERIAL

15	Tubos de ensayo	1	Espátula
1	Pipeta de 5 mL	1	Probeta de 25 mL
2	Erlenmeyer de 125 mL	1	Vaso de pp. de 400 mL
1	Gradilla	1	Pinzas p/tubo de ensayo
1	Vidrio de reloj	1	Mechero c/manguera
1	Anillo metálico	1	Tela de alambre c/asbesto
1	Recipiente eléctrico Baño María.	1	Pinza de 3 dedos c/nuez
1	Recipiente de peltre	1	Pipeta de 1 mL
1	Polarímetro		

REACTIVOS

10 mL	Solución de sacarosa al 10 %	1 mL	Fenolftaleína en solución
1 mL	Solución de HCl al 20 %	5 mL	Reactivo de Fehling
5 mL	Solución de NaOH al 2 %	10mL	Reactivo de Benedict
2 mL	Reactivo de Yodo-Yoduro	2 g	Almidón soluble
2 mL	HCl concentrado	2 mL	Solución de NaOH al 5 %

PROCEDIMIENTO

1- Hidrólisis de la sacarosa (inversión)

Coloque en un tubo de ensayo 3 mL de una solución de sacarosa al 10 %, agregue 0.5 mL ácido clorhídrico al 20 % y caliente en baño María durante 10 minutos.

Enfríe la solución y neutralíce con NaOH al 5% usando Fenolftaleína como indicador (puede utilizar papel pH).

Divida la solución en 2 partes iguales y haga las siguientes pruebas:

-Prueba de Fehling. Mezcle un mL de la solución **A*** y un mL de la solución **B*** en un tubo de ensayo, agregue una parte de la solución de sacarosa

invertida y caliente a ebullición (Nota 1). Haga la misma prueba para una muestra de la solución de sacarosa al 10%.

Observe las pruebas y anote sus resultados.

-Prueba de Benedict. Coloque un mL de la solución de Benedict y agregue 3 gotas de la solución de sacarosa invertida, caliente a ebullición y deje enfriar a temperatura ambiente, (Nota 2).

Haga la misma prueba para una muestra de la solución de sacarosa al 10%, observe las pruebas y anote sus resultados.

2- Determinación de la rotación específica de la sacarosa y del azúcar invertida.

Prepare una solución con 1 g de sacarosa en 10 mL de agua, y úsela para llenar el tubo del polarímetro de modo que no queden burbujas. Identifique este tubo con la letra **A** y mida su rotación óptica.

Prepare otra solución con 1g de sacarosa en 10 mL de agua destilada y 4 mL de HCl al 20 %, y úsela para llenar otro tubo del polarímetro identificado con la letra **B**. Posteriormente determine su rotación óptica (Nota 3).

Por último, llene un tercer tubo con una mezcla de las soluciones **A** y **B** en proporción de 40:60 y mida la rotación óptica.

Cálculo:

Para calcular la rotación específica de sus azúcares tome en cuenta la siguiente información: el ángulo de rotación específica depende del espesor y concentración de la muestra, de la longitud de onda del rayo incidente y también, aunque en menor grado, de la temperatura del disolvente utilizado. De modo que la rotación específica $[\alpha]$ de una sustancia se expresa de la siguiente forma:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$$

Donde α representa los grados de rotación medidos en el polarímetro; t es la temperatura; λ es la longitud de onda, generalmente se usa la línea D del sodio; l es el largo del tubo en dm y c la concentración de la sustancia expresada en g/100 mL de disolución.

Con los datos de rotación específica $[\alpha]$ calculados llene la **tabla 1**, compare sus resultados con los reportados en la literatura y saque sus conclusiones:

Tabla 1. Valores de rotación específica.

Sustancia	$[\alpha]^{20}$ reportada	$[\alpha]$ experimental
Sacarosa.	+ 66.5°	
Glucosa.	+ 52°	
Fructosa.	-92°	
Azúcar Invertido.	-19.9°	

3- Hidrólisis del almidón

Coloque 0.3 g de almidón, en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, adicione 25 mL de agua y caliente a ebullición con flama suave, hasta obtener una solución opalescente.

Separe 2 mL de esta solución sin hidrolizar y divídalos equitativamente en dos tubos de ensayo para efectuar las pruebas de Benedict y Yodo-yoduro.

Al resto de la solución de almidón, agregue 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y agite, luego distribuya 12 mL de esta solución en 12 tubos de ensayo, colocando en cada uno 1 mL, caliente con flama suave los 12 tubos en un baño María usando un vaso de precipitados de 400 mL que contiene una solución de salmuera, Nota 4.

Cada 5 minutos saque 2 tubos de ensayo, con uno realice la prueba de Benedict y con el otro haga la prueba de Yodo.

-Prueba de Benedict- A uno de los tubos, agregue 1 gota de fenolftaleína, neutralice con hidróxido de sodio al 5 %; agregue 1 mL de la solución de Benedict y caliente a ebullición. Observe el color y anote los resultados. Saque conclusiones al terminar las 6 pruebas.

-Prueba de yodo-yoduro. El otro tubo se enfría y se le agregan 2 gotas de la solución de yodo-yoduro (Nota 5), observe el color y anote sus resultados. Saque conclusiones al terminar las 6 pruebas.

NOTAS

Nota 1: La formación de un precipitado rojo y la decoloración de la solución, indica prueba positiva para azúcar reductora.

Nota 2: Una decoloración de la solución y formación de un precipitado que va de amarillo hasta rojo, indica prueba positiva.

Nota 3: Debido a la lentitud de la inversión del azúcar se recomienda preparar estas soluciones al iniciar la sesión de laboratorio.

Nota 4: Salmuera: solución saturada de NaCl.

Nota 5: Para efectuar la prueba del yodo deberá enfriar la muestra ya que el complejo yodo- almidón se disocia en caliente.

CUESTIONARIO

- 1.- ¿Porqué el azúcar invertido es más dulce que la sacarosa?
- 2.- Explique porqué se le llama inversión a la hidrólisis de la sacarosa.
- 3.- Explique sus resultados de la prueba de yodo-yoduro y la prueba de Benedict que efectúa antes y después de hidrolizar el almidón con HCl.
- 4.- ¿Porqué no se pueden desechar libremente los afluentes líquidos al drenaje?
- 5.- Diga que tratamiento debería dársele en cada uno para poder desecharlos.
- 6.- En la hidrólisis del almidón que resultados espera a) de la prueba e Benedict, b) de la prueba yodo-yoduro efectuadas al inicio de la reacción de la hidrólisis y c) al final de la reacción.
- 7.- Qué concepto tiene de actividad óptica, rotación específica y luz polarizada?

BIBLIOGRAFIA

Moore J. A. y Dalrympe D. L. "Experimental Methods in Organic Chemistry" 2ª, Ed. W. B. Saunders Co. pag 259-269.

Jacobs T.L., Truce W. E. Y Robertson G. Ross., "Laboratory Practice of Organic Chemistry", 5ª Ed., Mac Millan Pub. Co. Inc., U.S.A. 1974.pag. 311-316

Hudlicky "Experiments in Organic Chemistry", 3ª Ed. Avery Publishing Group, Inc. U.S.A. 1985, pag. 104-106

Daniel, Rush, Baver., J. Chem. Ed. 1960, 37, 203.

Streitwieser A., Heathcok H. C., "Introduction to Organic Chemistry", Mac Millan Pub. Co. Inc., U.S.A. 1976, pag. 693-732.

Royston M. Roberts, John C. Gilbert, Stephen F. Martin, Experimental Organic Chemistry (A miniscale approach). U.S.A. (1994), Ed. Saunders College Publishing, pp. 641-651.

EXPERIMENTO No. 2

OBTENCION DE ACEITE DE ALMENDRAS DULCES

OBJETIVOS

a) Empleando una técnica extractiva, separar el aceite de almendras de una muestra de almendras dulces.

b) Preparar las almendras desengrasadas que se emplearan para la extracción de la emulsina.

ANTECEDENTES

1. Qué son los lípidos y que propiedades físicas tienen en común.
2. ¿En que se diferencia un aceite esencial de una grasa?
3. Métodos de extracción de aceites y grasas.
4. Composición del aceite de almendras dulces.
5. Uso del aceite de almendras dulces.
6. Métodos de análisis de aceites y grasas.

MATERIAL

Vaso de pp. de 400 mL	1	Büchner c/ alargadera	1
Barra magnética	1	Pinza de 3 dedos c/nuez	1
Erlenmeyer de 125mL	2	Vidrio de reloj	1
Tapón horadado	1	Probeta de 25 mL	1
Refrigerante QF c/manguera	1	Agitador de vidrio	1
Recipiente para baño maría	1	T de destilación QF	1
Colector QF	1	Termómetro	1
Porta termómetro c/rosca	1	Kitasato con manguera	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1		

REACTIVOS

Almendras peladas y molidas	30 g
Hexano	100 mL

PROCEDIMIENTO

Coloque 30 g de las almendras peladas y molidas (Nota 1) en un matraz Erlenmeyer de 125 mL al que se le adapta un tapón horadado, añadir 40 mL de hexano al matraz y adaptar el refrigerante en posición de reflujo para realizar la extracción del aceite a temperatura ambiente, o a reflujo como a continuación se indica:

Extracción a temperatura ambiente

Inicie la agitación manual, no caliente y mantenga estas condiciones por 15 minutos, suspenda la agitación y filtre las almendras con ayuda del vacío. Lave con 10 mL de hexano. Si desea obtener un mayor rendimiento de aceite repita la extracción con hexano, en las mismas condiciones.

Extracción a reflujo

Conecte las mangueras al refrigerante y permita la circulación de agua dentro del mismo, e inicie la agitación manual (ocasional) y un calentamiento suave hasta llegar a la temperatura de reflujo del disolvente, mantenga estas condiciones por 15 minutos. Después de este tiempo suspenda la agitación y el calentamiento, deje enfriar y filtre las almendras con ayuda del vacío y lave con 10 mL de hexano. Si desea obtener un mayor rendimiento de aceite repita la extracción en las mismas condiciones.

Recuperación del aceite de almendras

Trasvase su extracto hexánico procedente de la extracción a temperatura ambiente o a reflujo, a un matraz Q.F. de fondo plano (previamente pesado) de 125 ml y adapte un sistema de destilación para separar el disolvente del aceite de almendras (Nota 2).

Pese el aceite de almendras que queda como residuo en el matraz Erlenmeyer, calcule el rendimiento y guarde su muestra para emplearla posteriormente.

Extienda las almendras desengrasadas sobre un vidrio de reloj y permita que se sequen en la campana, ya secas deberán pesarse y guardarse para aislar posteriormente la emulsina.

NOTAS

Nota 1: Si no se trajeron las almendras peladas y molidas, siga el posterior procedimiento:

Coloque las almendras en un vaso de precipitados de 400 mL, agregue 100 mL de agua caliente y deje remojar durante 15 minutos, después de este tiempo pele y muele finamente las almendras en una picadora o licuadora.

Nota 2: Pese previamente su matraz Erlenmeyer que deberá estar seco y limpio.

CUESTIONARIO

1. ¿Además del hexano, qué otros disolventes podría utilizar para extraer el aceite de almendras y por que?
2. ¿Qué efectos puede tener la temperatura de extracción sobre el rendimiento y sobre la calidad del aceite?
3. Busque qué son las enzimas y que factores las desnaturalizan, para que pueda explicar sí la temperatura de extracción del aceite, puede afectar la calidad de la emulsina que se obtendrá a partir de la almendra desengrasada.

BIBLIOGRAFIA

Giral y Rojahn. “Productos Químicos y Farmacéuticos” México (1966)

Xorge A. Dominguez “ Métodos empleados en Fitoquímica”. Editorial Limusa, Méx.

EXPERIMENTO No. 3

OBTENCION DE EMULSINA

OBJETIVOS

- a) Obtener una enzima, la emulsina, a partir de almendras dulces.
- b) Comparar la actividad de la emulsina obtenida, bajo dos diferentes temperaturas por acción sobre el p-nitro fenil - β -D- glucósido.

ANTECEDENTES

1. ¿Qué son los péptidos y las proteínas y de que están compuestos
2. Cuantos tipos de estructuras proteicas se conocen y mencione algunas de sus funciones.
3. Qué son las enzimas y que factores las desnaturalizan?
4. ¿De que productos naturales se puede aislar la emulsina y para que se usa?
5. ¿Qué son y como se forman las uniones glucosídicas α y β ? Busque ejemplos y mecanismos de hidrólisis ácida.

MATERIAL

Erlenmeyer de 125 ml	1	Espátula	1
Vidrio de reloj	1	Agitador de vidrio	1
Embudo de vidrio	1	Probeta de 25 ml	1
Erlenmeyer de 250 ml	1	Recipiente de peltre	1
Pinzas de 3 dedos c/ nuez	1	Frasco vial	1
Agitador magnético	1	Barra magnética	1

REACTIVOS

Almendras desengrasadas	10 g	Acetona	50 mL
Ácido Acético al 1 %	40 mL	<i>p</i> -nitro fenil-D-glucosido	1 mg

PROCEDIMIENTO

Extracción de la emulsina

Se pesan 10 g de polvo de almendras desengrasadas (Nota 1), se colocan en un matraz Erlenmeyer de 125 mL y se agregan 40 ml de ácido acético al 1 %; someta la mezcla a una agitación constante durante 20 minutos, cuidando de sujetar el matraz con una pinza, para evitar que el movimiento lo desplace.

Se suspende la agitación y se filtra por gravedad, la solución filtrada se enfría en baño de hielo, y se le añade poco a poco 25 mL de acetona. Mantenga la solución en el baño de hielo durante 10 minutos (Nota 2), filtre por gravedad.

Comprobación de la actividad enzimática

Tome un poco de la emulsina que se encuentra en el papel filtro y colóquela en un vidrio de reloj y deje secar. Ya seca, pese 1 mg y colóquela en un frasco vial, agregue 2 ml de agua destilada, agite y agregue 1 mg del *p*-nitro fenil-β-D-glucósido, agite y observe los cambios y el tiempo en que se producen.

Compare los resultados obtenidos con las dos muestras de emulsina y haga sus propias conclusiones.

La emulsina se puede recuperar del papel filtro y guardar, ya seca, en el refrigerador. Es recomendable hacer una determinación cuantitativa del *p*-nitro fenol formado en la reacción con emulsina.

NOTAS

Nota 1: Use, según el caso, las almendras desengrasadas a temperatura ambiente o las almendras desengrasadas a temperatura de reflujo, que preparo de la practica anterior.

Nota 2: Observe que la emulsina precipita como un sólido blanco.

CUESTIONARIO

1. ¿Con qué otros nombres se conoce a la emulsina?
2. ¿Por su modo de acción, ¿cómo se clasifica esta enzima?
3. Escriba la reacción que se produce entre la enzima y el glucósido.
4. La comparación de la actividad enzimática de la emulsina extraída de las dos muestras de almendras dulces tratadas, a que conclusiones le lleva.
5. ¿Qué otro glucosido natural podría emplear para comprobar la actividad de la enzima?
6. ¿Qué usos podría darle al residuo de las almendras?
7. Proponga un método para hacer la determinación cuantitativa del *p*-nitro fenol formado durante la reacción con emulsina.

BIBLIOGRAFÍA

Giral .J. y Rojahn,
“Productos Químicos y Farmaceuticos”,
Méx. (1966).♣

Quintero Angelina. Facultad de Química.
Tesis.
México D.F. (1963)

Methods in enzymology
Vol.VIII, pág. 42

Baker, Pardoe, Hapton,
“Nature”, 197, 231 (1963)

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

EXPERIMENTO No. 4

REACCIONES DE ADICION SOBRE DOBLES LIGADURAS

DETERMINACIÓN DEL GRADO DE INSTAURACIÓN DE UN ACEITE

(Técnica de Wijs)

OBJETIVOS

- a) Efectuar una reacción de adición electrofílica al doble enlace de una grasa o aceite.
- b) Usar la técnica de Wijs, para determinar en forma cuantitativa el grado de insaturación de una grasa.
- c) Comparar el grado de insaturación que resulta en la práctica con el reportado en la literatura, para enferir sobre las calidades de las grasas analizadas.

ANTECEDENTES

1. En que consiste el método de Wijs para la determinación del grado de insaturación en las grasas, y que de otros métodos se conocen.
2. Reacción de adición electrofílica de halógenos a dobles ligaduras.

3. Mecanismo de adición electrofílica del reactivo de Wijs a la doble ligadura de una grasa.
4. Fuentes naturales donde se encuentran las grasas y aceites.
5. Composición de las grasas y los aceites(maíz, soya o almendras).
6. De el nombre y estructura de algunos de los ácidos grasos contenidos en las grasas o aceites de maíz, soya o almendras.
7. Busque el índice de yodo para algunas grasas y aceites, reportados en la literatura.
8. Propiedades de los reactivos empleados en el experimento, y sus características CRETIB.
9. Métodos de disposición de los residuos generados.

MATERIAL

Vaso de pp. de 250 mL	1	Matraz de yodo c/tapón	1
Probeta de 25 mL	2	Pipeta de 10 mL	1
Bureta de 50 mL	1	Pinzas de 3 dedos c/nuez	1
Agitador magnético	1	Barra magnética	1
Agitador de vidrio	1		

REACTIVOS

Yodo	3 g	Sol. de tiosulfato de sodio 0.1 M	**
Tetracloruro de carbono	50 mL	Sol. de almidón al 1 %	**
Ácido acético glacial	200 mL	Permanganato de potasio	50 g
Yoduro de potasio al 10 %	100 mL	Ác. clorhídrico conc.	300 ml
Agua destilada	100 mL	Aceite de soya, maíz o almendras	**

** La cantidad necesaria

PROCEDIMIENTO

Método de Wijs para determinación de índice de yodo

Pesar aproximadamente 0.2 g de aceite de maíz o soya, dentro de un matraz de yodo, limpio y seco de 250 mL con tapón esmerilado, agregue 10 mL de tetracloruro de carbono y 10 mL del reactivo de Wijs (Nota 1), mezclar bien y dejar reposar en la obscuridad por 30 minutos, después de ese tiempo, agregar 10 mL de solución de yoduro de potasio, 100 mL de agua destilada, y mezclar bien.

Titular el yodo liberado, que estará principalmente en la capa de tetracloruro de carbono, con una solución valorada de tiosulfato de sodio, añadir 5 gotas de solución de almidón como indicador y titular hasta que el color de yodo se torne amarillo pálido (Nota 2).

Calculo del índice de yodo

El tiosulfato de sodio reacciona con el yodo en la siguiente forma:



El índice de insaturación en una grasa se define como número de gramos de yodo consumidos por 100 gramos de grasa o aceite, y se puede calcular de la siguiente forma:

$$\text{INDICE DE YODO} = \frac{100 \times (T_2 - T_1) \times M \times 127}{W}$$

Donde T_1 es el volumen de tiosulfato de sodio consumidos en la titulación del aceite o grasa tratado, T_2 es el volumen de tiosulfato de sodio consumidos en la titulación de una solución de referencia (patrón), M es la molaridad del tiosulfato y W es la masa del aceite o grasa en gramos.

NOTAS

Nota 1: Debe usar una perilla de seguridad para manejar el reactivo de Wijs.

Nota 2: Emplee agitación magnética durante la titulación.

CUESTIONARIO

1. Defina la expresión índice de yodo .
2. ¿Cómo correlaciona el índice de yodo calculado, con la naturaleza y pureza de su aceite?
3. ¿Cuál es la función y que reacciones experimentan: el cloro, el ácido acético glacial, el tetracloruro de carbono y el yoduro de potasio entre sí, y con la doble ligadura de la grasa, durante la determinación del índice de yodo.
4. Mencione otros métodos empleados para determinar el grado de insaturación de un aceite.
5. ¿Qué son los ácidos grasos ω -3 y ω -6?
6. Los dienos se pueden clasificar en dos grandes grupos, mencionelos y dé un ejemplo de cada uno.
- 7.- Cómo se les llama a los aceites con índice de yodo superior a 120. Mencione dos ejemplos.
- 8.- Porqué la reacción de adición se lleva a cabo en la oscuridad?

BIBLIOGRAFÍA

Mehlenbacher, V.C.

“The Analysis of Fats and Oils”.

Ed. The Garrard Press. Champaign Illinois. 1960.

2.-Jenkins C.L, y et. al.

“Química Farmaceutica Cuantitativa”.

Ed Atlante, México 1951.

3.-THE PHARMACOPEA OF UNITED STATES OF AMERICA. XVIII. revision 1970 pags 905-906.

Introducción al Análisis y Control de Calidad de Aceites y Grasas Comestibles, Ed. Madrid, España 1988.

EXPERIMENTO No. 5

OBTENCIÓN DE COLORANTES AZOICOS

ANARANJADO DE METILO Y NARANJA II

OBJETIVOS

- a) Enseñar al alumno la técnica de preparación de sales de diazonio, usadas para sintetizar los colorantes azoicos.
- b) Que el alumno compare las condiciones experimentales que favorecen una reacción de copulación, entre sales de diazonio y “aminas o fenoles”.
- c) Comprobar la aplicabilidad de los colorantes azoicos obtenidos efectuando la tinción de fibras naturales.

ANTECEDENTES

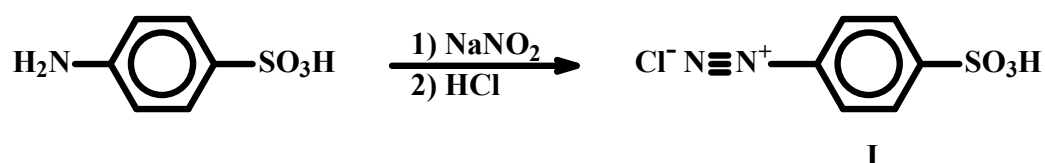
- 1.- ¿Cómo se forman las sales de diazonio, y que recomendaciones experimentales se encuentran en la literatura para su preparación?
- 2.- En qué consisten las reacciones de copulación de las sales de diazonio.
- 3.- Con que clase de compuestos puede darse esta reacción y que condiciones experimentales favorecen la copulación con aminas aromáticas y fenoles; busque ejemplos y mecanismos.

4.- Que sustituyentes son activantes y directores *orto* y *para* en una reacción de sustitución electrofílica aromática y cuales son sus estructuras resonantes.

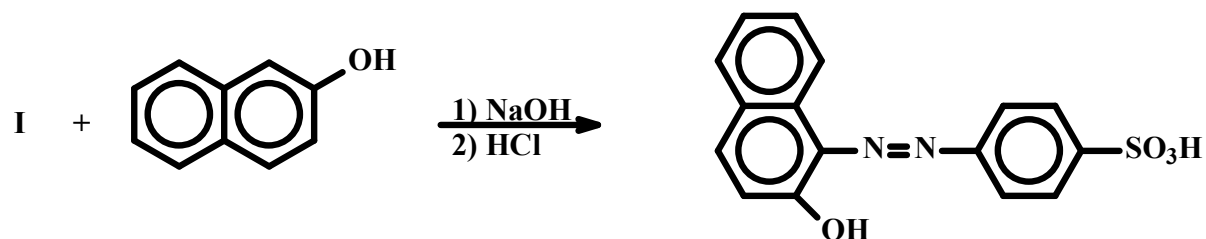
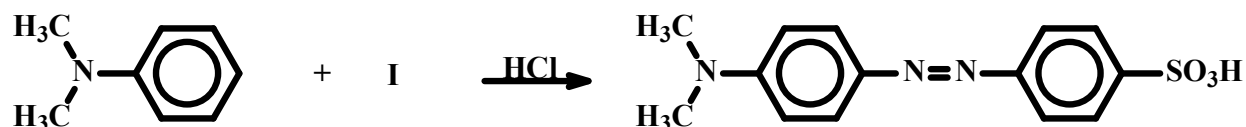
5.- Definición, usos y estructura de algunos colorantes azoicos.

REACCIONES

Diazoación:



Reacciones de Copulación:



MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Embudo buchner c/alargadera	1
Probeta de 25 mL	1	Kitasato 250 ml c/manguera	1
Pipeta graduada de 5 mL	1	Vaso de precipitados de 125 mL	2
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	2	Frasco de cromatografía	1
Mechero con manguera	1	Espátula	1
Tela de asbesto	1	Recipiente de peltre	1
Vidrio de reloj	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Anillo de fierro	1	Pinzas de 3 dedos c/nuez	1
Portaobjetos	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1

REACTIVOS

Carbonato de sodio	0.4 g	Nitrito de sodio	0.4 g
Ácido clorhídrico conc.	2.5 mL	Dimetilanilina	0.6 g
Hidróxido de sodio al 10 %	**	Cloruro de sodio	20 g
Etanol	5 mL	β -naftol	0.8 g
Ácido sulfanílico	1.0 g	Nitrito de sodio al 10 %	4 mL

**La cantidad necesaria

PROCEDIMIENTO

OBTENCIÓN DEL ANARANJADO DE METILO

Diazoación y copulación con dimetil-anilina

En un vaso de precipitados de 125 mL, coloque 1 g de ácido sulfanílico, 0.6 ml de dimetil-anilina, 0.5 mL de HCl concentrado, 5 mL de agua destilada y enfríe la mezcla alcanzar una temperatura entre 0 y 5 °C.

Manteniendo la temperatura por debajo de los 5 °C, agregue gota a gota y con agitación constante, 2.5 mL de solución de nitrito de sodio al 20 %, una vez terminada la adición, quite el baño de hielo y agite la mezcla hasta que alcance la temperatura ambiente, y observe que la mezcla adquiere una coloración rojo oscuro. Posteriormente, agregue gota a gota y agitando una solución de sosa al 10 % hasta tener un pH de 10. Si el producto es muy obscuro, puede añadir un poco más de sosa al 10% hasta tener el color característico del producto.

Caliente la mezcla de reacción con agitación constante, y retire el recipiente en el momento en que se inicia la ebullición. Enfríe en un baño de hielo e induzca la cristalización raspando las paredes del vaso. El anaranjado de metilo precipita como la sal sódica del ácido, la cual debe filtrar y lavar con agua helada, seque en desecador o en la estufa y pese para determinar el rendimiento.

OBTENCIÓN DE NARANJA II

Diazoación y Copulación con β -naftol

Coloque 0.4 g de carbonato de sodio en un vaso de precipitados de 25 mL y 10 mL de agua. Agregue 1 g de ácido sulfánilico, agite hasta que se disuelva y coloque la solución en baño de hielo con sal. Agregue a esta mezcla de reacción, 10 g de hielo picado, 4 mL de solución de nitrito de sodio al 10 % y 4 mL de ácido clorhídrico al 20 % v/v. Al cabo de unos minutos se forma la sal de diazonio.

Disuelva en un matraz Erlenmeyer de 125 mL: 0.8 g de beta-naftol en 4 mL de hidróxido de sodio al 10 %, (Nota 1). Enfríe dentro de baño de hielo y sal hasta que la temperatura se encuentre entre 0 y 5 °C; posteriormente, con una agitación constante adicione cuidadosamente la sal de diazonio, y mantenga la mezcla de reacción dentro del baño de hielo con sal. Terminada la adición, deje reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 15-20 minutos.

Agregue 4 g de cloruro de sodio, caliente casi a ebullición hasta disolución completa y enfríe en baño de hielo para permitir la cristalización, (Nota 2). Filtre al vacío, lave con 2 ml de etanol frío, y deje secar el producto. Pese el producto obtenido y calcule su rendimiento.

Cromatoplaça

Para determinar la pureza del producto, realice una cromatografía en capa fina usando como eluyente una mezcla de metanol acetato de etilo 40:60, revele con luz UV y marque con lápiz las áreas coloridas que puede ver sin la luz ultravioleta.

Prueba de Tinción

En un matraz o vaso pequeño, coloque 10 mL de solución al 1 % del colorante, agregar cortes pequeños de diferentes telas: algodón, lana o seda, preferentemente blancos, y hierva durante 5 minutos. Al final, los cortes de tela deben lavarse con agua; observe y anote sus resultados.

NOTAS

Nota 1: Si es necesario, caliente suavemente para que se disuelva totalmente el β -naftol.

Nota 2: Si el producto es muy oscuro, agregue hidróxido de sodio al 10% hasta tener el color anaranjado característico.

CUESTIONARIO

- 1.-¿Cuál es la razón por la que las sales de diazonio aromáticas son relativamente más estables que las sales de diazonio de aminas alifáticas?
- 2.-¿Cómo se evita que se descompongan las sales de diazonio?
- 3.-¿Qué diferencia se requiere en el pH de la mezcla de reacción para que la copulación de las sales diazonio sea óptima con fenoles y con aminas.?
- 4.-¿Qué es un colorante?
- 5.-¿Qué grupos funcionales, en los colorantes sintetizados son los auxocromos, y cual es su función?
- 6.- Actualmente ¿qué uso(s) tienen estos colorantes?
- 7.- ¿En esta práctica, porqué no se le pide que determine los p.f. de los colorantes azoicos obtenidos?
- 8.- Además de ser intermediarios en la síntesis de colorantes, qué otros usos tienen las sales de diazonio?
- 9.- Qué compuestos se obtendrían por reducción de los compuestos azo sintetizados?. Escriba las reacciones.

BIBLIOGRAFÍA

A.I. Vogel,
Elementary Practical Organic Chemistry, Part I: Small Scale Preparations,
Ed. Longman, London. 2nd. Ed., 1970.

R. Q. Brewster, C. A. Vanderwerf y W. E. Mc Ewen,
Curso práctico de química orgánica,
Ed. Alhambra, Madrid , México 2a. ed. 1970.

R. Adams, J. R. Johnson y C.F. Wilcox,

Laboratory Experiments in Organic Chemistry.
Collier Mc Millan Ltd. London USA 1970.

R. T. Morrison y R. N. Boyd,
Química Orgánica,
Fondo Educativo Interamericano, México 1984.

C.F. Wilcox Jr., M.F. Wilcox,
Experimental Organic Chemistry. A Small-Scale Approach,
Ed. Prentice Hall, 2a ed. New Jersey-USA 1995.

L. F. Fieser, K. L. Williamson
Organic Experiments,
7^a ed. Ed. D.C Heath and Company.

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

EXPERIMENTO No. 6, 7

SÍNTESIS DE SULFANILAMIDA

OBJETIVOS

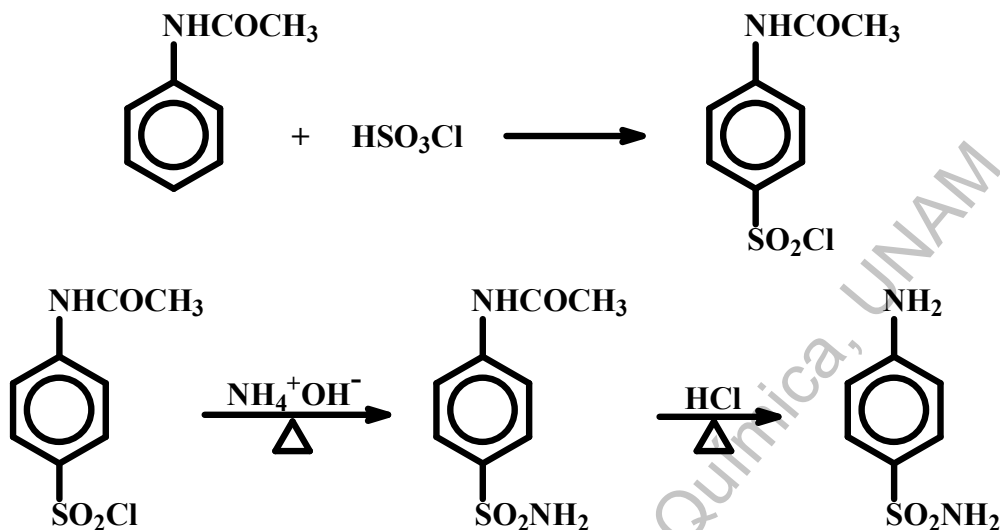
- a) Efectuar la síntesis de intermediarios necesarios en la industria farmacéutica.
- b) Adiestrarse en el manejo de reactivos irritantes como el ácido clorosulfónico.
- c) Conocer una forma de tratamiento de vapores ácidos generados en la reacción.
- d) Conocer la forma de desechar los residuos generados

ANTECEDENTES

- 1.- Buscar las características CRETIB del ácido clorosulfónico.
- 2.- Métodos de síntesis de sulfonamidas y utilidad farmacológica.
- 3.- Por analogía con los cloruros de ácido, que productos se podrían esperar al hacer reaccionar al cloruro de *p*-acetamidobencensulfonilo con un alcohol, amoniaco y agua; (busque reacciones de sustitución nucleofílica de cloruros de ácido).

REACCIONES

Síntesis de Sulfanilamida:



MATERIAL

Kitasato de 250 ml c/manguera.	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Buchner c/alargadera	1	Barra magnética	1
Vaso de pp. de 250 mL	1	Recipiente eléctrico B.M.	1
Probeta de 25 mL	1	Pinzas de 3 dedos c/nuez	1
Vidrio de reloj	1	Tubo doblado con tapones	1
Vaso de pp. de 400 mL	1	Agitador de vidrio	1
Espátula	1	Erlenmeyer de 125 mL	1
Matraz QF de 125 mL	1	Recipiente de peltre	1
Refrigerante de agua c/manguera	1	Agitador magnético	1
Embudo de vidrio	1	Cámara de elusión c/2 portaobj.	1
Erlenmeyer de 250 mL	2	Pinza de 3 dedos con nuez	1

REACTIVOS

Acetanilida	2.5 g	Ácido clorosulfónico	5 ml
Hidróxido de Amonio	7 mL	Ácido clorhídrico 5 %	12 ml
Bicarbonato de Sodio	*	Gel de Silice GF 254	2 g
Acetato de Etilo	*	Soln. de hidróxido de sodio al 40 %	*

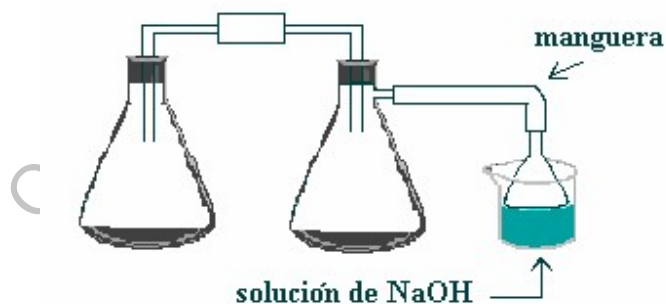
* Necesario.

PROCEDIMIENTO

Obtención del Cloruro de p-acetamidobencensulfonilo

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL seco, se colocan 2.5 g de acetanilida (Nota 1). Se calienta el matraz empleando la parrilla, se funde el producto y se distribuye en el fondo del matraz. Se retira de la parrilla y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Coloque el matraz en baño de hielo y agregue cuidadosamente, en una sola operación, 5 ml de ácido clorosulfónico, (Nota 2), y conecte el matraz a la trampa de acuerdo con el diagrama.



En el vaso de precipitados de 400 mL se colocan 30 mL de NaOH al 40%, cuidando que el embudo de vidrio roce ligeramente la superficie de la solución, y nunca sumergido.

Retire el matraz del hielo y agite la mezcla de reacción para permitir que la pasta formada se homogeneice, esta operación permite el desprendimiento de HCl gaseoso; si la reacción se acelera sumerja nuevamente el matraz en hielo.

Retire el matraz del baño de hielo, y caliente la mezcla de reacción en un baño de vapor, hasta que ya no observe desprendimiento de HCl, no desconecte la trampa de NaOH en ningún momento, la reacción termina después de 5 a 10 minutos.

Enfríe el matraz exteriormente con agua. Aparte, en un vaso de precipitados coloque 35 g de hielo y vierta gota a gota y con agitación el contenido del matraz de reacción, (Nota 3). Continúe agitando durante algunos minutos, el cloruro de *p*-acetamido bencensulfonilo que es insoluble en agua, se separa por filtración, se lava con agua helada y se seca al vacío. Pese para calcular su rendimiento y determine el punto de fusión.

Obtención de la Sulfanilamida

En un matraz Q.F. de 125 mL, coloque 2.5 g de Cloruro de *p*-acetamidobencen sulfonilo y una barra magnética, agregue 7 mL de hidróxido de amonio concentrado y 7 mL de agua; coloque el refrigerante de agua en posición de reflujo e inicie el calentamiento y agitación empleando la parrilla, mantenga estas condiciones durante 10 minutos sin llegar al punto de ebullición.

Enfríe la mezcla de reacción en baño de hielo, filtre la diamida formada con ayuda del vacío, lave con agua helada, seque, pese y determine rendimiento y punto de fusión, para verificar la calidad del producto, realice una cromatografía en capa fina.

Si es necesario recristalice de etanol-agua.

En un matraz Q.F. de 125 mL, coloque la diamida obtenida, agregue poco a poco 15 mL de una solución de HCl al 15%, integre un refrigerante para reflujo y caliente con agitación magnética durante 25 minutos. Antes de suspender el calentamiento tome una muestra y determine por CCF si la

reacción se ha efectuado. Compare con una muestra de la diamida obtenida en el paso anterior y de sulfanilamida.

Si la hidrólisis esperada ya se efectuó, suspenda el calentamiento y enfrie exteriormente el matraz (Nota 4). Vierta el contenido del matraz de reacción, dentro de un Erlenmeyer de 125 mL, agregue poco a poco y con agitación constante bicarbonato de sodio sólido (Nota 5) hasta pH neutro. Enfríe en hielo y filtre con ayuda del vacío y deje secar, determine rendimiento, punto de fusión y cromatografía en capa fina. Si es necesario recristalice de agua.

Tenga especial cuidado al lavar el material ya que esta impregnado de ácido.

NOTAS

Nota 1: si al fundirla se forman gotas de agua en el cuello del matraz, inclínelo para facilitar la eliminación del agua.

Nota 2: Efectúe esta operación en la campana, y tome en cuenta que el ácido clorosulfónico reacciona violentamente con el agua, por lo que el material usado deberá de estar bien seco.

Nota 3: Puede haber desprendimiento de ácido clorhídrico, por tal motivo realice esta operación en la campana y vierta muy lentamente.

Nota 4: Si se forma un sólido indica que la hidrólisis de la amida no fue completa, en este caso vuelva a calentar durante 10 minutos.

Nota 5: Se produce espuma por formación de CO_2 . También se puede utilizar solución saturada de bicarbonato de sodio para neutralizar.

CUESTIONARIO

- 1) ¿Cuál es el mecanismo de formación del cloruro de p-acetamido bencensulfonilo?
- 2) ¿Qué producto se obtiene cuando reacciona: un cloruro de sulfonilo con hidróxido de amonio? Proponga un mecanismo.
- 3) ¿Qué amidas se hidrolizan más fácilmente: a) Las amidas de ácidos carboxílicos o las amidas de ácidos sulfónicos.? ¿Cuáles son los productos de hidrólisis en ambos casos?
- 4) ¿Cómo se pueden eliminar los desechos generados por las reacciones?

5) ¿ Cómo puede determinar la concentración del hidróxido de amonio empleado en el laboratorio?

BIBLIOGRAFIA

Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S.,
Introduction to Organic Laboratory Techniques, W.B Saunders.
Co., Philadelphia 1976.

Vogel A.I. ,
A Textbook of Practical Organic Chemistry,
3rd. ed. Ed. Longmans, London 1970.

3) Adams. R., Johnson J.R., Wilcox C.F.
Laboratory Experiments in Organic Chemistry,
6 th ed. Ed. The McMillan Co., London 1970.

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

EXPERIMENTO No. 8

OBTENCIÓN DE INDICADORES DEL TIPO DE LAS FTALEÍNAS

FENOLFTALEÍNA Y FLUORESCEINA

OBJETIVOS

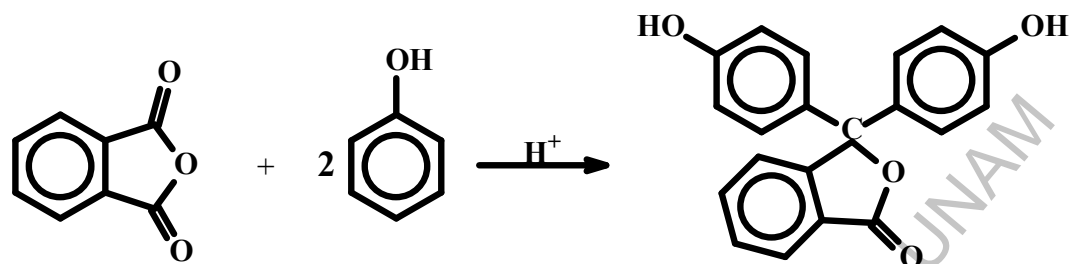
- a) El alumno aprenda los métodos de síntesis de colorantes del tipo de las ftaleínas, por condensación de anhídrido ftálico con: fenol, y con resorcinol.
- b) Observar el comportamiento de la fenolftaleina y fluoresceina, como indicadores, en medio ácido y en medio básico.

ANTECEDENTES

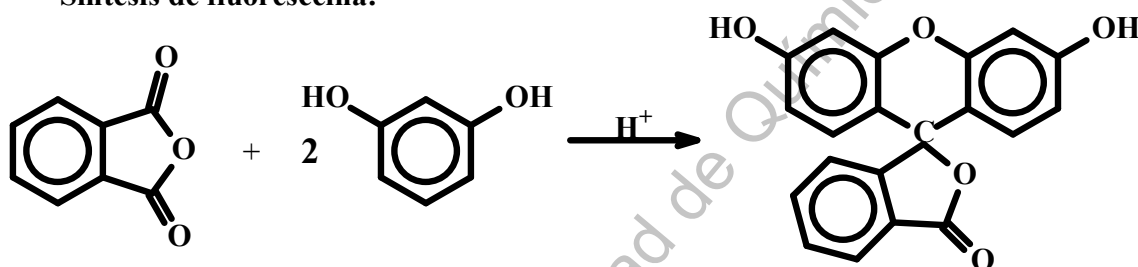
- a) Reacciones de sustitución electrófila aromática (SEA).
- b) Propiedades químicas de los fenoles.
- c) Que grupos son orientadores orto y para en una reacción de SEA.
- d) Ejemplos de ftaleínas más importantes.
- e) Usos de la fenolftaleína en medicina, farmacia y en el análisis.
- f) Características CRETIB de los reactivos.
- g) Generalidades sobre la teoría del color.
- h) Diferencias entre colorantes e indicadores.

REACCIONES

Síntesis de fenolftaleína:



Síntesis de fluoresceína:



OBTENCIÓN DE FENOLFTALEINA

MATERIAL

Espátula cromoníquel	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Agitador de vidrio	1	Matraz Erlenmeyer 125 mL	2
Parrilla de calentamiento	1	Probeta de 25 mL graduada	1
Kitasato c/manguera	1	Vaso pp. 400 mL	1
Termómetro de -10 a 400 °C	1	Recipiente de peltre	1
Pinzas tres dedos con nuez	1	Vidrio de reloj	1
Buchner c/alargadera	1		

REACTIVOS

Fenol	1 g	Anhídrido ftálico	1.2 g
Ác. sulfúrico conc.	0.5 mL	Sosa al 5 %	2 mL
Sosa al 10 %	12 mL	HCl sol 1:1	**
Etanol	1 mL	HCl conc.	5 mL
Nujol			

** La cantidad necesaria.

PROCEDIMIENTO

En un matraz Erlenmeyer de 125 mL coloque 1 g de fenol, 1.2 g de anhídrido ftálico y 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Caliente la mezcla sobre la parrilla, agitando en forma manual y permitiendo la fusión, continúe el calentamiento hasta que el color de la mezcla adquiera un tono rojo cereza. Deje enfriar a temperatura ambiente y añada poco a poco solución de sosa al 10 % hasta pH alcalino, lo cual se observará por el tono que adquiere la fenolftaleína formada. Si queda material en suspensión, emplee el agitador de vidrio para permitir la disolución. Si es necesario filtre la mezcla para separar material en suspensión y a la solución filtrada adicione lentamente una solución de ácido clorhídrico al 10 % hasta pH ligeramente ácido.

Evite el exceso de solución de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, pues se formaría cloruro de sodio que podría cristalizar con la fenolftaleína.

Sumerja la solución ácida en hielo para permitir la cristalización de la fenolftaleína, filtre con la ayuda de vacío y seque el sólido formado, determine rendimiento, punto de fusión y cromatografía en capa fina.

NOTAS

Nota 1. Si se quiere realizar la técnica semimicro, se puede seguir el procedimiento descrito con tal fin para la obtención de la fluoresceína.

Reacción de identificación

Disuelva algunos cristales de fenolftaleína en 1 mL de etanol, agregue 1 mL de agua destilada, agite y agregue unas gotas de solución de sosa. Anote sus observaciones.

OBTENCIÓN DE FLUORESCENCIA A MICROESCALA

MATERIAL

Tubo de ensayo	1	Vidrio de reloj	1
Mechero	1	Kitasato de 50 mL c/manguera	1
Recipiente para enfriar	1	Erlenmeyer de 50 mL	1
Embudo de Büchner	1	Espátula de cromoníquel	1

REACTIVOS

Resorcinol	0.1g	NaOH al 20 %	2 mL
NaOH al 5 %	1 mL	HCl	1 mL
Anh. ftálico	0.07 g	Etanol	5 mL
Ác. sulfúrico conc.	4 gotas	Agua destilada	

PROCEDIMIENTO

En un tubo de ensayo coloque 0.1 g de resorcinol, 0.07 de anhídrido. Ftálico, y añada una gota de H₂SO₄ conc., mezcle perfectamente y caliente con flama pequeña hasta lograr la fusión de la mezcla (Nota 1). Deje enfriar, filtre, y lave con agua. Para recrystalizar su producto se requiere de 1 a 2 mL de etanol y de 5 a 6 mL de agua.

Reacción de identificación

Disuelva en etanol algunos cristales del compuesto obtenido, añada NaOH al 5% hasta pH alcalino. Observe el color de la solución, con luz directa y con luz reflejada. Lleve a pH ácido con una solución de HCl 1:1 y anote sus observaciones.

NOTAS

Nota 1: Esta adquiere un color rojo ladrillo.

Si se desea obtener una cantidad mayor de fluoresceína, se puede seguir el procedimiento descrito para la obtención de fenolftaleína, sustituyendo el fenol por resorcinol.

CUESTIONARIO

- 1.- ¿Qué grupo funcional de las ftaleínas es afectado con el cambio de pH?
- 2.- ¿Porqué la fenolftaleína es tan usada como indicador en análisis?
- 3.- ¿Qué estructuras de la fenolftaleína se tienen en un pH alcalino?
- 4.- ¿Cuál es el uso más importante de la fluorescencia, en Geología?
- 5.- ¿Qué es un indicador?
- 6.- ¿Qué eluyentes utilizaría para hacer una cromatografía de la fenolftaleína y por qué?
- 7.- ¿Qué tipo de reacción es la que se lleva a cabo en la síntesis de ftaleínas?

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Brewster R.Q., Vanderwerf C.A Ewen N.E.,
Curso práctico de química orgánica
Ed. Alhambra España (1970).
- 2.- Fieser L. & Fieser M.,

Experiments in Organic Chemistry.
7th edition. E.C. Heath Ed. Boston, U.S.A. (1992).

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

EXPERIMENTO No. 9

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

SINTESIS DE 2,4-DINITROFENIL HIDRAZINA Y 2,4-DINITROFENIL ANILINA

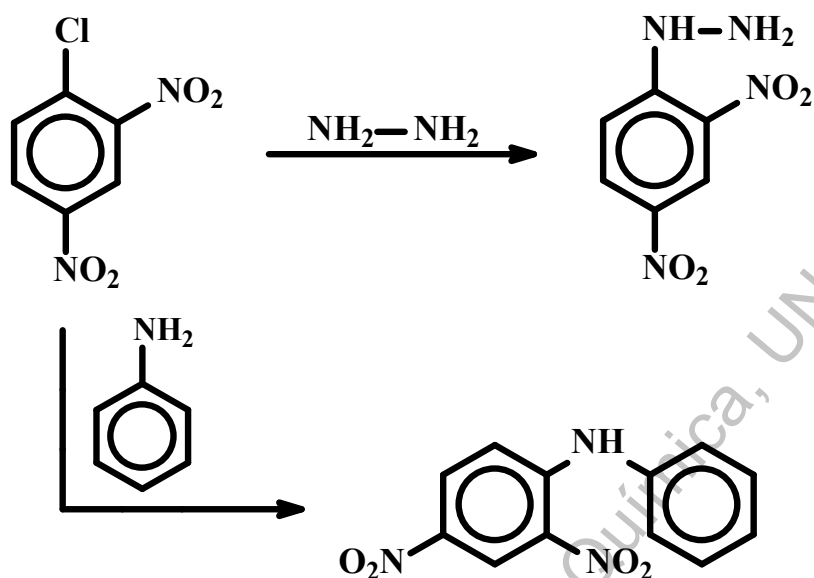
OBJETIVOS

- a) Enseñar al alumno la preparación de: 2,4-dinitro fenil hidrazina y 2,4-dinitrofenil anilina, mediante reacciones sustitución nucleofílica aromática.
- b) Que comprenda la utilidad de estos reactivos para la identificación de compuestos carbonílicos.

ANTECEDENTES

- 1.- Grupos directores orto para en reacciones de sustitución nucleofílica aromática y ejemplos de estructuras resonantes
- 2.- Sustitución Nucleofílica Aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
- 3.- Comparación de estas condiciones con las que se requieren para efectuar una Sustitución Electrofílica Aromática.
- 4.- Utilidad de la Sustitución Nucleofílica Aromática.

REACCIONES



MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Espátula	1
Vaso de pp. de 150 mL	1	Vidrio de reloj	1
Probeta de 25 mL	1	Recipiente para baño maría	1
Buchner c/alargadera	1	Recipiente de peltre	1
Kitasato de 250 mL c/manguera	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
alargadera	1	Termómetro de -19 a 400 °C	1

REACTIVOS

2,4-dinitro clorobenceno	0.5 g	Etanol	10 mL
Hidrato de hidrazina	0.5 mL	Anilina	0.5 mL

PROCEDIMIENTO

SÍNTESIS DE 2,4-DINITROFENIL HIDRAZINA

En un matraz erlenmeyer de 50 mL disuelva 0.5 g de 2,4-dinitroclorobenceno en 3 mL de etanol de 96 %. Con agitación constante agregue gota a gota 0.5 mL de hidrato de hidrazina. Al terminar la adición, deje reposar la mezcla por 15 minutos. Enfríe y filtre al vacío, el precipitado se lava en el mismo embudo con 3 mL de alcohol tibio (40 a 50 °C) y luego con 3 mL de agua caliente, se seca al vacío, se pesa y se calcula el rendimiento. Determine punto de fusión y cromatoplaça.

SÍNTESIS DE 2,4-DINITROFENIL ANILINA

Coloque en un matraz erlenmyer de 50 ml, 10 ml de etanol, 0.5 g de 2,4-dinitroclorobenceno y 0.5 mL de anilina sin dejar de agitar. Caliente la mezcla de reacción en baño maría durante 15 minutos sin llegar a la ebullición y agitando constantemente, enfríe y filtre el sólido formado con ayuda de vacío. Seque el producto, pese y calcule el rendimiento. Determine punto de fusión y tome cromatoplaça para determinar la pureza del producto.

CUESTIONARIO

1. Qué sustituyentes facilitan la sustitución nucleofílica aromática? Explique su respuesta.
2. ¿Cómo se pueden preparar los halogenuros de arilo? Escriba las reacciones.
3. ¿Qué efecto en la reactividad tiene el halógeno en un anillo aromático?
4. ¿Qué diferencia encuentra en el procedimiento para preparar la 2,4-dinitro fenil hidrazina y la 2,4-dinitro fenil anilina? ¿A qué se lo atribuye?
5. Escriba las formas resonantes del 2,4-dinitro clorobenceno e identifique el carbono donde se lleva a cabo la sustitución nucleofílica aromática.

6. Escriba el mecanismo de sustitución nucleofílica aromática entre o-clorobenceno e hidróxido de sodio.

7. ¿Por qué se llama a este tipo de reacciones de sustitución nucleofílica aromática?

8. Escriba la fórmula de tres compuestos que puedan ser susceptibles de sufrir una sustitución nucleofílica aromática, fundamente su elección.

9. ¿Por qué el 2,4 dinitro clorobenceno es irritante a la piel, las mucosas y a los ojos.?

BIBLIOGRAFIA

1) A.I. Vogel,
Elementary Practical Organic Chemistry, Part 1, Small Scale Preparations,
Longman. London, 2nd. Edition, 3rd. Impr. 1970.

2) R.T, Morrison y Boyd ,
Química Orgánica,
Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1992.

3) Gould E.S .
Mecanismos y estructura en Química Orgánica,
Holt, Rinehart and Winston U.S.A. 1959.

EXPERIMENTO No. 10

REACCIONES SOBRE COMPUESTOS POLIFUNCIONALES

REACCIONES A NIVEL MICROESCALA DE LA VAINILLINA

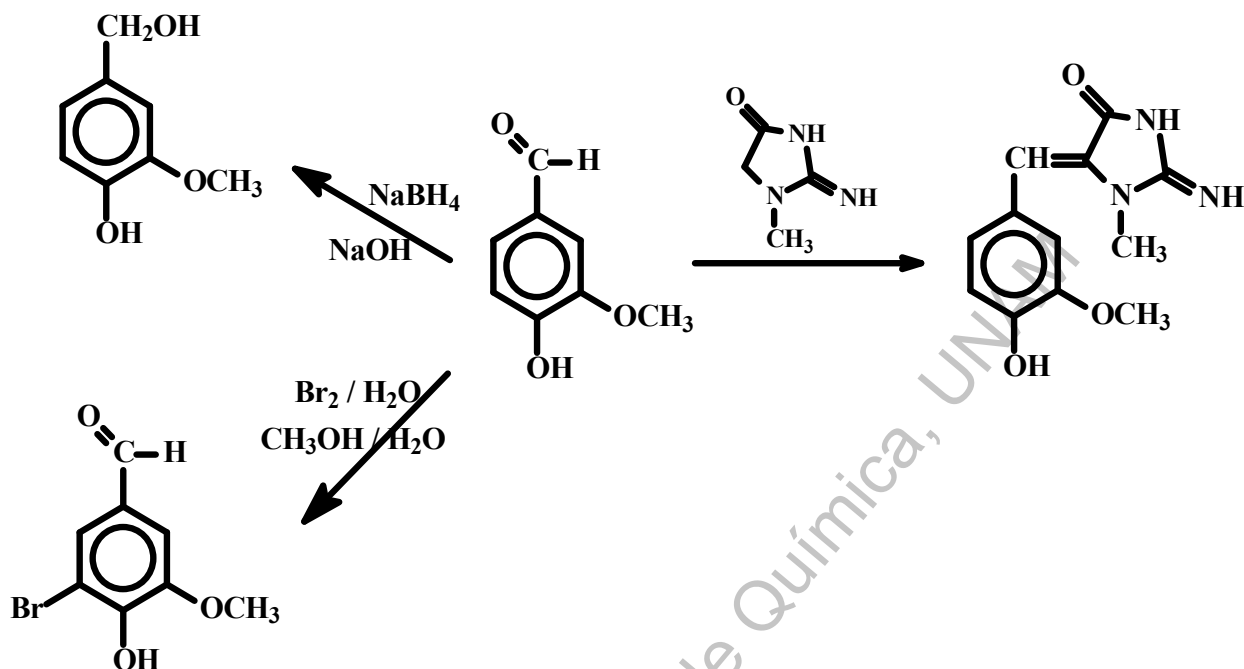
OBJETIVOS

- a) Familiarizar al alumno con técnicas utilizadas en síntesis orgánica a nivel microescala.
- b) Comparar la reactividad que exhiben diferentes grupos funcionales que contienen al oxígeno al estar unidos a un anillo aromático.

ANTECEDENTES

1. Reacciones de sustitución electrofílica en anillos aromáticos di y trisustituidos con grupos activantes y desactivantes.
2. Reacciones de adición nucleofílica al grupo carbonilo.
3. Reacciones de condensación aldólica.
4. Reacciones de esterificación.

REACCIONES



MATERIAL

Agitador de vidrio	2	Barra de agitación magnética	1
Base magnética	1	Buchner con alargadera	2
Espátula	1	Magneto	1
Matraz erlenmeyer de 25 ml	1	Matraz erlenmeyer de 50 ml	2
Mechero Bunsen con manguera	1	Pinzas para tubo de ensayo	1
Pinzas de 3 dedos con nuez	2	Pipetas de 5 ml	6
Pipetas de 1mL	2	Probeta graduada de 25 ml	1
Tubos de ensayo	1	Recipiente para baño maría	1
Vidrio de reloj	1	Vaso de p.p. de 150 ml	1
Recipiente de peltre	1	Pizeta	1
Kitasato con manguera	1	Tapón de corcho	1

REACTIVOS

Creatinina	113mg	Borohidruro de sodio	75mg
Etanol	5 ml	Vainillina	1.2g
KBr	0.5g	Metanol	3 mL
NaOH 1 M	2.5 ml	Br ₂	0.12 mL
HCl 2.5 M	2.5 ml	Tiosulfato de sodio al 10%	5 mL

PROCEDIMIENTO

PREPARACIÓN DE 4-HIDROXIMETIL-2-METOXIFENOL

En un matraz erlenmeyer de 25 ml 380mg (2.5 mmol) de vainillina en 2.5 mL (2.5 mmol) de NaOH 1M. Agregar en 3 porciones 75mg (1.9 mmol) de NaBH₄, mantener con agitación durante 30 minutos (si la mezcla de reacción se calienta, enfriar en baño de hielo). Adicionar HCl 2.5 M hasta pH ácido e inducir la cristalización. Filtrar en embudo Buchner y lavar el producto sólido con 3 porciones de 0.3 mL de agua.

PREPARACIÓN DE 5-BROMO-4-HIDROXI-3-METOXIBENZALDEHÍDO

Disolver en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, 250 mg (1.6 mmol) de vainillina en 3 mL de metanol y 3 mL de agua. En la campana adicionar a temperatura ambiente y con agitación 3 mL de reactivo de bromo-agua. (Nota 1) en porciones de 1 mL cada 10 minutos, se mantendrá agitación magnética vigorosa todo el tiempo, después de la adición del tercer mL debe continuarse la agitación 10 minutos más.

Para aislar el producto adicionar 15 mL de agua, agitar y enfriar en baño de hielo-agua durante 15 minutos. Filtrar al vacío, retirar y guardar las aguas

madres (Nota 2). Lavar el producto con 3 porciones de 1 mL cada una de solución de tiosulfato de sodio al 10 %, posteriormente lavar con otras tres porciones de 1 mL cada una de agua. Dejar secar el producto, determinar rendimiento, punto de fusión y cromatografía en capa fina.

NOTAS

Nota 1. Este reactivo se prepara en la campana disolviendo 8g de KBr en 50 ml de agua. Adicionar 6 g. (2 mL) de bromo.

Nota 2. La vainillina tiene el grupo aldehído fácilmente oxidable, por lo que podría estar presente el producto de oxidación en la aguas madres.

PREPARACIÓN DEL PRODUCTO DE CONDENSACIÓN

Colocar 250 mg (1.6 mmol) de vainillina y 113 mg (1 mmol) de creatinina en un tubo de ensaye y mezcle con el agitador de vidrio. Calentar con el mechero hasta que funda la mezcla, ocurre una reacción vigorosa formándose un producto solido de color rojo-anaranjado.

Enfriar el tubo a temperatura ambiente y adicionar 1ml de etanol. Calentar en baño maría y remover el sólido con una espátula hasta formar una suspensión. Filtrar y lavar el tubo con varias porciones de 0.5 ml de etanol y enseguida con tres porciones de 0.5 ml de agua caliente.

PREPARACIÓN DE 4-ACETOXI-3-METOXIBENZALDEHÍDO

Disolver en un matraz de 50 mL 300 mg(1.9 mmol) de vainillina en 5 mL (12.0 mmol) de NaOH al 10%. Adicionar 6 g de hielo y agragar gota a gota 0.8 mL(8.4 mmol) de anhídrido acético, tapan el matraz con tapón de corcho y

agitar y destapar casualmente durante 15 minutos. Filtrar y lavar con tres porciones de 1 mL de agua. Determinar rendimiento y punto de fusión.

CUESTIONARIO

1. Explique los factores que inducen las diferencias en reactividad entre aldehidos, éteres y fenoles.
2. En la preparación de 4-hidroximetil-3-metoxifenol, ¿porqué se enfría la mezcla de reacción equimolar de vainillina e hidróxido de sodio, antes de agregar el NaBH₄?
3. ¿Qué implica el color rojo en el paso de adición de la solución bromo-agua-bromuro de potasio a la disolución de vainillina?
4. ¿En qué caso se recomienda la técnica de fusión?

BIBLIOGRAFÍA

Fowler, R.G.J.Chem.Ed. 1992, 69, A 43.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Butcher, S.S.
Microscale Organic Laboratory,
Ed. Wiley, New York, 1986.

Deulofeu, V, Guerrero T.J.,
Organic Síntesis Collective, Vol III,
Horning, E.C. ed., Ed. Wiley, New York, 1955.

TALLER DE ESPECTROSCOPIA

RESONANCIA MAGNÉTICA PROTONICA

OBJETIVOS

- a) Que el alumno reciba la una orientación teórica básica sobre la técnica analítica denominada “Resonancia Magnética Protonica”
- b) El alumno use sus conocimientos adquiridos para interpretar espectros de primer orden.

ANTECEDENTES

- 1.- Propiedades magnéticas de los núcleos.
- 2.- Que es un campo magnético.
- 3.- Desplazamiento Químico.
- 4.- Multiplicidad.
- 5.- Constantes de acoplamiento.
- 6.-Intensidad de la señal.
- 7.- Señales intercambiables por D₂O.

MATERIAL

Colección de espectros.

INFORMACIÓN

☛ La Resonancia Magnética Protónica es una espectroscopía de gran utilidad para la caracterización de los compuestos, sus fundamentos se basan en el hecho de que los núcleos de hidrógeno al igual que otros elementos se encuentran girando con un movimiento llamado de Spin I, y a consecuencia de este giro los núcleos poseen momentos magnéticos característicos, comportándose cada núcleo como un imán.

Cuando estos núcleos se colocan en un campo magnético fuerte, los núcleos de Hidrógeno se orientan unos a favor de otros en contra del campo, la diferencia entre estos dos estados energéticos coincide con la radiación electromagnética de la zona de radiofrecuencia, por lo que, si sobre el sistema de núcleos incide este tipo de radiación los núcleos absorberán energía y modificarán su orientación. La medida de esta energía nos da un espectro de RMP.

No todos los núcleos de hidrógeno, colocados en un campo magnético absorben la misma cantidad de energía, depende de su medio ambiente, así, una molécula dará tantos grupos de señales en un espectro de RMP como grupos de protones diferentes tenga dicha molécula.

Cada señal en un espectro de RMP corresponde a la energía de radiofrecuencia absorbida por uno o varios hidrógenos, cuando éstos están sometidos a un campo magnético fuerte. La energía absorbida es la necesaria para modificar su orientación en el campo.

Un grupo de protones equivalentes dan una sola señal. Cuando dos grupos de protones diferentes se encuentran interaccionando entre sí, el número de señales esperadas para un grupo dado es igual al número de hidrógenos vecinos más uno.

La señal de los diferentes grupos de protones aparece a diferentes desplazamientos químicos de acuerdo al medio ambiente electrónico en que se encuentran.

Los protones cuyo spin se invierte con más facilidad, absorben energía a H_0 (representación del campo magnético externo) menor. Se dice que dan absorción a **campo bajo** (hacia la parte izquierda del espectro). Los protones cuyo spin se invierte con más dificultad absorben energía a H_0 mayor, originando señales a **campo alto** (en la parte derecha del espectro). Los protones situados en diferentes ambientes moleculares experimentan inversión de spin a distintos valores de intensidad del campo magnético aplicado, debido a que el campo magnético molecular inducido puede ayudar a oponerse al campo externo. Cuando ambos campos, el aplicado y el inducido, se oponen mutuamente, se hace necesario aplicar mayor H_0 para poner al protón en resonancia. En este caso, se dice que el protón está **protegido** observándose su señal en la zona de campos altos. Cuando los dos campos se suman se necesita aplicar menor H_0 para producir la resonancia del protón; se dice entonces que el protón está **desprotegido**. En consecuencia, la señal correspondiente aparecerá a campo bajo.

Para obtener mediciones cuantitativas en cuanto a protección y desprotección, se requiere un punto de referencia. Se ha escogido como compuesto de referencia al *tetrametil-silicio* (TMS: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), cuyos protones absorben muy a la derecha del espectro, a campo más alto que la mayoría de los protones de las moléculas orgánicas. La diferencia entre la posición de la señal de un protón particular y la señal del TMS, se denomina **desplazamiento químico**. Los desplazamientos químicos se expresan en valores de δ , que significan partes por millón (ppm) de la radiofrecuencia aplicada.

La presencia de un átomo electronegativo produce un descenso de la densidad electrónica alrededor de un protón a causa del **efecto inductivo**. Dicho protón está desprotegido y absorbe a campo bajo. En compuestos aromáticos, olefínicos y aldehídicos un protón unido al carbono sp^2 está desprotegido por los **efectos anisotrópicos** y absorbe a campos aún más bajos.

Los protones situados en idéntico ambiente magnético dentro de una molécula, exhiben el mismo desplazamiento químico en un espectro de RMN. Se dice que se trata de **protones equivalentes magnéticamente**. Protones situados en ambientes magnéticos distintos, tienen desplazamientos químicos distintos y son, por lo tanto, **no equivalentes**.

Cuando se miden las áreas bajo los picos en un espectro RMN, se encuentra que *dichas áreas están en relación al número de protones que dan lugar a cada señal*. En los espectrómetros que están equipados con **integradores**, la integración aparece en forma de trazo escalonado superpuesto al espectro normal. La altura de cada escalón es proporcional al área del pico situada inmediatamente debajo. A partir de las alturas relativas de los escalones de la curva de integración, pueden deducirse las áreas relativas bajo los picos.

El **acoplamiento spin-spin** es ocasionado por la presencia de *protones vecinos (protones en carbonos adyacentes, no equivalentes al protón en cuestión)*, se observa cuando dos grupos de protones no equivalentes producen desdoblamiento mutuo de sus señales. Se puede predecir el número de señales resultantes del acoplamiento spin-spin de un protón determinado (o grupo de protones equivalentes), *sumando 1 al número total (n) de protones vecinos y no equivalentes al protón en cuestión*. Esta es la llamada **regla n+1**.

Los protones con idéntico desplazamiento químico no producen desdoblamiento de sus señales. Solamente los protones vecinos con diferente desplazamiento químico.

Un protón que carezca de protones no equivalentes en su vecindad, origina en el espectro un pico sencillo, llamado **singulete**. Un protón vecino a otro no equivalente a él da origen a una señal desdoblada en dos picos, esto es, un **doblete**. La separación entre los picos de un doblete se llama **constante de acoplamiento J**. Para cualquier par de protones acoplados, el valor de J es idéntico al medirlo en uno u otro doblete. Por convención el valor de J se expresa en Hz. Cuando un protón se encuentra en la vecindad inmediata de otros dos, equivalentes entre sí pero distintos de él mismo, su señal en el espectro es un **triplete (2+1=3)**.

Intercambio químico.

Las moléculas de los alcoholes reaccionan rápidamente entre sí, a temperatura ambiente en presencia de trazas de ácido, intercambiando protones del OH en un proceso llamado **intercambio químico**. Las aminas (RNH₂ y R₂NH) también sufren intercambio químico.

Las moléculas de los alcoholes reaccionan rápidamente entre sí, a temperatura ambiente, en presencia de trazas de ácido, intercambiando

protones de OH en un proceso llamado **intercambio de protones**. Las aminas (RNH_2 y R_2NH) también sufren intercambio químico. Los desplazamientos químicos de los protones de los grupos OH y NH *dependen del disolvente y de la concentración*, debido a los enlaces de hidrógeno. En disolventes que forman puentes de hidrógeno, la señal de protón del grupo OH puede desplazarse a campos más bajos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dyer, Jhon R., Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffe, N.Y., 1965.
- 2.- Organic Spectroscopy an Introduction, Dyke, Floyd, Sainsbury, Treobald. (Longman 2a. ed. 1978).
- 3.- Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, R.M. Sylverstein, G.C. Bassler, T.C.Morril (Ed. Diana 1980).
- 4.- Química Orgánica, Fessenden R.J. Y Fessenden J.S. Grupo Editorial Iberoamericana.

EXPERIMENTO No.11

TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Su profesor le indicará el residuo que será tratado y la técnica que seguirá.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- The Merck Index
Merck & Co. Inc.
New Jersey. USA 1976.
- 2.- Manual de toxicología clínica
Dreisbach R. H., Robertson, W. O.
Ed. Manual Moderno. S.A de C.V.
México 1988.
- 3.- Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratory.
National Academy Press
Washington D.C. USA 1973.
- 4.- Hazardous Waste Management Handbook.
Porteous Andrew
Ed. Butterworth. & Co.
Great Britain . 1985.
- 5.- Identificación sistemática de compuestos orgánicos.
Shriner-Fusoen-Cortin
Ed. Limusa.
México 1982.

- 6.- Hazards in the Chemical Laboratory.
Muir, G.P.
Second edition.
Ed. The Chemical Society.
Great Britain.1977.
- 7.- Pruebas a la gota en análisis orgánicos
Feigl F. Anger V.
Ed. Manual moderno.. S.A.
México 1978.
- 8.- Aldrich Catalog Handbook of fine chemicals
Aldrich Chemical Co.
Wisconsin. USA.

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

EXPERIMENTO No. 12

REACCION DE DIELS- ALDER

SÍNTESIS DEL ANHÍDRIDO 9,10-DIHIDROANTRACEN-9,10-ENDO- α,β -SUCCÍNICO

OBJETIVO

Obtener el anhídrido 9,10-dihidroantracén-9,10- α,β -succínico, empleando la reacción de Diels-Alder que constituye un método con gran aplicación en las síntesis orgánicas.

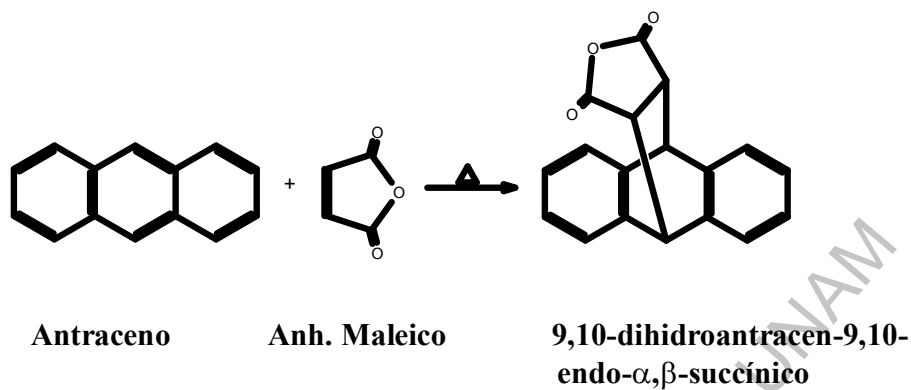
ANTECEDENTES

La reacción de Diels-Alder tiene gran importancia en la síntesis de compuestos orgánicos. Se efectúa entre un dieno y un dienófilo, es una cicloadición 4+2 estereoespecífica.

Los diversos grupos funcionales que pueden estar unidos al dieno y al dienófilo llevan a una diversidad de compuestos químicos una vez que se efectúa la cicloadición.

Dos insecticidas muy empleados en años pasados, el Dieldrín y el Aldrín fueron sintetizados a través de este tipo de reacción.

REACCIÓN



MATERIAL

Matraz bola Q.F. de 125 mL	1	Buchner con alargadera	1
Refrigerante con manguera	1	Espátula	1
Recipiente de peltre	1	Vidrio de reloj	1
Kitasato con manguera	1	Barra magnética	1
Parrilla con calent. y agit.	1	Agitador de vidrio	1
Probeta graduada de 25 mL	1	Pinza de tres dedos con nuez	1
Cám. de elución con portaobj.	1		

REACTIVOS

Antraceno	1 g	Tolueno	15 mL
Anhídrido maleico	0.5 g	Sílice para cromatoplaca	

PROCEDIMIENTO

En un matraz Q.F de 125 mL coloque 15 mL de tolueno y una barra magnética, agregue poco a poco 1 g de antraceno y 0.5 g de anhídrido maleico. Coloque el refrigerante en posición de reflujo e inicie la agitación y el calentamiento. Lleve la mezcla a reflujo y mantenga estas condiciones durante 30 minutos.

Permita que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente, el sólido formado será recuperado por filtración al vacío. Lave tres veces con porciones de 3 mL de hexano cada vez.

Si la humedad relativa es baja, se puede secar a aire, si es alta es conveniente colocar el producto en un desecador que contenga un poco de parafina rayada depositada en una caja de petri. Pese el producto seco y determine rendimiento y punto de fusión. Si se requiere purifique por recristalización de tolueno.

NOTAS DE SEGURIDAD

El anhídrido maleico es un polvo irritante. Evítese el contacto con la piel y la inhalación del polvo. Manéjese con precaución.

El antraceno es cancerígeno. Es recomendable emplear guantes desechables al manejarlo. Limpie su area de trabajo y lave el material que empleó una vez que haya usado el compuesto.

No deseche los residuos, dépositelos en los contenedores especialmente colocados e indicados para ello.

CUESTIONARIO

- 1.- Como verifica la pureza del producto?
- 2.-Además del tolueno, que otro disolvente pudo haber empleado?

3.-Busque las estructuras del dieldrín y el aldrín y proponga el dieno y el dienófilo que se emplean como materias primas en su obtención.

BIBLIOGRAFÍA

Nimitz S. J.

Experiments in Organic Chemistry. From Microscale to Macroscale.
Ed. Prentice Hall, New Jersey

Pavia D., Lampmann G.M., Kris G.S.,
Introduction to Organic Laboratory Techniques,
W.B Saunders Co., Philadelphia USA, 1976.

Fessenden R.J., Fessenden J.S.

Techniques and Experiments for Organic Chemistry,
Ed. Willard Grant Press, Boston 1983.

Q. Orgánica Facultad de Química, UNAM

PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Reactivo de Fehling

Sol. A. Es una solución al 3 % de Sulfato Cúprico.

Sol. B. Es una solución al 15 % de sal de Rochelle (Tartrato de sodio y potasio), en solución acuosa de NaOH al 5 %.

Reactivo de Benedict

Es una solución preparada con: 100 g de Na_2CO_3 , 175 g de Citrato de Sodio, 17.3 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. en un litro de agua destilada.

Reactivo de Yodo-Yoduro

Disuelva 0.15 g de yoduro de potasio en 100 ml de agua destilada y agregue 0.05 g de yodo metálico y disuelva completamente.

Solución saturada de cloruro de sodio (Salmuera)

Disolver 26 g de cloruro de sodio en 100 ml de agua destilada.

Reactivo de Wijs

Pesar aproximadamente 3 g de yodo, colocarlos en un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Agregar 200 ml de ácido acético glacial y calentar en un baño de agua hasta que el yodo se disuelva; filtrar la solución a través de lana de vidrio o papel filtro y guardar en un frasco ambar con tapón esmerilado. Verter 50 ml de la solución anterior en vaso de precipitados y pasar cloro** a través del resto de la solución que está en el frasco, hasta que desaparezca el color púrpura.

Agregar la solución del vaso al frasco hasta que se haya eliminado el cloro libre y haya un ligero exceso de yodo. No debe de quedar exceso de cloro en la solución: Tapar bien el frasco con el tapón esmerilado y dejarlo en un lugar oscuro.

Suspensión de sílica gel para cromatoplasas

Se prepara una suspensión de sílica gel al 35 % con acetato de etilo.