



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**Paquete I de Prácticas, para la Experimentación en
Química Orgánica (Técnicas Básicas)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A N :

**JUDITH GARCIA ARELLANES
EVA HERNANDEZ GODINEZ**

Asesor: M. en C. René Miranda Ruvalcaba

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos.
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Paquete I de Prácticas, para la Experimentación en
Química Orgánica (Técnicas Básicas).

que presenta la pasante: Judith García Arellanes.

con número de cuenta: 8729270-3 para obtener el TITULO de:
Química

Eva Hernández Godínez.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 7 de noviembre de 1994

- PRESIDENTE M. en C. René Miranda Ruvalcaba
- VOCAL M. en C. Guillermo Penieres Carrillo
- SECRETARIO M. en C. Enrique Angeles Anguiano
- PRIMER SUPLENTE O. Victoria Hernández Palacios
- SEGUNDO SUPLENTE O. Ismael Salas Butrón



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos.
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Paquete I de Prácticas, para la Experimentación en
Química Orgánica (Técnicas Básicas).

que presenta la pasante: Eva Hernández Godínez.

con número de cuenta: 9056921-2 para obtener el TITULO de:
Química ; on colaboración con :
Judith García Arellanes.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 7 de noviembre de 1994

PRESIDENTE	<u>M. en C. René Miranda Ruwalcaba</u>
VOCAL	<u>M. en C. Guillermo Penieres Carrillo</u>
SECRETARIO	<u>M. en C. Enrique Angeles Anguiano</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Victoria Hernández Ruiz</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Ismael Silas Butrón</u>

La alegría, la paciencia, el buen consejo, la motivación y todo el amor que me brindaron los seres maravillosos que conozco, son la formulación que descubrí para que esta tesis fuese una realidad; por ello quiero desproteger la patente y dar a conocer al mundo la materia prima y dar muchísimas gracias por este bonito trabajo a :

Dios, por la vida que me permite a mí y a todos de quien me permite rodearme; por dejar llegar el pan espiritual y físico a mi mesa y por la fuerza y la salud que me da.

Mi mamá, por dar la vida por mí, te amo

Mi Papá, por trabajador.

Mi hermano Jamora, por ser un padre para mí.

Mis hermanos físicos y carnales (Margarito, Vicente, Martha e Irma), que Dios los bendiga.

Mi maestro René, por todo muchísimas gracias, lo quiero mucho.

Mis sinodales por sus acertados comentarios en la revisión de esta tesis.

A Eva, por ser una gran amiga.

A Emma, por ser como una hermana para mí.

A Oli, por tu gran paciencia y comprensión.

A Esperanza, por toda tu confianza y sinceridad.

A Angélica, por todo su cariño y ternura.

A Magali, por su ánimo y alegría.

A Carmen y Alicia, por esos buenos rulos de compañerismo

A mis compañeros de generación : Fernando, Elena, Rosario 1 y 2, Lupita, Ab. Evelia, Charly, Bernardo.

A mis Tías Verónica y Mariana.

A mis primas Nancy y Flor.

A mis 4 sobrinitos : Libertad, Josué, Derman Aaron, Alicia Guadalupe.

A Benji y Gabriel, por su apoyo y gran ayuda

A la maestra Beatriz, por su disponibilidad y bonitas fotos.

A las de maestría : Pily (Andrea) Susana (Melba), Dina, Inesita y Araceli.

Al maestro Penieros, Angeles, Ismael, Victoria, Toño, Beronice, Anita, Parferio, etc.

A mis compañeros de laboratorio: Lula, Normita, Luisa, Luis, Sandy, Ray, Lawrence, Yuri, Bernardo, Smelda, Josi Guadalupe 1 y 2, Wisela, Julio Cesar, los Soldier's 3 y 4, Sergio, Beto, Enrique, Nacho, Olga, la Dra. Juanita, Alejandra, Guillermo, Rosalbita, Ozigeno, Roberto, etc.

A mis cuñados : Martha, Macaria, Toño, Urbano.

A todos los que atormenté con mi presencia, sin rencores.

A quienes ha de llegar este paquete de prácticos.

A DIOS

Gracias te doy señor por que aún tenemos vida para salir adelante en todas nuestras metas.

A MIS PADRES :

Quiénes confiaron en mí brindándome todo su apoyo, amor y comprensión para alcanzar mi meta, con muchísimo cariño y respeto.

A MIS HERMANOS :

José Luis, Jorge, Juana, Guadalupe, Lety y Jaime que siempre me ayudaron.

A MI ASESOR RENE MIRANDA :

Por brindarme la oportunidad de conocerlo y colaborar con él, por los días en que nos dio un poco de su tiempo entregando siempre un gran conocimiento.

A JUDITH :

Mil gracias por toda tu paciencia, apoyo, dedicación, entrega y sobre todo de valor por trabajar conmigo, y compartir más que nadie todo éste trabajo.

A EMMA :

Por todos los ratos agradables que pasamos durante la carrera y darme la oportunidad de conocerte como persona para decirte que te estimo muchísimo por ser una gran amiga y por ayudarme muchísimo gracias.

A OLI :

Gracias por todos los momentos agradables que nos diste con tu presencia, por toda tu paciencia y sobre todo por ser una gran amiga.

A MIS AMIGAS :

Quiénes siempre nos dieron ánimo para seguir adelante gracias a Blanca Angélica (la Baby), Emma, Esperanza (Pera), Judith (Judo), Magy (Matajari), Oli y compañeras de Química 17. Alicia, Carmen y Luz.

A ROBERTO :

Gracias por darme la oportunidad de conocerte y disfrutar de tu presencia.

A LA SECCION DE QUIMICA ORGANICA :

Por abrirnos las puertas y formar parte de ella, a todas aquellas personas que la conforman profesores, alumnos y amigos gracias.

**TECNICAS BASICAS
PARA LA
EXPERIMENTACION
EN
QUIMICA ORGANICA**

**Departamento de Química
Sección Química Orgánica
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
Universidad Autónoma de México**

**Trabajo financiado parcialmente por DGAPA-UNAM
mediante el proyecto DO 104593**

INDICE

	<i>EXPERIMENTO</i>
INTRODUCCION	
SOLUBILIDAD	1
RECRISTALIZACION	2
PUNTO DE FUSION	3
SUBLIMACION	4
PUNTO DE EBULLICION	5
DESTILACION	
a) SIMPLE	6a
b) FRACCIONADA	6b
c) PRESION REDUCIDA	6c
d) ARRASTRE DE VAPOR	6d
CROMATOGRAFIA	7
a) CAPA FINA	
b) COLUMNA	
EXTRACCION	8
ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO	9
ANALISIS QUIMICO FUNCIONAL	10
TALLER DE ESPECTROSCOPIA	11
a) INFRARROJO	
b) ESPECTROMETRIA DE MASAS	
c) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	
EJERCICIOS	12

INTRODUCCION.

El presente trabajo de tesis tiene como finalidad actualizar el programa de prácticas para la experimentación en los cursos de laboratorios de Química Orgánica en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, de la Universidad Nacional Autónoma de México. Para ello, se introduce, un formato nuevo mediante un cuaderno guía de trabajo que proporciona a los estudiantes de las carreras de Química, Ingeniería Química y Químico Farmacéutico Biólogo, los conocimientos suficientes de las técnicas básicas de laboratorio.

Este nuevo paquete de prácticas consta de 11 experimentos de Laboratorio de Química Orgánica, así como de un taller de Espectroscopia que familiarizará al alumno, con los fundamentos básicos necesarios para la identificación de compuestos orgánicos mediante los métodos Espectroscópicos más comunes.

El seguimiento de los experimentos se podrá llevar a cabo en 20 sesiones dentro del laboratorio, por ello, se pretende impartirlos en los cursos de Química Orgánica I y II para Químicos e Ingenieros Químicos, así también en Química Orgánica I para Químicos Farmacéuticos Biólogos, en primera instancia para estudiantes de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y en un determinado momento para algunas otras instituciones que consideren pertinente adoptarlo.

La propuesta de este nuevo paquete de prácticas, surge de la necesidad de tener una guía auxiliar que contemple las técnicas de laboratorio, necesarias para el alumnado en los primeros doce meses de su formación profesional en el área Químico-Biológica dentro de la Facultad. Esperamos que este cuaderno agilice la experimentación gracias a el diseño ilustrado y seguimiento por diagramas de flujo, que permitan al alumno implementar las técnicas con más confianza y mejor desarrollo dentro del laboratorio. Por último, se pretende que los asesores que imparten dichos laboratorios se apoyen en este manual de técnicas, para un mejor desempeño de su labor docente.

EXPERIMENTO I

SOLUBILIDAD.

Objetivo.- Formar un criterio del comportamiento de solubilidad de una sustancia orgánica, frente a diversos disolventes, así mismo, examinar diversos grupos funcionales que puedan estar presentes.

Introducción.- La tendencia relativa de un átomo unido covalentemente en una molécula para atraer electrones se expresa con el término **electronegatividad**, mientras más alta sea ésta, el átomo atraerá los electrones del enlace correspondiente con mayor intensidad. Así, el enlace formado por átomos de electronegatividades diferentes se denomina **polar**, al enlace covalente con átomos que tienen una diferencia en la electronegatividad muy pequeña o nula se le define como **no polar**. Algunos valores de electronegatividad relativas de los elementos más comunes en Química Orgánica son:

$$F(4.0) > O(3.5) > Cl, N(3.0) > Br(2.8) > S, C, I(2.5) > H(2.1)$$

Así, el elemento más electronegativo en un enlace covalente adquiere una carga parcial negativa, mientras que al elemento menos electronegativo le corresponde una carga parcial positiva; para expresar estos términos se utiliza la letra griega delta (δ^- y δ^+). De esta manera los enlaces polarizados (momento dipolar parcial) se indican mediante el símbolo \rightarrow para el cual la cabeza de la flecha señala hacia el átomo más electronegativo. En este sentido, el momento dipolar neto o resultante de una molécula es la suma vectorial de todos los momentos de enlace individuales (Figura 1).

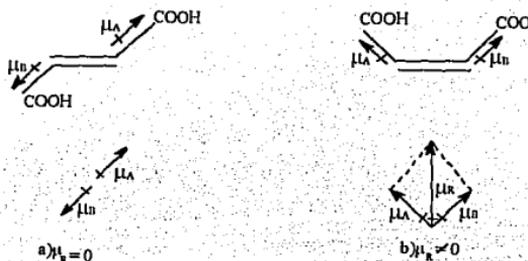


Figura 1.- Momento dipolar resultante del ácido fumárico (a) y del ácido maleico (b); el primero es insoluble en agua dada su nula polaridad; sin embargo, el segundo es muy soluble en ésta.

Como resultado de lo anterior se tiene el fenómeno de la solubilidad entre diferentes especies químicas; es decir, la formación de mezclas homogéneas. Al respecto, los solutos polares no son solubles en disolventes no polares pero sí, en disolventes polares, puesto que en el primer caso la ganancia neta en fuerzas de atracciones del disolvente es menor que la energía necesaria para romper las atracciones intermoleculares existentes en el soluto, lo cual es opuesto al segundo evento.

Consecuentemente, se afirma entonces que solutos no polares o débilmente polares se disuelven en disolventes no polares o apenas polares; análogamente solutos polares se disuelven en disolventes polares, más la solubilidad suele no darse entre especies polares y no polares, **en concreto, semejante disuelve a semejante** (del lat. *similia similibus solventur*). Por lo anterior, cuando ningún disolvente resulta adecuado para obtener una mezcla homogénea con un soluto, es conveniente usar mezclas de ellos, generalmente en pares, con polaridades diferentes.

La solubilidad puede ser de 3 tipos : física, intermedia y de reacción. Los disolventes pertenecientes a los dos primeros tipos, son disolventes inertes; los que pertenecen a la tercera clasificación son conocidos como disolventes reactivos, desprendiéndose de aquí la conveniencia de conocer ciertas reglas de solubilidad con el propósito de limitar a un corto número los posibles grupos funcionales que pueda tener la sustancia en estudio.

Reglas de solubilidad :

1. Para que una sustancia se disuelva en un disolvente inerte, debe tener una estructura (polaridad) semejante a el.
2. La mayoría de las moléculas orgánicas tienen tanto una parte polar como una parte no polar, por lo que a medida que aumenta la parte hidrocarbonada de la molécula, las propiedades de los compuestos se aproximan a las de los hidrocarburos de los cuales se derivan.
3. En una serie homóloga la solubilidad decrece al aumentar el peso molecular.
4. Los disolventes reactivos pueden ser : ácidos para disolver bases, y bases para disolver sustancias con propiedades ácidas. Los ácidos concentrados comúnmente disuelven sustancias de grupos que pueden formar sales de oxonio, sulfonio y amonio, entre otros.
5. Un elevado valor de constante dieléctrica y su capacidad para formar enlaces de hidrógeno, conforman un disolvente malo para sustancias no polares.
6. Asimismo, la prueba de solubilidad resulta un excelente complemento para un análisis elemental orgánico, pues el comportamiento de una sustancia orgánica pura, frente a diversos disolventes, frecuentemente puede señalar la presencia de ciertos grupos funcionales y conducir así, hacia información más específica acerca de ésta, en algunas ocasiones pueden hacerse deducciones acerca del peso molecular, ya que los miembros con menos de 5 átomos de carbono generalmente son solubles en agua, mientras que los homólogos superiores son insolubles.

7. En suma, las pruebas de solubilidad pueden dar a conocer si el compuesto es una base débil (amida), base fuerte (amina), un ácido débil (fenol), un ácido fuerte (ácido carboxílico), o una sustancia neutra (aldehído, cetona, alcohol, éster).

Procedimiento Experimental.

A. Solubilidad en Disolventes Inertes.

1. Colocar aproximadamente 0.2 mL (0.1 g de un sólido) del compuesto en un tubo de ensayo y añadir, en pequeñas porciones, hasta unos 3 mL del disolvente, agitando fuertemente después de cada adición. En cada determinación hay que anotar si se observa desprendimiento de calor, gases, cambios de color, formación de precipitados, etc.

Para el caso de compuestos que no se hayan solubilizado en disolventes orgánicos en frío :

2.- Calentar en baño maría para disolventes flamables y a fuego directo para disolventes no flamables (no se recomienda).

3.- Cuando un compuesto resulta soluble en caliente, la disolución se deja enfriar y posteriormente se observa el resultado.

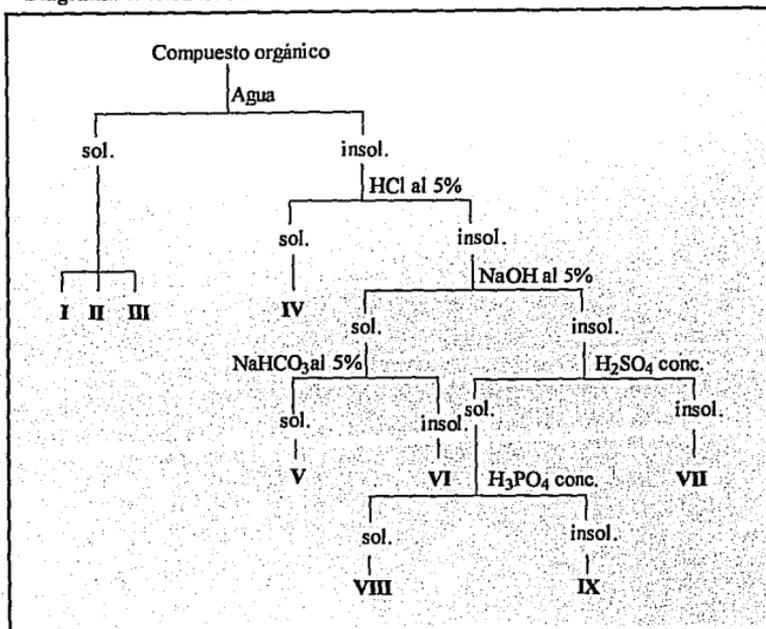
4.- Si el compuesto resulta ser soluble en agua; verificar el pH de la disolución acuosa introduciendo una tira de papel pH al tubo de ensayo en cuestión.

B. Solubilidad en Disolventes Reactivos

5.- Repetir el paso 1 pero utilizando disolventes reactivos que consisten en disoluciones de HCl 5% , NaOH 5% y NaHCO_3 5% ; H_3PO_4 y H_2SO_4 concentrados en caso de que no haya resultado el compuesto soluble en agua. En estos casos, no es necesario calentar.

6.- Finalmente, deben anotarse los resultados en la **Tabla 1** indicando para tal efecto las siguientes notaciones : (+) si hay solubilidad; (-) si no hay solubilidad y (\pm) si la solubilidad es parcial.

Diagrama 1. Resumen de las Pruebas de Solubilidad en Disolventes Reactivos.



I. Tornasol rojo : Ácidos solubles en agua ($pK_a < 8$).

II. Tornasol azul : Bases solubles en agua ($pK_b > 9$).

III. Tornasol inalterable : compuestos neutros solubles en agua, ácidos débiles y bases débiles.

IV. Compuestos básicos como aminas primarias y algunos compuestos anfóteros.

V. Derivados ácidos y algunos fenoles.

VI. Compuestos débilmente ácidos como aminoácidos, sulfonamidas de aminas primarias, nitroderivados primarios y secundarios, oximas, enoles, imidas, fenoles y algunos mercaptanos.

VII. Hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos aromáticos y derivados halogenados.

VIII. Alcoholes, aldehídos, metilcetonas, cetonas alicíclicas y éteres con menos de 9 átomos de carbono.

IX. Aldehídos, cetonas y éteres con más de 9 átomos de carbono, quinonas, hidrocarburos no saturados y éteres.

Tabla 2. Disolventes Orgánicos Comunes.

Nombre	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Constante Dieléctrica (ϵ)	Punto Ebullición (°C)	Notación
Agua	H ₂ O	18.00	70.30	99.60	H ₂ O
Acetonitrilo	CH ₃ CN	41.05	38.80	81.60	MeCN
Metanol	CH ₃ OH	32.04	32.63	69.47	MeOH
Disulfuro de Carbono	CS ₂	76.16	26.41	46.25	CS ₂
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	24.30	78.50	EtOH
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58.08	20.70	56.20	Me ₂ CO
<i>n</i> -Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	60.11	20.10	97.40	<i>n</i> -PrOH
<i>i</i> -Propanol	CH ₂ CH(OH)CH ₃	60.11	18.30	82.40	<i>i</i> -PrOH
<i>n</i> -Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74.12	17.80	117.20	<i>n</i> -BuOH
Piridina	C ₅ H ₅ N	79.10	12.30	115.50	Py
Cloruro de Metileno	CH ₂ Cl ₂	84.93	9.08	40.00	CH ₂ Cl ₂
Acetato de Etilo	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	88.12	6.02	77.06	AcOEt
Eter Etilico	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74.12	4.33	34.51	Et ₂ O
Cloroformo	CHCl ₃	119.38	4.80	61.70	
<i>o</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106.10	2.56	144.40	<i>o</i> -C ₈ H ₁₀
<i>m</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106.10	2.37	139.10	<i>m</i> -C ₈ H ₁₀
Tolueno	C ₇ H ₈	92.15	2.37	110.60	Tolueno
Benceno	C ₆ H ₆	78.12	2.28	80.10	C ₆ H ₆
<i>p</i> -Xileno	C ₈ H ₁₀	106.10	2.27	138.30	<i>p</i> -C ₈ H ₁₀
Tetracloruro de Carbono	CCl ₄	153.82	2.23	76.54	CCl ₄
1,4-Dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	88.12	2.20	101.00	Dioxano
<i>n</i> -Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.18	1.89	68.95	C ₆ H ₁₄
<i>n</i> -Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.15	1.84	36.07	C ₅ H ₁₂

Tabla 1. Pruebas de Solubilidad en Varios Disolventes.

A. Disolventes	Solubilidad en frío	Solubilidad en caliente
<i>n</i> -Hexano		
Cloroforno		
Acetato de Etilo		
Acetona		
Metanol		
Etanol		
Agua		
B. Disolventes Reactivos	Solubilidad en frío	
Acido Clorhídrico 5%		
Hidróxido de Sodio 5%		
Bicarbonato de Sodio 5%		
Acido Fosfórico conc.		
Acido Sulfúrico conc.		

Observaciones.

1. El asesor debe proporcionar algún compuesto problema conocido o desconocido.
2. Los sólidos deberán estar pulverizados finamente para efectuar cada prueba con el fin de aumentar la rapidez de disolución.
3. Los líquidos se manejan más convenientemente mediante una pipeta graduada, la cual permite mediciones exactas de la cantidad añadida.
4. Si la mezcla se agita perfectamente, el tiempo para que se realice la disolución no deberá ser mayor de 1 ó 2 minutos.
5. Cuando se está determinando la solubilidad en un ácido o un álcali, no deberá aplicarse calor, ya que puede efectuarse una hidrólisis.
6. El tornasol es rojo a valores de pH menores de 4.5 y azul para valores mayores de 8.3.

Bibliografía.

- 1.- T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, Macmillan Publishing, New York, 1974.
- 2.- A. I. VOGEL, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, 3er ed., Longman, London, 1956.
- 3.- D. L. PAVIA, G. M LAMPMAN, G. S KRIZ, *Organic Laboratory Techniques*, 2nd ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
- 4.- X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1984.
- 5.- R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2 ed., Alhambra, México D. F., 1970.

6.- R. ADAMS, J. R. JOHNSON, C. F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, Macmillan, Toronto, 1970.

7.- J. R. HOLUM, *Química Orgánica : Curso Breve*, Limusa, México D. F., 1986.

8.- *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*, 71th ed., Chemical Rubber Publishing Co., New York, 1990.

9.- *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*, 30th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1985.

10.- *THE MERCK INDEX*, 11th ed., Merck Co., New York, 1989.

11.- R. L. SHRINER, R. C. FUSON, D. Y. CURTIN, *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, Limusa, México D. F., 1986.

EXPERIMENTO 2

RECRISTALIZACION.

Objetivo.- Experimentar a la cristalización (recristalización) como una técnica de purificación para compuestos orgánicos sólidos; así mismo, elegir previamente el disolvente adecuado para tal efecto, mediante pruebas de solubilidad.

Introducción.- Los sólidos se han purificado por décadas mediante la cristalización, empleándose para tal efecto disolventes adecuados; esta técnica es el procedimiento más utilizado por los químicos para la purificación de sustancias sólidas. La purificación por este método se basa en el hecho de que la mayoría de los sólidos son más solubles en caliente en un disolvente dado e insolubles en frío en éste.

El sólido ha purificarse se disuelve en un disolvente dado, calentando algunas veces hasta su punto de ebullición; esta disolución se filtra para eliminar impurezas insolubles, dejándose posteriormente enfriar para que se produzca la cristalización y, en consecuencia, la purificación de la entidad orgánica. La elección del disolvente apropiado para la cristalización debe presentar ciertos requisitos (Tabla 3).

Por otro lado, durante el proceso de la cristalización existen ciertas condiciones a modificar para el crecimiento de los cristales, tales como : **concentración, tiempo, temperatura y agitación**, entre otros. Asimismo, el disolvente y la rapidez de la cristalización depende de la forma y el tamaño de los cristales; una cristalización rápida favorece la formación de cristales pequeños y, por lo tanto, una lenta origina cristales más grandes, pudiendo también favorecerse la formación de éstos por evaporación lenta del disolvente (concentración).

Tabla 3. Requerimientos Generales para una Buena Cristalización.

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1.- El compuesto (sóluto) debe disolverse rápidamente al calentar la mezcla a lo sumo al punto de ebullición del disolvente.2.- Que el sóluto sea prácticamente insoluble en el disolvente, ya sea a temperatura ambiente o en un baño de hielo.3.- Que el disolvente no reaccione con el sóluto.4.- El disolvente debe ser suficientemente volátil para facilitar su eliminación.5.- A su vez, las impurezas deberán ser mucho más solubles en frío que el sóluto.6.- Tener una baja toxicidad.7.- Ser accesible económicamente. |
|---|

Para obtener sustancias con alto grado de pureza, se recomienda repetir varias veces la cristalización utilizando, de preferencia, diferentes disolventes en cada ocasión.

Procedimiento Experimental.

A. Recristalización en un Disolvente Puro.

1. Ver **Diagrama 2**, para mayor objetividad de los pasos a seguir.
2. **Elección del disolvente adecuado.** Si se utiliza el mismo compuesto del *EXPERIMENTO 1*, emplear el cuadro obtenido para pruebas de solubilidad correspondiente. Si se trabaja con otro compuesto, construir un nuevo cuadro de solubilidad (**Tabla 4**).
3. Pesar 1 g de muestra pulverizada y colocarla en un matraz erlenmeyer; acto seguido, agregar el disolvente ideal, en la menor cantidad posible, éste deberá calentarse previamente. Agitar y calentar en baño maría varias veces para ayudar a la disolución de la muestra.
4. Si se presenta una **disolución parcial** : Adicionar a criterio un exceso del disolvente y calentar a ebullición si es necesario en baño maría. Es importante mantener constante el volumen de la mezcla durante el calentamiento.
5. Si la disolución es colorida, con frecuencia por impurezas orgánicas que pueden existir junto con el producto, es conveniente agregar previamente una mínima cantidad de carbón activado, y calentar durante un período de 1-5 minutos.
6. Filtrar la disolución en caliente por gravedad, de manera que no cristalice soluto en el papel filtro o en el embudo, conservando una temperatura apropiada en el matraz donde se recibe el filtrado para evitar una cristalización previa.
7. Lavar el carbón activado con un poco del disolvente ideal caliente.
8. Dejar enfriar a temperatura ambiente la disolución para conseguir la cristalización con un máximo de cantidad de sustancia deseada; puede enfriarse en un baño de hielo o de agua fría, para acelerar el enfriamiento y proporcionar una temperatura más baja para el final de la cristalización.
9. Si no ocurre la cristalización; ésta debe inducirse por raspado o por sembrado*, si aún no ocurre ésta, en consecuencia concentrar a criterio la disolución, para posteriormente enfriar en un baño de hielo, de ser necesario combinar alguna de las tres formas antes mencionadas.

* Para inducir la cristalización de un compuesto, se puede añadir durante el enfriamiento y de vez en cuando, un pequeño cristal del mismo producto.

10. A continuación, el sólido se debe filtrar al vacío, después lavar los cristales con un poco de disolvente frío. Puede, en ocasiones obtenerse una o más cosechas por concentración de las aguas madres.

11. Finalmente, se ha de secar el producto al aire libre o mediante un desecador que contenga un agente desecante adecuado.

12. Pesarse y calcularse el rendimiento del proceso.

B. Recristalización en Par de Disolventes (Opcional).

Cuando ningún disolvente es adecuado para lograr la cristalización de un compuesto orgánico, es conveniente utilizar mezclas de disolventes, usualmente en pares y con polaridades diferentes para la obtención de sustancias químicamente puras.

1. Ver Diagrama 2.

2. Pesarse y disolverse 1 g de muestra, en la mínima cantidad del disolvente en que ésta es más soluble, para posteriormente seguir el proceso anterior hasta el punto 9.

3. Acto seguido, se debe concentrar el filtrado al que inmediatamente se le añade un segundo disolvente en el que la muestra sea insoluble en caliente.

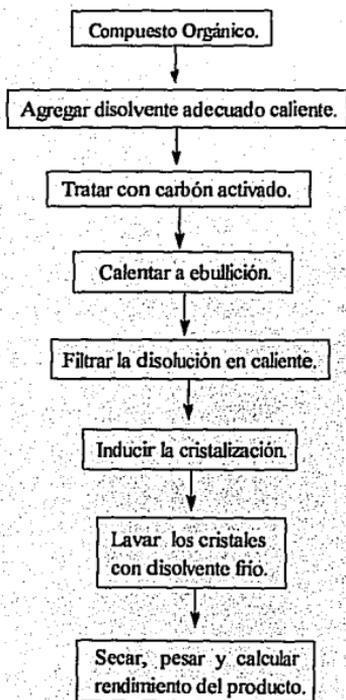
4. Añadirse varias gotas del primer disolvente hasta que desaparezca la turbidez.

5. Para terminar, se ha de dejar enfriar la disolución, para favorecer la cristalización, si ésta no ocurre, se induce por los medios conocidos, y así finalmente filtrarse y secarse los cristales.

Tabla 4. Pruebas de solubilidad en varios disolventes.

Disolvente	en frío	en caliente
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$		
AcOEt		
CHCl_3		
Me_2CO		
H_2O		
EtOH		

Diagrama 2. Secuencia Experimental de una Cristalización.



Observaciones.

1. Se deberá calentar indirectamente los disolventes inflamables, de lo contrario, se corre riesgo de incendio.
2. La adición del carbón activado deberá efectuarse antes de calentar, pues de lo contrario ocasionará una ebullición violenta con peligro de incendio.
3. En caso de que haya cristalizado producto en el papel filtro, adicionar un poco de disolvente ideal caliente.
4. Es conveniente eliminar el exceso de disolvente añadido y concentrar un poco, para favorecer la cristalización.
5. Se recomienda primero inducir la cristalización por enfriamiento lento, para aprovechar al máximo las características del disolvente ideal (no rayar el material de vidrio por raspado indiscriminado o contaminar el producto por sembrado impuro).
6. Conservar el producto purificado para las subsecuentes experimentaciones.

Bibliografía.

- 1.- R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2 ed., Alhambra, México D. F., 1970.
- 2.- X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1984.
- 3.- X. A. DOMINGUEZ, *Química Orgánica Experimental*, Limusa, México D. F., 1990.
- 4.- R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso de Química Orgánica Experimental*, Alhambra, México D. F., 1972.
- 5.- A. I. VOGEL, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, 3th ed., Longman, London, 1956.
- 6.- T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5th ed., Macmillan Publishing, New York, 1974.
- 7.- A. P. B, V. A. V, *Métodos Experimentales de Laboratorio en Química Orgánica*, O E A, Washington, D.C. 1988.
- 8.- D. L. PAVIA, G. M. LAMPAN, G. S. KRIZ, *Organic Laboratory Techniques*, 2th ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.

EXPERIMENTO 3

PUNTO DE FUSION.

Objetivo.- Determinar el punto de fusión de un compuesto orgánico, para que con esta propiedad física se pueda efectuar una identificación tentativa, a su vez establecer un criterio de la pureza del mismo.

Introducción.- El punto de fusión de una sustancia sólida puede ser definido como la temperatura a la cual ésta pasa del estado sólido a la fase líquida; a esta temperatura, las moléculas de un sólido tienen fusión debida a la adquisición de energía cinética suficiente para vencer las fuerzas de enlace del cristal. Usualmente el punto de fusión es la primera propiedad física determinada para una sustancia sólida, dado que además de evidenciar la pureza del compuesto suele ser muy importante para su identificación. Así, el intervalo de un punto de fusión, comprende la temperatura en la que el compuesto comienza a fundir al punto donde es completamente líquido.

Si un compuesto está perfectamente puro, no hay cambio en la temperatura desde el inicio de su fundición hasta que la sustancia esté completamente líquida, algunos compuestos se consideran químicamente puros sobre un intervalo de 0,5 °C o menos. El intervalo de punto de fusión de compuestos de pureza ordinaria es de 1-2 °C, consolidándose entonces éste como un criterio de pureza y una buena constante para la posible identificación de compuestos sólidos desconocidos. Además, éste se altera sensiblemente por la presencia de impurezas, descendiendo en un intervalo de 3-20 °C, según el contenido de ellas.

En el diagrama generalizado de presión de vapor contra temperatura (Figura 2), la línea ABC representa al compuesto puro en su forma sólida; a su vez el equilibrio de las fases líquido-sólido-gas se indica en el punto C y en consecuencia la línea CD muestra el estado líquido. En el caso de presentarse una impureza se manifiesta un nuevo equilibrio, punto B, por lo que el nuevo estado líquido es representado por BE por ende, la impureza disminuye el punto de fusión de un compuesto puro.

Punto de Fusión Mixto. Cuando se sospecha que una sustancia desconocida A es posiblemente un compuesto conocido B, se realiza el método de punto de *fusión mixto*, que consiste en mezclar cantidades iguales de A y B; si A y B son idénticos, la mezcla fundirá a la misma temperatura. Pero si son diferentes, la mezcla fundirá en un amplio intervalo y por debajo del punto de fusión de A-B.

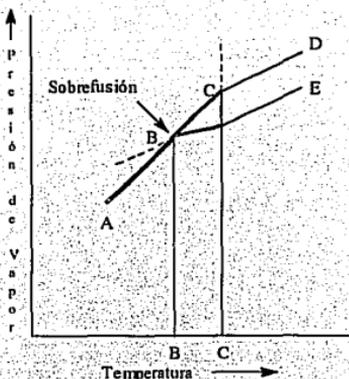


Figura 2. Curva Presión de Vapor vs Temperatura, de una entidad orgánica sólida.

Procedimiento Experimental.

A. Método de Thiele.

1. Montaje del aparato (tubo de Thiele), para la determinación del punto de fusión, ver Figura 3 y Diagrama 3.
2. Cerrar un tubo capilar limpio y seco por un extremo haciéndose girar sobre el borde de una llama pequeña.
3. Pulverizar la muestra sólida seca e introducir una pequeña cantidad en el tubo capilar, para asegurar una determinación exacta, se debe de llenar el tubo capilar con la cantidad suficiente de sólido, aproximadamente a unos 2 mm de altura o a la altura de la longitud del bulbo del termómetro.
4. Para llenar el capilar se invierte y se toma una pequeña cantidad de sólido por el extremo abierto presionando sobre éste. Se le da la vuelta y se baja el sólido al fondo del tubo mediante un golpe suave sobre la mesa, sujetándolo entre los dedos pulgar e índice, o dejando caer el tubo por el interior de una varilla de vidrio hueca de unos 60 cm., puesta verticalmente sobre la mesa. Este proceso se repite las veces que sean necesarias.
5. Sujetar el capilar a la varilla del termómetro con hilo cuidando de que éste quede fuera del nivel de aceite, por atracción capilar o mediante un anillo de goma, este debe quedar por encima de la superficie del líquido del baño, de tal forma que el capilar y el bulbo del termómetro queden a la misma altura.
6. Añadir nujol al Tubo de Thiele hasta el nivel de su brazo superior.

7. Introducir al tubo de Thiele un termómetro, adaptado por medio de un tapón. Hacer un pequeño corte longitudinal al tapón para eliminar la presión y que quede visible la escala termométrica, de tal manera que el bulbo del termómetro (con el capilar) este completamente sumergido en el nujol y bien cerrado

8. Calentar lentamente por el brazo del tubo de Thiele con un mechero Bunsen, de tal forma que la temperatura del baño se eleve.

9. Observar y anotar la temperatura desde el momento en que la muestra reblandece y se separa de las paredes del capilar hasta que ha pasado a un líquido (intervalo de fusión), **Tabla 5.**

10. Repetir el ensayo por lo menos dos veces más utilizando nueva muestra para cada determinación .

B. Método de Fisher-Johns.

1. Ver **Figura 4** y **Diagrama 3**, para la determinación del punto de fusión.

2. Adicionar unos cuantos cristales de la muestra sólida problema, entre dos cubre objetos circulares; estos deberán estar bien secos y limpios.

3. Colocar los cubre objetos en el portamuestra o platina.

4. Encender el Fisher-Johns, de tal forma que aumente la temperatura gradualmente dado que es importante que el calentamiento sea lento. La velocidad de este aumento de temperatura se regula por el reóstato.

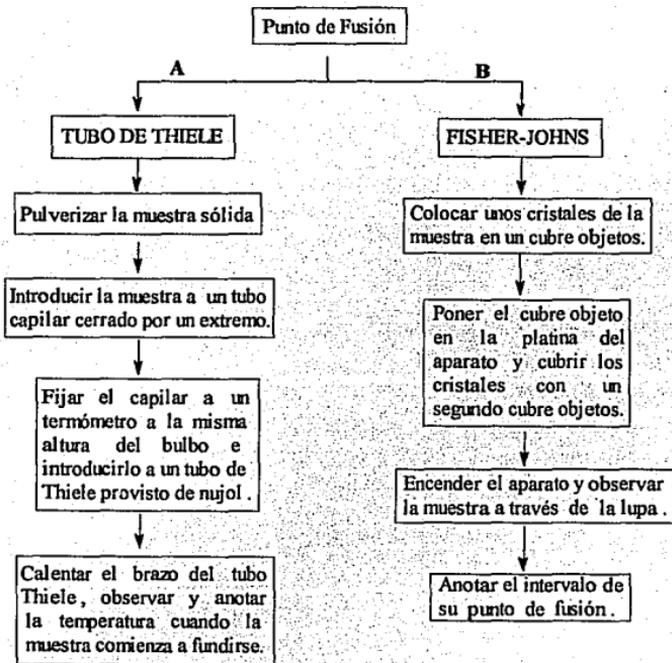
5. Observar la muestra a través de la lupa para detectar la presencia de cambios físicos en el cristal o su descomposición esto es, el intervalo de su punto de fusión.

6. Anotar el intervalo del punto de fusión (**Tabla 5**); es decir, la temperatura donde empieza a fundir la sustancia, así como la temperatura a la cual termina de fundir.

Tabla 5. Anotaciones de los resultados obtenidos del Punto de Fusión en la muestra problema.

Método	Punto de Fusión (°C)	Punto de Fusión Mixto (°C)
Thiele		
Fisher-Johns		

Diagrama 3. Secuencia Experimental para Determinar el Punto de Fusión.



Montaje Experimental
para la determinación
del Punto de Fusión.

Figura 3.
Método de Thiele.

Figura 4.
Aparato de Fisher-Johns.



Acercamiento del montaje del método de Thiele (Figura 3) para la determinación del Punto de Fusión

Observaciones.

1. El tubo de Thiele, deberá estar limpio y seco, es conveniente tener cuidado al sujetarlo procurando no tensionar demasiado o quebrarlo con la pinza, por otro lado también se corre el riesgo de romper el tubo de Thiele si existe agua en él.
2. Cuidar que la temperatura no rebase los 290°C, de lo contrario se corre el riesgo de romper el termómetro.
3. Se pone a criterio del asesor la determinación del punto de fusión mixto, y la realización de una curva de calibración del aparato Fisher-Johns.

Bibliografía.

1. W. M. CUMMING, I. V. HOPPER, T. S. WHEELER, *Systematic Organic Chemistry*, 4th ed., Constable and Company LTD, London, 1950.
2. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso de Química Orgánica Experimental*, Alhambra, México D. F., 1972.
3. L. F. FIESER, *Experimentos Orgánicos*, Reverté, México D.F., 1967.
4. L. F. FIESER, M. FIESER, *Química Orgánica*, Reverté, México D.F., 1981.
5. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 2 ed., Alhambra, México D. F., 1970.
6. D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Organic Laboratory Techniques*, 2th ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.

EXPERIMENTO 4

SUBLIMACION.

Objetivo.- Valorar a la sublimación como un método alternativo para la purificación de ciertos sólidos orgánicos.

Introducción.- La sublimación es uno de los métodos más convenientes para la purificación de pequeñas cantidades de sólidos orgánicos, siempre que estos tengan una presión de vapor relativamente alta. Este fenómeno, consiste en el paso del estado sólido al de vapor y en la condensación de este vapor para obtener el sólido puro. La técnica funciona bien para compuestos no polares que presentan una estructura altamente simétrica, los cuales generalmente son más volátiles que los polares de similar peso molecular. En general, existen dos formas por las que la sublimación de una sustancia térmicamente estable, se puede consumir :

1. Si la sustancia es sólida bajo condiciones ordinarias, ésta puede primero fundirse a una temperatura definida, y por encima del aumento de temperatura, ebullición como un líquido ordinario.
2. Si la sustancia es sólida bajo condiciones ordinarias, ésta puede volatilizarse sin fusión a una temperatura definida por encima de la presión atmosférica.

La facilidad, con la que puede escapar una sustancia del estado sólido, está determinada por la resistencia de sus fuerzas intermoleculares. Las estructuras moleculares simétricas tienen una distribución relativamente uniforme de densidad electrónica y un momento dipolar pequeño; lo anterior, implica una presión de vapor alta debida a fuerzas electrostáticas bajas en el cristal.

En general, la sublimación se puede llevar a cabo a presión atmosférica, pero a veces es conveniente hacerlo a presión reducida y por ende disminuir la temperatura de calentamiento de la mezcla. La sublimación suele ser un método de purificación mucho más rápido que la cristalización, mas no es tan general y en consecuencia es la forma más efectiva de eliminar sustancias no volátiles de compuestos volátiles, particularmente una sal u otro material inorgánico; además, es adecuado en la remoción de bicíclicos altamente volátiles así como de otras moléculas simétricas provenientes de productos de reacción menos volátiles.

Para comprender las condiciones que controlan la sublimación, es necesario estudiar los equilibrios sólido-líquido-vapor. En la **Figura 5**, la curva **TW** es la curva de presión de vapor del líquido que representa las condiciones de equilibrio, temperatura y presión, para un sistema de líquido y vapor; **TS** es la curva de presión de vapor del sólido bajo condiciones en las que el vapor y el sólido están en equilibrio.

Las dos curvas intersectan en **T**: en este punto, conocido como el **punto triple**, **punto eutéctico** o **punto isobéctico** es donde coexisten los estados sólido, líquido y vapor. La curva **TV** representa las temperaturas y presiones a las que el sólido y el líquido pueden estar en equilibrio, es decir, indica la influencia de la presión sobre el punto de fusión. Esta curva satisface las otras curvas al punto triple **T**.

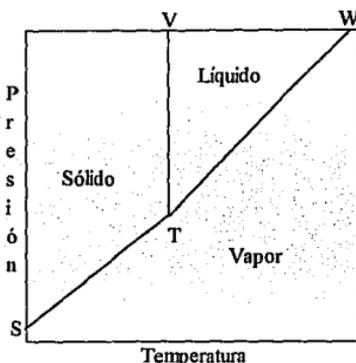


Figura 5. Curvas de los equilibrios Sólido - Líquido - Vapor. Las dos curvas se intersectan en **T**: en este punto coexisten el sólido, líquido y vapor, y se conoce como punto eutéctico.

Procedimiento Experimental

Prueba Preliminar de Sublimación.

1. Colocar en un tubo de ensayo seco *ca* 50 mg de la sustancia y colocarlo en posición horizontal a la llama pequeña de un mechero, calentar la parte donde se encuentra la sustancia. Si subliman sus vapores se condensan en la parte fría del tubo.

A. Sublimación.

1. Ver el montaje experimental en la **Figura 6** y **Diagrama 4**.
2. Colocar en un matraz kitasato seco *ca* 0.5 g de la muestra en estudio.
3. Adaptar al matraz un tapón de hule horadado en el que se insertará un tubo de ensayo lleno casi en su totalidad de hielo a una distancia aproximada de 3 cm por arriba del fondo del matraz kitasato.

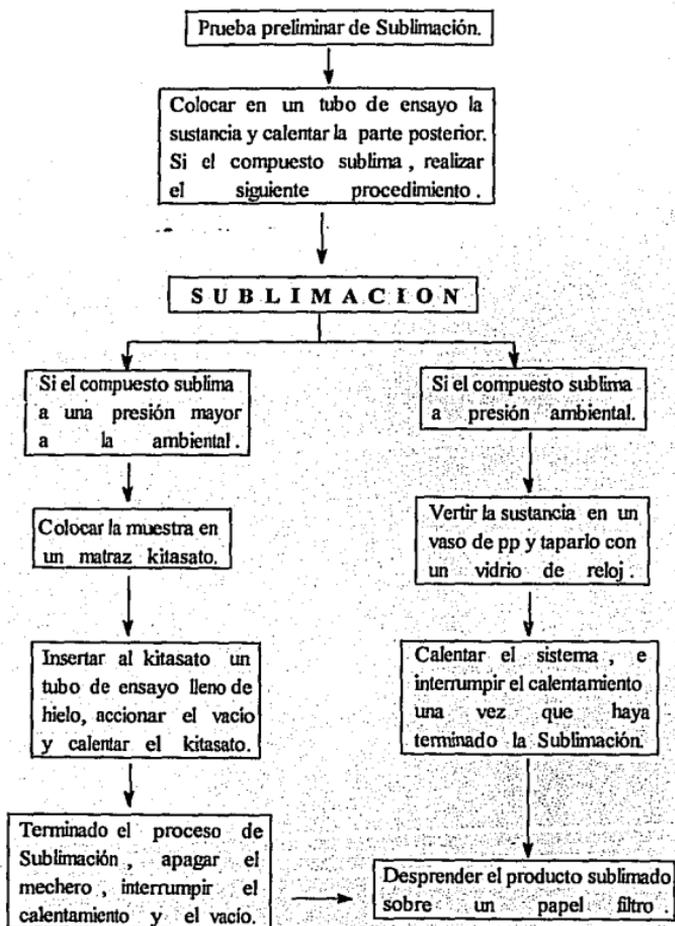
4. Conectar a la rama lateral del kitasato la manguera al vacío.
5. Sujetar por el cuello al matraz kitasato con una pinza de tres dedos y fijarlo a un soporte.
6. Sumergir el kitasato así adaptado a un recipiente que contenga un volumen de nujol que rebasa ligeramente el nivel de la muestra.
7. Accionar el vacío y calentar el baño de nujol hasta una temperatura menor al punto de fusión del compuesto permitiendo el desarrollo completo de la sublimación.
8. Apagar el mechero, quitar el baño de aceite y cerrar la llave de vacío. Desprender el producto adherido al tubo de ensaye mediante una espátula limpia, y colocarlo sobre un papel filtro.

B. Sublimación.

Aplicar el siguiente procedimiento a sustancias cuya presión de vapor alcancen 760 mm Hg antes de llegar a su punto de fusión y en caso de no contar con vacío. Para tomar esta decisión, consultar la Tabla 6 :

1. Colocar la sustancia dentro de un vaso de precipitados, una cápsula pequeña o una caja Peltri secos.
2. Tapar el recipiente anterior con un vidrio de reloj de un tamaño que abarque la boca completa del recipiente (**Figura 7**), con algunos trozos de hielo machacados.
3. Colocar el sistema sobre un tripie provisto de tela de asbesto y proceder por último a su calentamiento, manteniéndolo a una temperatura inferior al punto de fusión de la muestra. Una vez que en el fondo de vidrio de reloj se ha depositado una cantidad apreciable del sólido a sublimado.
4. Verter rápidamente el agua y el hielo al desagile, cuidando de no desprender los cristales.
5. Recolectar los cristales de sublimación adheridos al vidrio de reloj, por desprendimiento con una espátula limpia, y colocarlo sobre un papel filtro.

Diagrama 4. Procedimiento Experimental de Sublimación.



**Montaje Experimental
para la Sublimación.**

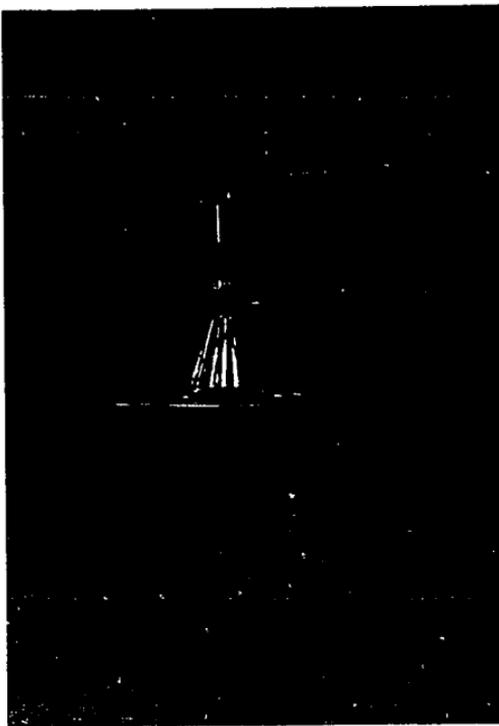


Figura 6. Montaje para compuestos que Subliman a una presión mayor a la ambiental.

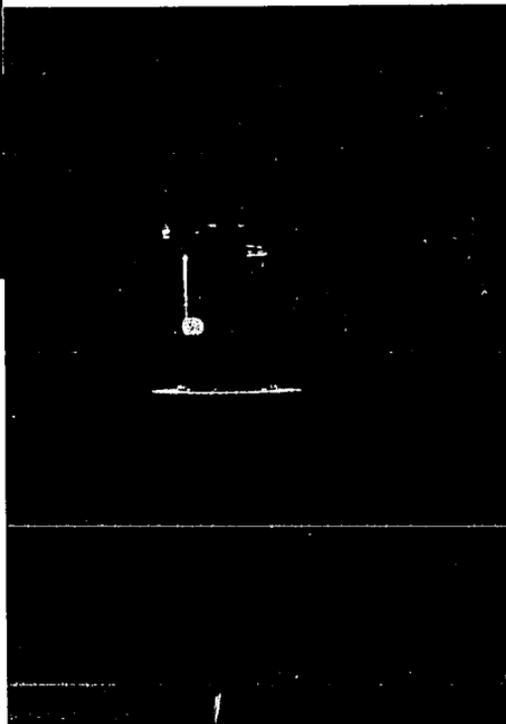


Figura 7. Montaje para compuestos que Subliman a presión ambiental .

Tabla 6. Algunos Compuestos que Normalmente Subliman.

Sustancia	Presión de vapor al punto de fusión (mm Hg)	Punto de Fusión ^a (°C)
<i>p</i> -diclorobenceno	275	-16.6
Naftaleno	7	80
Alcanfor	370	179
Antraceno	41	218
Anhídrido ftálico	9	131
Acido benzoico	6	122
Hexacloroetano	780	186

a) Se recomienda, al emplearse la Sublimación, que la temperatura no rebase la temperatura de fusión

Bibliografía

1. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. MC. EWEN, *Curso de Química Orgánica Experimental*, Alhambra, México D. F., 1972.
2. B. S. FURNISS, A. J. HANNAFORD, V. ROGERS, P. W. G. SMITH, A. R. TATCHELL, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative, Organic Analysis*, 4th ed., Longman Scientific and Technical, London, 1956.
3. D. L. PAVIA, G.M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Organic Laboratory Techniques*, 2nd ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
4. T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, Macmillan Publishing, New York, 1974.

EXPERIMENTO 5

PUNTO DE EBULLICION.

Objetivo.- Reconocer que el punto de ebullición de una sustancia es un criterio de su pureza e identidad, que se define como la temperatura en la que la presión de vapor de la sustancia, se iguala a la presión atmosférica.

Introducción.- Cuando un líquido determinado se introduce en un recipiente cerrado y vacío, se evapora hasta que el vapor alcanza una determinada presión, que depende solamente de la temperatura; esta presión que es la ejercida por el vapor en equilibrio con el líquido, es la presión de vapor del líquido a esa temperatura. Cuando la temperatura aumenta, la presión de vapor de un líquido típico "x" aumenta regularmente, como se muestra en la curva BC Presión de Vapor-Temperatura (Figura 8). A la temperatura T_p , en la que la presión de vapor alcanza el valor de 760 mm de Hg, "x" comienza a ebullición y a T_p se le llama punto de ebullición normal de "x". Cada líquido que no se descomponga antes de alcanzar la presión de vapor a 760 mm tiene un punto de ebullición característico.

En general, el punto de ebullición de una sustancia depende de la masa de sus moléculas y de la intensidad de las fuerzas atractivas entre ellas, es una constante característica que se utiliza para la identificación de líquidos. En una serie homóloga determinada, el punto de ebullición de cada compuesto aumenta regularmente al aumentar el peso molecular.

Por lo regular los líquidos polares tienen tendencia a ebullición a temperaturas más altas que los no polares del mismo peso molecular y los líquidos polares asociados ebullición generalmente a temperaturas considerablemente más elevadas que los compuestos polares no asociados. No obstante, el punto de ebullición debido a su marcada dependencia con la presión y a los errores a que pueden conducir la presencia de impurezas, es menos seguro y útil en caracterizaciones y como criterio de pureza, que el punto de fusión en los sólidos.

Así, como definición, el punto de ebullición normal de un compuesto es la temperatura a la que la presión de vapor de este es igual a 760 mm de Hg, es decir, la presión atmosférica normal.

Por otro lado, la acción de un soluto "y" sobre el punto de ebullición de "x" dependerá, por tanto, de la naturaleza de "y". Si "y" es menos volátil que "x", la presión de vapor total de la disolución es menor a una temperatura determinada que la presión de vapor de "x" puro.

Este caso está representado en la Figura 8 por la curva B'C', en la que los valores de la presión de vapor de una disolución determinados experimentalmente están representados en función de la temperatura. La presión de vapor de la disolución no alcanza el valor de

60 mm de Hg sino hasta una temperatura $T_{p''}$; es decir, la presencia del soluto menos volátil eleva* el punto de ebullición de "x" desde T_p hasta $T_{p''}$.

Por otro lado si, "y" es más volátil que "x" entonces la presión de vapor total de la disolución es mayor que la de "x" puro, como se muestra en la curva B''C''. La presión de vapor de una disolución de este tipo, alcanza el valor de 760 mm de Hg hasta una temperatura $T_{p''}$, por lo que la acción que ejerce el soluto más volátil es la de disminuir el punto de ebullición de "x" desde T_p hasta $T_{p''}$.

En una disolución de dos líquidos ("x", "y"), las moléculas de "x" están diluidas por moléculas de "y" inversamente, las moléculas de "y" están diluidas por moléculas de "x". Por ende, es de esperar que la tensión de vapor debida a "x" será menor que la de "x" puro y se podrá predecir que la presión parcial debida a "x" debe ser proporcional a la concentración molecular de "x".

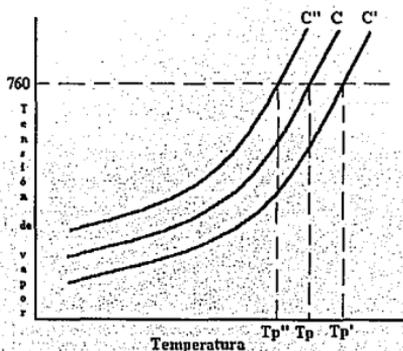


Figura 8. Tensión de vapor vs Temperatura

* Propiedades coligativas de las disoluciones : Incremento del punto de ebullición, presión osmótica, disminución de la presión de vapor y del punto de congelación.

Análogamente, debe esperarse que la presión parcial de "y" será proporcional a la concentración molecular de "y". Esta es la relación que existe en las llamadas disoluciones ideales, lo cual se expresa mediante la ley de Raoult : la presión parcial de un componente en una disolución a una temperatura es igual a la tensión de vapor de la sustancia pura, multiplicada por su fracción molar en la disolución, para una disolución de componentes ("x", "y").

$$P_z = P_z^0 N_z$$

P_z = presión parcial de "z" en la disolución.

P_z^0 = tensión de vapor de "z" puro a la temperatura de la disolución

N_z = fracción molar de "z" en la disolución.

Procedimiento Experimental.

A. Metodo Semimicro de Siwoloboff.

1. Ver el montaje experimental en la Figura 9 y Diagrama 5.
2. Preparar un tubo micro para puntos de ebullición con la ayuda de un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro y 5 cm de largo, y cerrarlo posteriormente, añadir entonces dos gotas del líquido cuyo punto de ebullición se desea determinar.
3. Cerrar un tubo capilar a unos 3 ó 4 mm de uno de sus extremos e introducirlo con el extremo abierto dirigido al fondo del primer tubo.
4. Fijar el tubo conteniendo el capilar a un termómetro, procurando que la columna del vidrio quede pegada al bulbo, entonces introducirlos en un tubo de Thiele o en un baño de los que se emplean para determinar puntos de fusión.
5. Calentar el brazo del tubo de Thiele hasta una temperatura tal, que del capilar pequeño, salga una corriente rápida y continua de burbujas que pase a través del líquido. Retirar la llama y dejar enfriar el baño.
6. Anotar la temperatura que hay en el instante en que dejan de salir burbujas del capilar y justo antes de que el líquido entre a él; esta temperatura es el punto de ebullición de la muestra a la presión ambiente.
7. El punto de ebullición obtenido puede ser referido a condiciones estandar tal como es reportado en la literatura de la siguiente forma :

$$T_c = T_0 + C (760 - P_{mm})$$

T_c = Punto de ebullición corregido.

T_0 = Punto de ebullición observado.

P = Presión atmosférica en milímetros de mercurio.

C = Constante a diferentes temperaturas:

0.037 de 25-20 °C ; 0.043 de 41-75 °C;

0.044 de 76-100 °C ; 0.046 de 101-120 °C;

0.048 de 121-140 °C ; 0.051 de 141-155 °C;

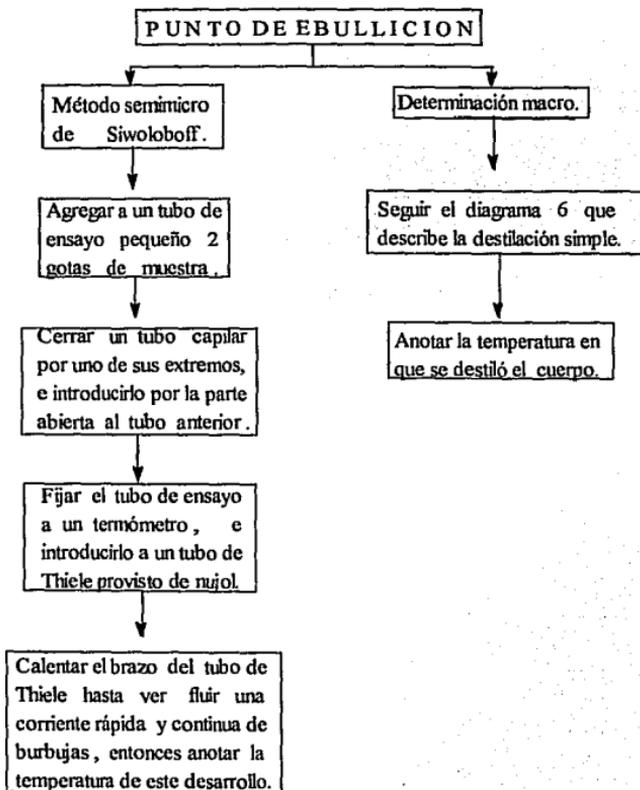
0.055 de 156-220 °C ; 0.057 de 221-300 °C,

0.064 de 310-325 °C

B. Determinación Macro.

1. Ver montaje experimental en la Figura 10 y Diagrama 5.
2. Montar un aparato de destilación simple en pequeña escala.
3. Colocar dentro del matraz un trozo de porcelana porosa y añadir 10 mL del líquido cuyo punto de ebullición se desea determinar y calentarlo hasta ebullición.
4. Canalizar los primeros 2 ó 3 mL del destilado en un recipiente adecuado y recibir los siguientes 5 ó 6 mL en otro recolector. En esta segunda recolección habrá un considerable retardo en la lectura del termómetro cuyo intervalo corresponde a la temperatura del punto de ebullición. Los primeros mililitros del destilado son desechados por su alto contenido en agua e impurezas volátiles y la segunda fracción contendrá la sustancia pura, se procurará entonces, en lo posible, que el líquido destile a una velocidad uniforme.
5. Si el intervalo de punto de ebullición es grande, el líquido deberá volverse a fraccionar en una columna apropiada.

Diagrama 5. Procedimiento Experimental de Punto de Ebullición.





Montaje Experimental
para la determinación
del Punto de Ebullición.

Figura 9.
Método Semimicro
de Sivoloboff.

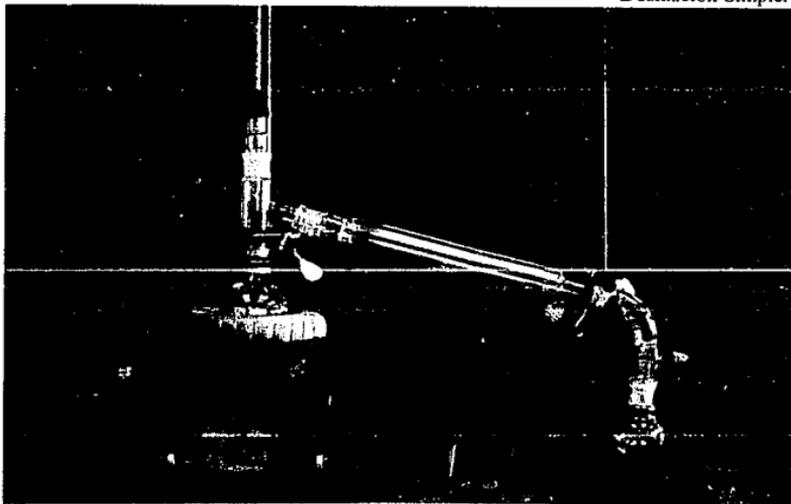


Figura 10.
Destilación Simple.

Bibliografía.

1. L. F. FIESER, K. L. WILLIAMSON, *Organic Experiments*, 3th ed., D. C. Heath and Company, London, 1975.
2. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, Alhambra, México D. F., 1970.
3. T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, MacMillan Co., Inc., New York, 1974.
4. R. L. SHRINER, R. C. FUSON, D. Y. CURTIN, *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, Limusa, México D. F., 1991.
5. R. ADAMS, J. R. JOHNSON, C. F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6th ed., Collier-MacMillan Limited, Toronto, 1970.
6. X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1978.
7. D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIS, *Introduction to Organic Laboratory Techniques, a Contemporary Approach*, W. B. Saunders Company, New York, 1976.
8. D. H. WOLFE, *Química General, Orgánica y Biológica*, McGraw-Hill, México D. F., 1989.

EXPERIMENTO 6a - 6d

DESTILACION.

Introducción.- En las reacciones orgánicas, pocas son las que no involucren subproductos, por lo general, las mezclas de reacción involucran consigo disolventes en exceso que entorpecen las reacciones siguientes dentro de una síntesis, para que dicho exceso e impurezas, como lo son los subproductos, no interfieran en el producto final, es necesario implementar la separación y purificación de éste.

Cuatro son los procedimientos generales de separación utilizados en el laboratorio y en la industria orgánica : Destilación, cromatografía, cristalización y extracción. El proceso utilizado en particular, depende de las características de la sustancia a purificar y de las impurezas a remover. Con el objetivo de seleccionar el proceso apropiado es importante conocer los principios que involucran, así como, el método correcto de manipulación.

En este sentido, el método más comúnmente utilizado para la purificación y/o separación de líquidos, es la destilación. Este proceso consiste en la vaporización del líquido por calentamiento y la condensación del vapor colectado por separado; esto, se logra para los líquidos porque sus moléculas están en constante movimiento y tienden a escapar de la superficie como moléculas gaseosas al exterior.

DESTILACION SIMPLE.

Objetivo.- Purificar un líquido orgánico por destilación simple, utilizando su punto de ebullición como una constante física capaz de identificarlo.

Introducción.- La destilación es un método muy rápido y eficaz, empleado para purificar una mezcla de líquidos o un líquido contaminado con otra sustancia muy poco volátil, cuyos puntos de ebullición difieran en 80 °C o más. El componente de punto de ebullición más bajo, el más volátil destila con mayor rapidez, y la primera fracción del destilado es muy rica en él. El componente de punto de ebullición más alto, el menos volátil, será el componente principal de la última fracción del destilado. Se puede recurrir a diferentes tipos de equipo según el volumen de líquido que se va a purificar; en este sentido, el más comúnmente empleado consiste en un matraz con cabezal (o *T* de *Quickfit*) y refrigerante.

A medida que transcurre la destilación, una parte del vapor se condensa en las paredes del matraz y del termómetro, y la mayoría pasa a través del tubo lateral, hacia el refrigerante, donde se condensa por medio de la corriente ascendente de agua fría que circula por la camisa exterior (Figura 11). La destilación debe hacerse lenta pero continuamente, de forma que el bulbo del termómetro siempre tenga una gota del líquido condensado, lo que indica que el líquido y el vapor están en equilibrio. El condensado se canaliza al recipiente colector por medio de una alargadera curvada. Conviene siempre desechar la primera porción del destilado (cabeza), que suele contener alguna impureza de punto de ebullición menor que el resto del líquido, o en el caso de líquidos orgánicos puede ser una mezcla azeotrópica* con agua, las sustancias no volátiles quedan como residuo (cola).

Casi todos los líquidos tienden a sobrecalentarse (calentarse por arriba de su temperatura de ebullición) y en consecuencia emiten vapores repentina y bruscamente, vertiendo como parte del líquido; cuando esto ocurre, los vapores salen sobre calentados y el punto de ebullición observado puede ser demasiado alto e inexacto. Para evitar todo ello basta añadir dos o tres trozos de plato poroso (piedra volcánica, porcelana dura, perlas de vidrio) al matraz de destilación antes de comenzar la calefacción, proporcionando así, sitios donde se generan núcleos de burbujas que induzcan uniformemente la ebullición. Si la temperatura desciende por debajo del punto de ebullición en cualquier instante, el líquido llena los poros de la sustancia que regula la ebullición y no pierde toda su eficacia.

* Un azeótropo es aquel que se comporta como un compuesto puro con la propiedad de hervir a temperatura constante, por otro lado, la mezcla que tiene una presión de vapor máxima o mínima tiene desviaciones con respecto a la ley de Raoult, y se le denomina azeotrópica (del g riego hervir sin cambio), los líquidos que la conforman tienen cierta composición y destilan a temperatura constante a no ser que cambie su composición.

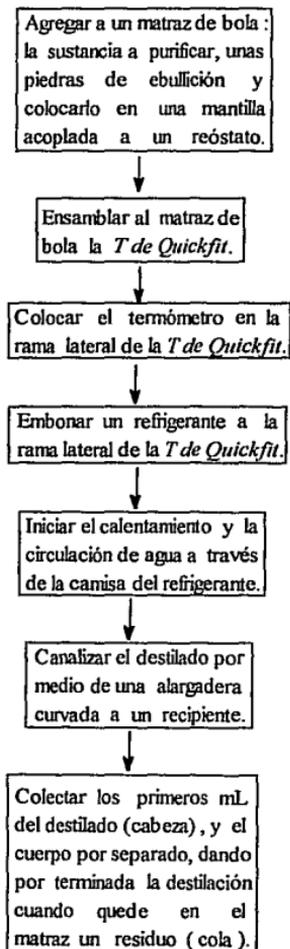
Procedimiento Experimental.

1. Ver el montaje experimental en la **Figura 11 y Diagrama 6.**
2. Agregar a un matraz de bola de 100 mL (seco) 50 mL de la sustancia a purificar, poner tres piedras de ebullición a efecto de controlar la misma, y colocar el matraz en una mantilla de calentamiento acoplada a un réostato.
3. Ensamblar al matraz de bola la *T de Quickfit* asegurando ésta unión con unas pinzas sujetas a un soporte universal.
4. Colocar el adaptador con el termómetro en la rama vertical de la *T de Quickfit* adaptándolo con un tapón de goma horadado que lo aloje, de tal forma que el bulbo de mercurio quede justo por debajo de la rama lateral.
5. Insertar al refrigerante en cada una de sus bocas una manguera, permitiendo que la primera de ellas desemboque al desagüe, y conectando la segunda a la toma de agua. Sujetar firmemente el refrigerante a un soporte universal mediante pinzas de la parte intermedia de éste y embonarlo a la rama lateral de la *T de Quickfit*.
6. Iniciar el calentamiento regulando la temperatura mediante un réostato, permitir la circulación de agua fría a través de la camisa del refrigerante, donde se condensa el vapor por medio de la corriente ascendente.
7. Canalizar el destilado a un recipiente colector por medio de una alargadera curvada colocada al final del refrigerante, provista de un baño de hielo para evitar que se volatilice el destilado.
8. Observar la temperatura cuando inicie la destilación eliminando los 2 ó 3 primeros mL del destilado (**cabeza**), siga la recolección de este (**cuerpo**). Dé por terminada la destilación cuando quede en el matraz un residuo de 3-4 mL (**cola**). Estos volúmenes varían con la cantidad de la mezcla a purificar.

Observaciones.

- 1.- Agregar un poco de vaselina a las puntas esmeriladas de todo el equipo de destilación para lubricarlas y evitar que se peguen al ensamblarlas.

Diagrama 6. Procedimiento Experimental de la Destilación Simple.



DESTILACION FRACCIONADA.

Objetivo.- Conocer que la destilación fraccionada es un proceso de purificación de mezclas cuyos componentes difieran de 30 a 80 °C.

Introducción.- Como norma general, cualquier mezcla de dos componentes cuyos puntos de ebullición difieran en unos 30 a 80 °C*, pueden separarse por medio de la destilación fraccionada. Sin embargo, para casos muy específicos como en las refinerías; para separar mezclas complejas como el petróleo, los puntos de ebullición de algunos compuestos sólo difieren en fracciones de grado.

Este tipo de destilación permite una serie de minúsculas separaciones en una única operación continua. En principio, una columna de fraccionamiento proporciona una gran superficie para que los vapores ascendentes y el condensado descendente intercambien calor, lo cual hace posible que tengan lugar una serie de vaporizaciones y condensaciones a lo largo de la columna, en esta, se realizan una serie de pequeñas destilaciones sencillas lográndose de esta forma pequeños equilibrios líquido-vapor y cada uno de estos corresponde a lo que se denomina plato teórico, de tal forma que a lo largo de la columna de destilación se generan cientos de platos teóricos. Así una columna que puede efectuar una separación equivalente a diez destilaciones sencillas se dice que tiene 10 platos teóricos.

La eficacia de una columna se mide por la longitud equivalente a un plato teórico (**LEPT**), es decir, la longitud de columna necesaria para realizar la separación de un plato teórico. La **LEPT** de una columna determinada, se calcula dividiendo la longitud de la columna por el número de platos teóricos.

Comúnmente, se utiliza una columna de fraccionamiento en la que se efectúa el intercambio de calor entre el líquido y el vapor, de modo que la parte superior de la columna se va enriqueciendo con el compuesto más volátil y la inferior con el menos volátil. Así se logra una muy buena separación según el tipo de columna y el cuidado con que se proceda.

Las columnas pueden ser de distintos tipos y con diferentes " rellenos ". A continuación se mencionan dos factores importantes que es preciso tener en cuenta:

1. El relleno (anillos o hélices de vidrio, alambres, trocitos de arcilla, fragmentos de porcelana o de carburo, cobre esponjoso o con cualquier tipo de sustancia inerte que

*La diferencia de los puntos de ebullición de líquidos que componen una mezcla que puede ser separada por destilación fraccionada es relativa, ya que también se pueden separar algunos compuestos que difieran en fracciones de grado, esto se presenta debido a que el tamaño de la columna utilizada es muy grande, y permite generar los platos teóricos necesarios para el fraccionamiento de la mezcla.

posea una gran superficie) no debe ser muy compacto para que el líquido y el vapor circulen libremente y se evite la acumulación del líquido en la parte inferior de la columna (aneamiento).

2. La columna deberá ser plateada y con camisa de vacío para minimizar las pérdidas externas de calor o bien recubierta con papel de aluminio y cinta o hilo de amianto.

A medida que los vapores calientes suben a través del relleno, se van condensando en todas las zonas de la columna, así, el condensado gotea a través del relleno. Al gotear y descender tiene lugar un intercambio de calor continuo con los vapores calientes, que continúan ascendiendo en toda la superficie del relleno. Si el condensado acepta en algún punto calor de los vapores se reevapora y el vapor formado será más rico en el componente más volátil que el condensado. A la vez, el vapor, al haber perdido calor por cederlo al condensado, se condensa parcialmente, de esta manera, el condensado es más rico en el componente menos volátil. Cuando este proceso se repite varias veces a través de toda el altura de una columna eficaz, acaba por producir vapor puro del componente del menor punto de ebullición, que pasa a través del brazo lateral hacia el refrigerante. El residuo en el matraz de destilación se va enriqueciendo, mientras tanto, en el componente de mayor punto de ebullición de manera continua. En toda la columna existe un gradiente de temperatura, que va desde el punto de ebullición del componente más volátil en su parte superior hasta el punto de ebullición de la mezcla en el matraz en su parte inferior.

El componente de menor punto de ebullición continua pasando a su temperatura de punto de ebullición hasta que se separa completamente de la mezcla. Entonces, la temperatura de los vapores que destilan se eleva hasta el punto de ebullición del componente menos volátil de forma que éste empieza a llegar al refrigerante, así la totalidad del proceso se denomina destilación fraccionada. En ese sentido para este tipo de destilación hay que tomar en cuenta las siguientes precauciones :

1. Evitar el sobre calentamiento. Este se debe a que el líquido no se calienta en forma uniforme y, por lo tanto, se pueden formar zonas de distintas temperaturas con la capa superior más fría que la inferior. En esos casos no se observa destilación, o esta es muy escasa, o pero si se produce algún cambio brusco que contribuya a mezclar el sistema, como un golpe, agregado de piedra porosa o espontáneamente, el líquido entra en ebullición violenta, se moja la columna y habrá proyecciones. Esto se evita colocando piedra porosa nueva cada vez que se inicie la destilación.

2. Destilar despacio, no se debe calentar intensamente con el propósito de destilar todo el líquido con la mayor rapidez posible. Hay que dejar que se logre el equilibrio líquido-vapor para que la destilación sea eficaz. La relación entre el condensado que vuelve a la columna y el que destila recibe el nombre de relación de reflujo. La eficacia del fraccionamiento aumenta al aumentar la relación de reflujo.

Procedimiento Experimental.

1. Ver el montaje experimental en la Figura 12 y Diagrama 7.
2. Agregar a un matraz de bola (seco) la mezcla a purificar* junto con unas piedras de ebullición, y colocarlo en una mantilla de calentamiento acoplada a un reóstato.
3. Ensamblar al matraz de bola una columna empacada con fibra de vidrio, distribuyéndola homogéneamente en ésta, asegurar esta unión con unas pinzas sujetas a un soporte universal.
4. Acoplar a la columna empacada la *T de Quickfit*.
5. Colocar el termómetro en la rama vertical de la *T de Quickfit* adaptándolo con un tapón de goma horadado que lo aloje, de manera que la distancia del bulbo de mercurio quede justo por debajo de la rama lateral.
6. Insertar al refrigerante en cada una de sus bocas una manguera, permitir que la primera de ellas desemboque al desagüe, y conectar la segunda a la toma del agua. Sujetar firmemente el refrigerante a un soporte universal mediante pinzas de la parte intermedia de éste y embornarlo a la rama lateral de la *T de Quickfit*.
7. Iniciar el calentamiento regulando la temperatura con un reóstato, permitiendo la circulación de agua fría a través de la camisa del refrigerante donde se condensa el vapor por medio de la corriente ascendente .
8. Canalizar el destilado a un recipiente colector por medio de una alargadera curvada colocada al final del refrigerante, de preferencia provista de un baño de hielo para evitar que se volatilice el destilado.
9. Observar la temperatura cuando inicie la destilación eliminando los 2 ó 3 mL del destilado (cabeza), siga la recolección de éste (cuerpo). Dé por terminada la destilación cuando quede en el matraz un residuo de 3-4 mL (cola). Estos volúmenes varían con la cantidad de la mezcla a purificar.

* El volumen de los recipientes en que se ha de trabajar está en función de la cantidad del líquido a purificar.

Diagrama 7. Secuencia Experimental de la Destilación Fraccionada

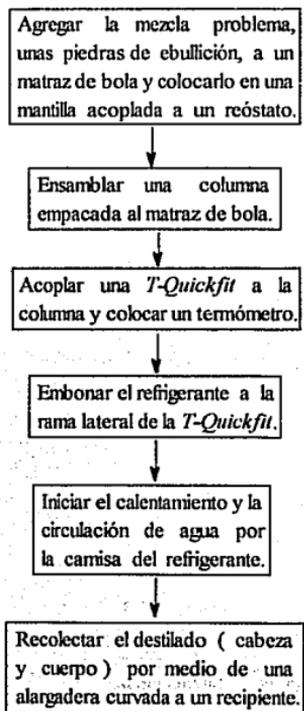


Figura 11. Montaje Experimental para la Destilación Fraccionada.

DESTILACION A PRESION REDUCIDA.

Objetivo.- Emplear la destilación bajo presión reducida como un método para purificar compuestos orgánicos que a presión atmosférica ebulen a temperaturas altas y en consecuencia al llegar a éste punto pueden descomponerse.

Introducción .- Gran número de sustancias orgánicas tienen puntos de ebullición superiores a 150 °C, algunas se descomponen (oxidándose generalmente) por debajo de sus puntos de ebullición normal; otras sustancias tienen puntos de ebullición tales que su destilación no resulta conveniente, e incluso es difícil. Cuando se desea purificar o separar compuestos con las características como las anteriores, es conveniente tener en cuenta que el punto de ebullición de una sustancia depende de la presión atmosférica; así, un líquido comienza a hervir a la temperatura en la que su tensión de vapor se hace igual a la presión exterior, en consecuencia, el punto de ebullición de un líquido disminuye regularmente al disminuir la presión exterior; por ello, con frecuencia tales líquidos (o algunos sólidos) suelen destilar con relativa facilidad a bajas presiones. La destilación de un compuesto a una presión inferior a la atmosférica, recibe el nombre de destilación a presión reducida.

Al realizar destilaciones a presión reducida, frecuentemente se necesita conocer el punto de ebullición de un líquido a una presión no reportada en la bibliografía, si se conocen las temperaturas de ebullición de la sustancia a dos presiones diferentes se puede trazar una curva (P vs $1/T$ donde T = temperatura absoluta; °K) y a continuación ver a que temperatura corresponderá el \log de la presión a que se está trabajando*. Un nomograma aún más exacto es el construido por Lippincott y Lyman, el cual es aplicable a compuestos con puntos de ebullición de -50 a 550 °C, bastando con conocer dos de los tres datos del nomograma, presión del sistema, temperatura de destilación y punto de ebullición en condiciones normales, ya que el tercero se localiza uniendo los dos conocidos por medio de una línea recta.

Así, para conocer rápidamente y de forma aproximada el punto de ebullición de un líquido determinado al disminuir la presión a un cierto valor, por ejemplo a 40 mm de Hg, se puede utilizar un diagrama para calcular empíricamente la temperatura como se representa en la Figura 13. Así por ejemplo, el *n*-butilmalonato de etilo, que hierve a 235 °C a 760 mm de Hg (escala B); para conocer aproximadamente su punto de ebullición a 40 mm de Hg se pondrá sobre el diagrama una regla con la que se unirá el punto 40 mm de Hg de la escala con el 235 °C de la escala B, y el punto en el que la regla corte a la escala A será el punto de ebullición a aproximado del líquido a 40 mm de Hg, en este caso, 132-138 °C aproximadamente.

* C. BORDENCA, *Ind. Eng. Ed.*, 18, 99 (1946).

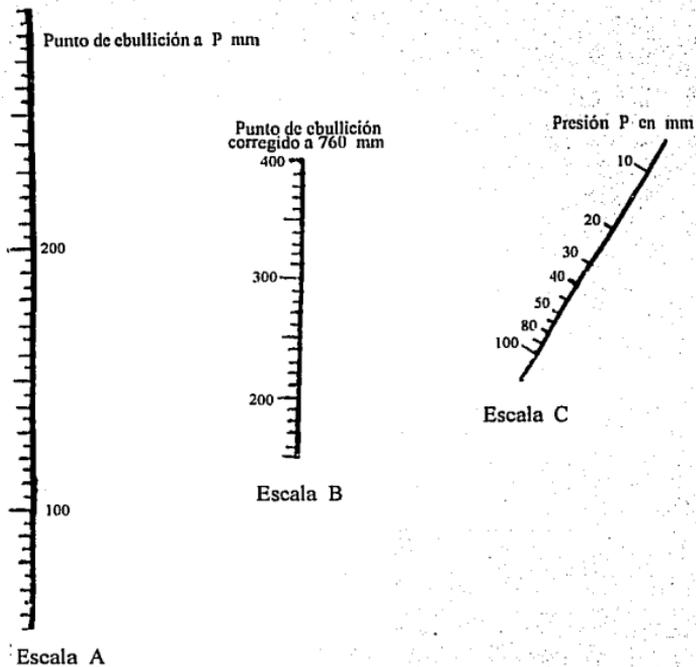


Figura 13. Relación aproximada del punto de ebullición normal de un líquido con sus puntos de ebullición a presión reducida.

Procedimiento Experimental.

1. Ver el montaje experimental en la **Figura 14 y Diagrama 8**.
2. Agregar a un matraz de bola seco (o a un matraz Claisen en caso de contar con el y suprimir el conector del paso 3), la mezcla a purificar y colocarlo sobre una mantilla de calentamiento.
3. Ensamblar al matraz de bola un conector en forma de **Y** (o cabeza *Claisen*), asegurar ambos con unas pinzas sujetas a un soporte universal.
4. Introducir en la rama lateral de la **Y** una *T-Quickfit* y en la rama vertical un tubo de vidrio (que penetre la disolución sin tocar el fondo de la muestra a purificar y que rebasa una distancia de 30 cm por encima de la **Y**), provisto de una pinza Mohr.
5. Colocar el termómetro en la rama vertical de la *T-Quickfit* alojado en un tapón de goma horadado, de tal forma, que la distancia del bulbo de mercurio quede justo por debajo de la rama lateral.
6. Insertar a la rama lateral de la *T-Quickfit* un refrigerante colocando en cada una de sus bocas una manguera, permitiendo que la primera de ellas desemboque al desagüe, y conectar la segunda a la toma de agua. Sujetar firmemente el refrigerante a un soporte universal de la parte intermedia mediante unas pinzas.
7. Acoplar al refrigerante una alargadera curvada con adaptador para vacío del que penda un matraz de bola que embone perfectamente, para evitar así la fuga de destilado o la introducción de aire al sistema.
8. Conectar el adaptador para vacío a un manómetro por medio de una manguera adaptada con un tubo de vidrio de 2 salidas, así mismo, comunicar el manómetro por su segunda salida a una trampa de vacío mediante una manguera. La trampa debe ser provista de un baño de hielo en mezcla con acetona.
9. Adaptar a la trampa de vacío un tubo de vidrio provisto de una pinza Mohr mediante un tubo de dos salidas, proporcionado a la segunda salida del tubo una manguera que conduzca al suministro de vacío.
10. Accionar el vacío y cerrar poco a poco las llaves de Mohr hasta lograr un burbujeo lento y permanente dentro del matraz, asegurando un sistema cerrado y constante en cuanto a presión. La lectura del manómetro debe permanecer constante si se trata de una bomba de vacío; con una bomba de agua la lectura debe ser por debajo de los 30 mm con una variación de 2-3 mm.

11. Iniciar el calentamiento regulando la temperatura con ayuda de un reóstato, permitir la circulación de agua fría a través de la camisa del refrigerante donde se condensa el vapor por medio de la corriente ascendente.

12. Observar la temperatura, presión de destilación y canalizar el destilado.

13. Interrumpir el calentamiento una vez terminada la destilación y dejar enfriar el matraz de bola, después abrir las pinzas de Mohr para igualar la presión del sistema con la atmosférica y hasta entonces desaccionar el vacío.

Otro tipo de destilación a presión reducida consiste en eliminar disolventes de un medio de reacción, lo cual se logra con evaporadores rotatorios cuyo uso se describe enseguida.

1. Ver montaje experimental en la **Figura 15 y Diagrama 9.**

2. Verter la mezcla de reacción a un matraz de bola (apropiado según sea el volumen de la muestra), insertándolo dentro del tornillo de ajuste de la cabeza del rotavapor y atomillarlo al cuerpo.

3. Suministrar vacío al matraz y accionar el rotor tantas revoluciones por minuto como lo permita el volumen de la muestra, simultáneamente, permitir la circulación del agua a través de la camisa del refrigerante para lograr la condensación de los vapores.

4. Proveer a la trampa de vacío un baño de hielo que permita la condensación de una parte del destilado.

5. Iniciar el calentamiento del baño de agua, y entonces sumergir lentamente el matraz de bola a éste.

6. Interrumpir el calentamiento y la rotación una vez eliminado(s) el (los) disolvente(s), asimismo, retirar del baño de agua el matraz de bola dejando que se enfríe y posteriormente desaccionar el vacío y el suministro de agua.

Diagrama 8. Secuencia Experimental de Destilación Reducida.

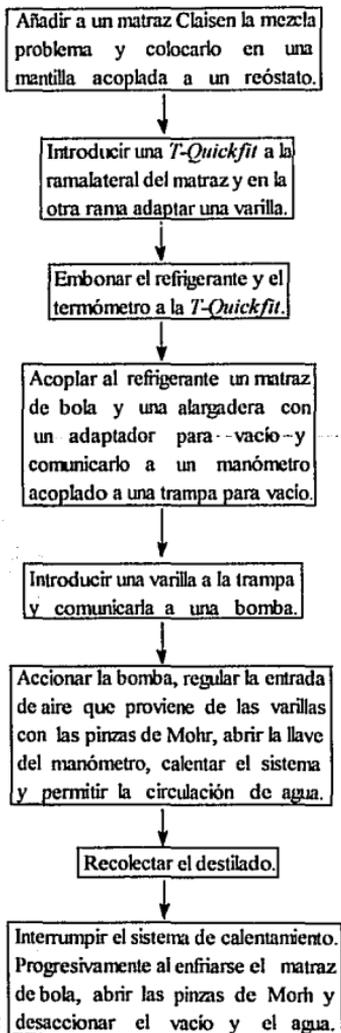
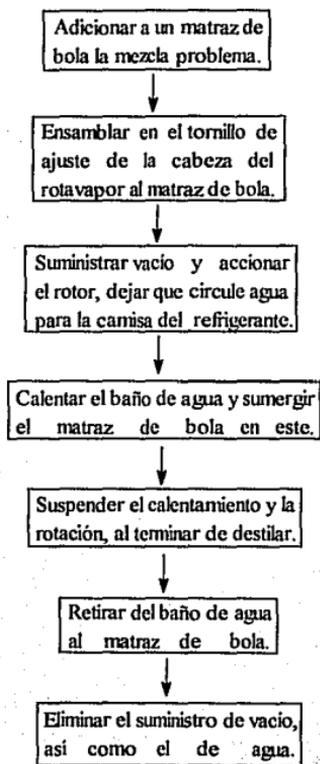


Diagrama 9. Secuencia Experimental del uso del Rotavapor.



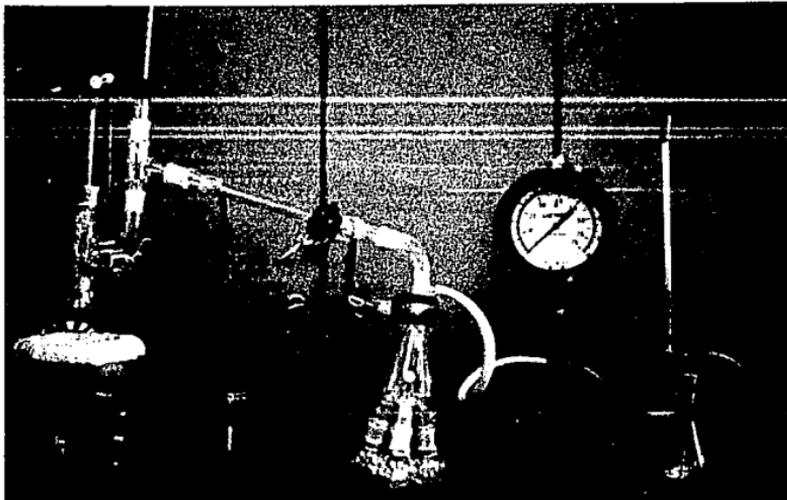


Figura 13.
Destilación Reducida.

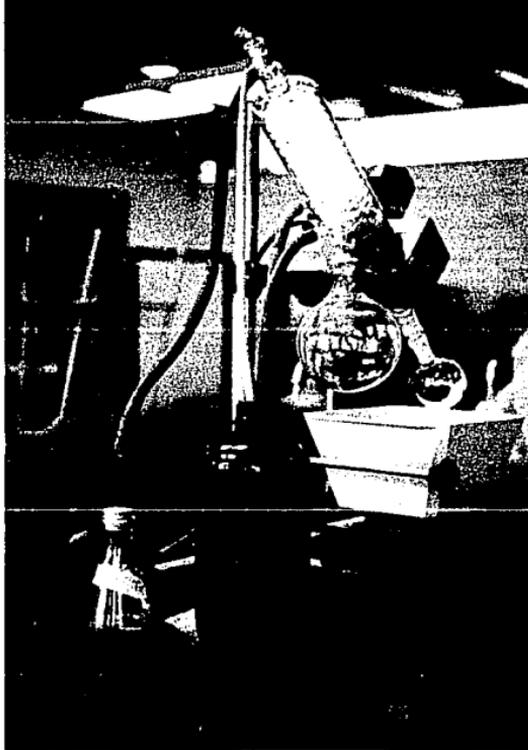


Figura 14.
Rotavapor.

Montaje Experimental
para la Destilación
Reducida.

DESTILACION POR ARRASTRE DE VAPOR.

Objetivo.- Practicar la destilación por arrastre de vapor para aislar y purificar sustancias orgánicas cuya presión de vapor es relativamente alta.

Introducción.- La destilación por arrastre de vapor es una operación, que permite aislar y purificar sustancias orgánicas, ya que en ciertos sistemas la presión de vapor de algunos productos que se esperan separar es relativamente alta. Esta, es útil para separar sustancias volátiles, de otros compuestos indeseables, como resinas y sales inorgánicas entre otros; resultando ampliamente recomendable para aislar aceites esenciales de numerosos vegetales v.g. : menta, eucalipto, alcanfor, tomillo, naranjo, anís, etc.

Puede emplearse esta técnica con líquidos completamente inmiscibles con el agua o miscibles con ella en cantidades muy pequeñas; al respecto, los vapores saturados de estos líquidos inmiscibles deben seguir la Ley de Dalton sobre las presiones parciales de los gases : cuando dos o más gases que no reaccionan entre sí y se mezclan a temperatura constante, cada uno ejercerá la misma presión como si estuviera sólo y la presión total del sistema es igual a la suma de las presiones de cada uno, según la siguiente expresión:

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i$$

Al destilar una mezcla de dos líquidos inmiscibles, su punto de ebullición será la temperatura a la que la suma de las presiones de vapor es igual a la atmosférica. Esta temperatura será inferior al punto de ebullición del componente más volátil. Si uno de los líquidos es agua (destilación por arrastre con vapor de agua) y si se trabaja a la presión atmosférica, se podrá separar un componente de mayor punto de ebullición que el agua a una temperatura inferior a 100 °C; lo anterior es muy importante para algunas sustancias de alto punto de ebullición que se descomponen al calentarlas a su temperatura de ebullición o cerca de ella, especialmente si están impuras, pero pueden ser liberadas de las sustancias que las contaminan, por este método, a una temperatura más baja que a las que son estables.

Quando se destila una mezcla de líquidos inmiscibles, el punto de ebullición de ésta permanece constante hasta que uno de los componentes ha desaparecido completamente (ya que la presión de vapor total es independiente de las cantidades relativas de los dos líquidos). La proporción de los componentes del vapor que destila, depende de la presión de vapor de cada uno de ellos. El método ofrece una gran ventaja de selectividad, dado que algunas sustancias insolubles en agua son arrastrables con vapor y otras no, además algunas pueden ser arrastradas lentamente permitiéndose así, realizar buenas separaciones.

Procedimiento Experimental.

1. Ver el montaje experimental en la **Figura 16 y Diagrama 10**.
2. **Generador de vapor.** Agregar a un matraz de bola agua suficiente para llenar la mitad de su volumen junto con unas piedras de ebullición, colocarlo en una mantilla de calentamiento conectado a un reóstato.
3. Colocar en la boca del matraz de bola un tubo de vidrio de 50 a 75 cm de longitud (tubo de seguridad), adaptándolo con un tapón latex bihoradado que la aloje, e introducirlo bajo la superficie del agua.
4. **Destilador.** Acondicionar un segundo matraz de bola de dos bocas (destilador) con 50 a 60 g de sustancia vegetal problema molida y húmeda (Tabla 7, 8), asentarlos en una mantilla de calentamiento y acoplarle una *T de Quickfit*.
5. Comunicar ambos matraces mediante un tubo de vidrio doblado, que se desprenda del matraz generador sin permitir su contacto con el agua, y que desemboque en el matraz destilador sumergir, en la sustancia sin que toque el fondo; sujetar el tubo mediante un tapón látex insertado en la rama vertical de la *T de Quickfit*.
6. Ensamblar al refrigerante en cada una de sus boquillas una manguera, permitiendo que la primera de ellas desemboque al desagüe, conectando la segunda a la toma de agua. Sujetar firmemente el refrigerante por su parte intermedia a un soporte universal mediante pinzas y embornarlo al otro extremo de la *T de Quickfit*.
7. Iniciar el calentamiento del primer matraz que contiene agua regulando la temperatura con ayuda de un reóstato. Cuando empiece a pasar vapor del primer matraz al segundo, se calienta un poco este último para evitar la condensación del agua, iniciando también la circulación de agua fría a través de la camisa del refrigerante donde debe condensar el vapor por medio de la corriente ascendente.
8. Canalizar por medio de una alargadera curvada colocada al final del refrigerante el destilado a un recipiente colector provisto de un baño de hielo para evitar que se volatilice el destilado.
9. Suspender el calentamiento hasta que se haya recolectado ca 125-150 mL del destilado.
- 10a. Realizar una extracción en caso de que el producto sea un aceite, adicionando unos 10 mL de acetato de etilo al recolectado y transferir la mezcla a un embudo de separación, agitar el embudo y permitir que se formen dos fases, separar la fase orgánica en un vaso de precipitados, en la cual se extrajo al aceite esencial. Añadir una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro a la fase orgánica para eliminar la mayor cantidad de agua posible y

recolectar por filtración el aceite esencial disuelto en el acetato de etilo. Finalmente, evaporar el disolvente y analizar el residuo*.

10b. Por otro lado si el compuesto por separar es un sólido, se separará del recolectado realizando una filtración, de esta forma se obtienen los cristales del compuesto.

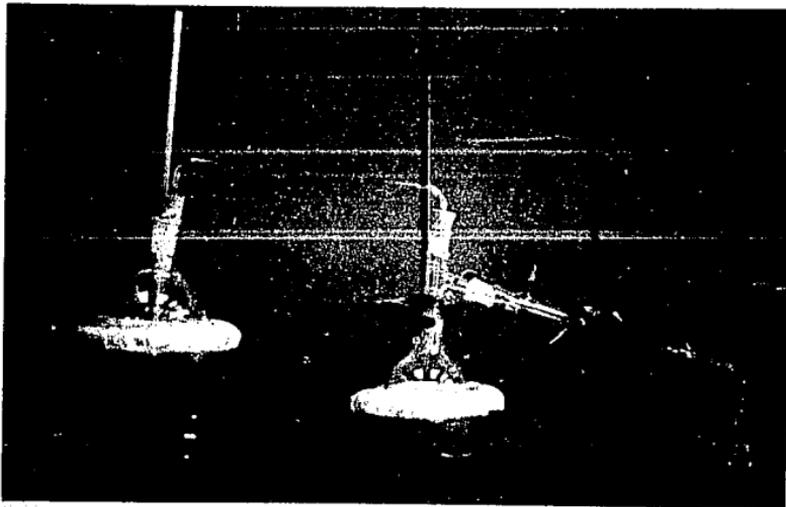


Figura 15. Montaje Experimental para la Destilación por Arrastre de Vapor.

* A criterio del asesor del curso, el producto obtenido puede ser empleado en algunas de las prácticas posteriores.

Tabla 7. Algunos especímenes vegetales sugeridos para trabajar la Destilación por Arrastre de Vapor.

Especímenes Vegetales	Compuesto Orgánico
Cáscara de limón (<i>Citrus aurantifolia</i>)	Limoneno.
Hoja de Limón (<i>Citrus aurantifolium</i>)	α , β -Citral
Cáscara de naranja dulce (<i>Cinnamomum verum</i>)	Limoneno, Decanal, Hexanal, Octanal
Canela (<i>Calandera anomala</i>)	Cinamaldehído
Clavo (<i>Caryophyllus aromaticus</i>)	Eugenol
Menta (<i>Mentha piperita</i>)	Mentol, Mentona, Acetato de mentilo
Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)	Eucaliptol
Árbol de alcanfor (<i>Cinnamomum camphora</i>)	1,7,7-Trimetilbicyclo [2.2.0] heptan-2-ona (alcanfor)
Tomillo (<i>Thymus vulgaris</i>)	Quimiotipos del Timol
Anís (<i>Pimpinella anisum</i>)	(E)- <i>p</i> -propenilanisol (o <i>trans</i> anetol)
Hoja de Laurel (<i>Laurus nobilis</i>)	Cineol, Linalol, Eugenol, Terpineol
Alcaravea (<i>Carum carvi</i>)	Limoneno, Carvona, Carvomentol
Cáscara de Bergamoto (<i>Citrus aurantium</i>)	Limoneno, Linalol, Furocumarinas
Tuya (<i>Tanacetum vulgare</i>)	α -Tuyano, Tuyona, Sabineno Fenchona, Pinocanfona
Geranio (<i>Geranium robertianum</i>)	Geraniol, Citronelol
Mejorana (<i>Origanum majorana</i>)	α -Terpineol, Geraniol, 4-Terpinelol
Pino (<i>Pinus Ayacahuite</i>)	α -Pineno, Turpentina
Verbena (<i>Verbena officinalis</i>)	Verbenona

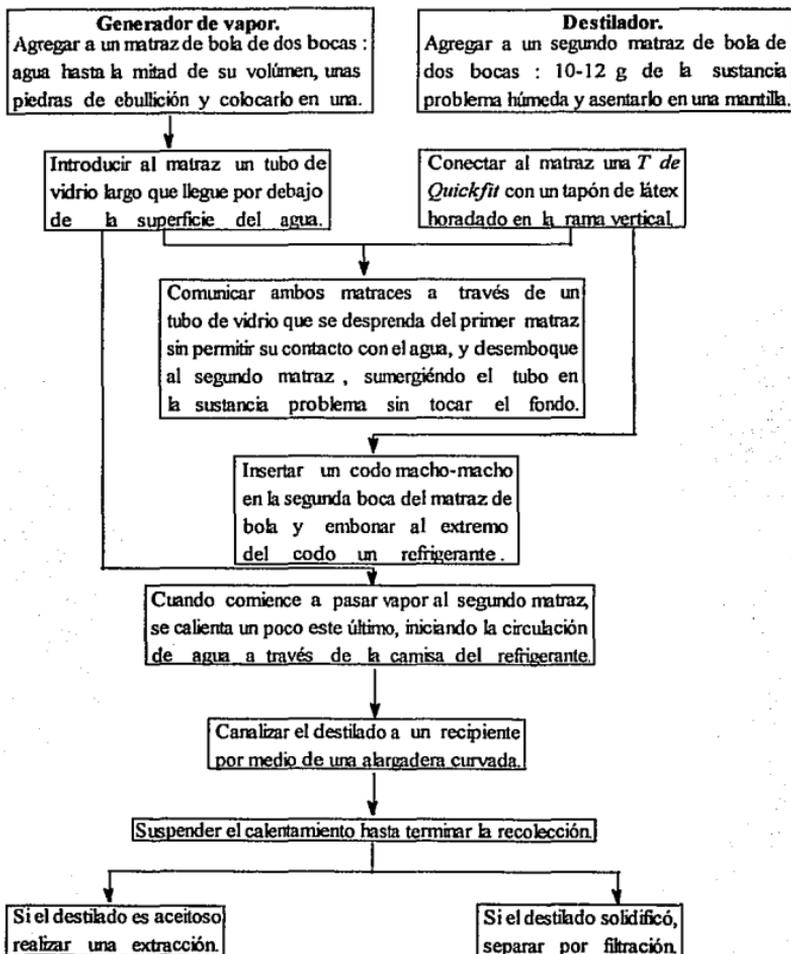
Tabla 8. Algunos Compuestos Orgánicos sugeridos para la Destilación por Arrastre de Vapor.

Compuesto Problema	Punto de Fusión (°C, 760 mm de Hg)	Punto de ebullición (°C, 760 mm de Hg)
Hexacloroetano		186.8
Alcanfor	179.75	204.0
Antraceno	218.0	342.0
Anhídrido Ftálico	130.8	295.0
Naftaleno	80.2	217.9
Acido Benzoico	122.4	249.2
p-diclorobenceno	53.5	174.12
Acido fenoxicético	98.0	285.0
Cloretona	-44.8	204.0

Observaciones.

1. La eficacia del método de purificación por arrastre de vapor depende de la temperatura de este, pudiéndose emplear vapor sobre calentado o calentar directamente el recipiente donde se va efectuar el arrastre; esto último no es muy recomendable dado que puede existir un sobre calentamiento que puede provocar la descomposición de algunos componentes.
2. La conexión entre el tubo de entrada de vapor y el generador de vapor deberá ser lo más corta posible para evitar que el vapor se enfríe.
3. Antes de finalizar el arrastre deberá interrumpirse la conexión entre el tubo de entrada de vapor y el generador de vapor y, enseguida detener el calentamiento; de lo contrario al enfriarse, parte de la disolución podría reabsorberse a través del tubo.

Diagrama 10. Procedimiento Experimental de Destilación por Arrastre de Vapor.



Bibliografía.

1. R. ADAMS, J. R. JOHNSON, C. F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6th ed., Couller-Mac Millan Limited, New York, 1970.
2. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN. *Curso de Química Orgánica Experimental*, Limusa, Madrid, 1984.
3. X. A. DOMINGUEZ S. *Experimentos de Química Orgánica Experimental*, Limusa, México D. F., 1992.
4. C. D. HOLLAND, *Fundamentos de Destilación de Mezclas Multicomponentes*, Limusa, México D. F., 1988.
5. L. F. FIESER, *Experimentos Orgánicos*, Reverté, México D. F., 1967.
6. C. A. MACKENZIE, *Experimental Organic Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, New York, 1971.
7. R. M. ROBERTS, J. C. GILBERT, L. B. RODEWALD, A. S. WINGROVE, *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1969.
8. X. A. DOMINGUEZ, *Química Orgánica Experimental*, Limusa, México D. F., 1992.
9. D. L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Introduction to Organic Laboratory Techniques : A Contemporary Approach*, 2nd ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
10. T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5th ed., Macmillan Publishing Co, New York, 1974.
11. C. BORDENCA, *Ind. Eng. Ed.*, **18**, 99 (1946).
12. S. B. LIPPINCOTT, M. M. LYMAN, *Ing. Eng. Chem.*, **38**, 320 (1946).
13. D. R. STULL, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947).
14. M. MARTINEZ, *Las Plantas Medicinales de México*, 5 ed., Ediciones Andrés Botas, México D. F., 1969.
15. J. BRUNETON, *Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia*, Acribia, Madrid, 1991.
16. M. MARTINEZ, *Catalogo de Nombres Vulgares y Científicos de Plantas Mexicanas*, 2 ed., Fondo de Cultura Económica, México D. F., 1987.

CROMATOGRAFIA.

Objetivo- Emplear a la cromatografía como una técnica que permite separar los compuestos presentes en una mezcla; así mismo, utilizarla para la purificación y posible identificación de los mismos.

Introducción.- Los métodos cromatográficos se utilizan con frecuencia en el laboratorio de química orgánica, con el propósito de separar mezclas de compuestos sintéticos o naturales; asimismo para la purificación de diversas especies orgánicas, ya que de esta manera se fraccionan los componentes de una mezcla. También se puede lograr la identificación tentativa de compuestos mediante la comparación de estos con otros que se creen idénticos.

El término Cromatografía (del griego *chroma* = color y *graphos* = escritura) aunque implica color, ha sido utilizado indistintamente para procesos en donde se emplean materias coloridas e incoloras. En general, el método presenta una fase estacionaria, comúnmente sólida, la cual absorbe o adsorbe la mezcla por separar y una fase móvil (líquido o gas) que pasa sobre la fase estacionaria y compete con ella por los constituyentes de la mezcla, presentando éstos una migración selectiva a través del sistema de dos fases.

Así, la razón particular de esta distribución es la base del sistema cromatográfico; por otra parte, la técnica señala la manera en que se desplaza la muestra a través de la fase estacionaria y también la fuerza con que el disolvente se adsorbe en dicha fase. En la Tabla 9 se esquematizan los Métodos Cromatográficos más comunes.

Cromatografía de Reparto. Involucra una fase móvil, que puede ser un líquido; en este caso se trata de Cromatografía Líquido-Líquido (CLL), o un gas, en cuyo caso es Cromatografía Gas-Líquido (CGL). La CLL se lleva acabo en celulosa y gel de sílice húmeda. En ella, el agua presente actúa como soporte de la fase estacionaria, por lo que se emplea para separar sustancias hidrosolubles. La separación se efectúa al repartirse la sustancia entre la humedad del soporte y el eluyente que fluye sobre ella. A su vez, la CGL involucra una fase estacionaria la cual presenta una estructura análoga a la de las sustancias que componen la mezcla. Para ello se crea una película muy fina que hace la función de fase estacionaria, la cual debe poseer baja volatilidad sobre el soporte sólido, aumentando así la superficie interfásica entre el gas y el líquido, tanto como sea posible.

Cromatografía de Intercambio Iónico. Involucra grupos funcionales comunes de los intercambiadores iónicos, así, grupos catiónicos (como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{NR}_3^+$) o grupos aniónicos (como $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) se unen covalentemente a la fase estacionaria sólida, por lo común una resina constituida por grupos reactivos asociados a

iones lábiles capaces de intercambiarse con otros iones presentes en el medio que los rodea. Consecuentemente, los iones del soluto, de carga opuesta a los de la fase estacionaria, son atraídos por ésta última mediante una fuerza electrostática. La fase móvil es un líquido, así el equilibrio de los iones de soluto entre el disolvente y los sitios fijos (positivos o negativos) cargados de la fase estacionaria fundamentan este método Cromatográfico.

Tabla 9. Métodos Cromatográficos.

Fase estacionaria	Líquido		Sólido	
Fase móvil	Gas	Líquido	Gas	Líquido
M E T O D O S	C R O M A T O G R A F I A			
	Gas-Líquido (OGL)	Líquido-Líquido (CLL)	Gas-Sólido (CGS)	Líquido-Sólido (CLS)
	Reparto		Adsorción	Adsorción
				Intercambio iónico
				Exclusión molecular

Cromatografía de Adsorción. Ideada por Tswett y reimplantada por Kuhn y Lederer en 1931. La separación de los componentes de una mezcla, esta basada en las diferencias de equilibrio adsorción-desorción, que estos presentan sobre el sólido estacionario. La adsorción es la capacidad de un sistema adsorbente para detener o concentrar selectivamente sobre su superficie gases o líquidos arrastrados por la fase móvil. Así, en un sentido cromatográfico, el término adsorción se refiere al resultado de las fuerzas intermoleculares entre la superficie del sólido y las moléculas del soluto, ello como consecuencia de su interacción debida a una o más de las siguientes causas :

1. Fuerzas de London (fuerza de atracción neta débil) entre todas las superficies y moléculas adsorbidas.
2. Fuerzas electrostáticas entre las superficies polares y cualquier molécula adsorbida o entre superficies no polares y moléculas polares adsorbidas.
3. Fuerzas de transferencia de carga entre donadores electrónicos fuertes y aceptores.
4. Formación de enlaces de hidrógeno.

Al respecto, es conveniente mencionar que estas fuerzas que conducen a la adsorción física, son más débiles que las que se encuentran en las especies iónicas o covalentes. En cualquier fenómeno de adsorción influyen tres variables : adsorbente, eluyente* y solutos. La polaridad, así como la acidez o basicidad de los tres elementos anteriores, es importante, pues influye en el comportamiento de una sustancia en disolución y en el poder adsorbente

* La literatura química en el idioma español no es consistente en el término, por lo que también suele nombrarse eluyente.

de la fase estacionaria. Es decir, el poder adsorbente, de una sustancia está en función del disolvente, así como del tamaño de partícula del adsorbente ya que cuanto menor sea esta, mayor será el grado de separación de la mezcla; sin embargo, disminuirá la velocidad con la que el disolvente o la solución pasarán a través de la fase estacionaria. Por otra parte, para aumentar esta rapidez se puede aplicar succión suave (parte inferior) o presión (por la parte superior) en el caso de que necesariamente se tenga que utilizar un polvo muy fino como adsorbente, para el caso de una cromatografía en columna.

Cromatografía en Capa Fina o Capa Delgada. Esta técnica, se designa con el acrónimo CCF (TLC, del inglés Thin Layer Chromatography), y comenzó a utilizarse normalmente en 1960. Se trata de una Cromatografía de Adsorción y consiste en recubrir una placa, comúnmente de vidrio, con una capa uniforme de una suspensión de un adsorbente adecuado en polvo (fase estacionaria, Tabla 10), se coloca cerca del origen de la placa una muestra de una disolución del compuesto orgánico (o mezcla) en estudio, se deja que un disolvente adecuado (fase móvil) ascienda por la capa del adsorbente por capilaridad y el(los) compuesto(s) se localiza(n) en la placa directamente en el caso de los compuestos coloreados o con ayuda de un revelador cuando los compuestos son incoloros (Tabla 12). Los compuestos ascienden con velocidades distintas por la capa de adsorbente en relación al eluyente, ocasionando la separación de los componentes de una mezcla.

Tabla 10. Algunos de los Adsorbentes Comunes para Cromatografía de Adsorción.

ADSORBENTES		
Fuertes	Intermedios	Débiles
Alúmina	Carbonato cálcico, potásico y/o sódico	Sacarosa
Carbón activado	Gel de Sílice	Inulina
Tierra de diatomeas	Sulfato cálcico	Almidón
(Tierra Silíceas G)	Magnesia	Talco
	Cal apagada	Acetato de Celulosa

Esta triple interacción fija las velocidades relativas a las que el frente del disolvente y el soluto ascienden por la capa del adsorbente que recubre la placa de vidrio. Así, para posibles identificaciones se calculan valores del R_f (relación de frentes o frentes de retención), el cual se define como el cociente entre la distancia recorrida por el compuesto utilizado como soluto y la recorrida por el eluyente en el mismo tiempo.

Cromatografía en Columna. En la Cromatografía de Columna (CC) se lleva a cabo la separación de mezclas que tiene lugar en una columna que se encuentra empacada con un adsorbente adecuado (fase estacionaria). Se pone la mezcla en la columna y se hace pasar por ella un disolvente o mezcla de ellos (eluyente) o fase móvil; las sustancias son arrastradas por el eluyente a diferente velocidad; este continuo fluir, se denomina desarrollo

de la columna. Las sustancias que tienen los más altos coeficientes de distribución se trasladan más rápidamente hacia abajo en la columna. Se logra así, la separación de los compuestos los cuales son eluidos más tarde por la columna. Si las sustancias a separar son compuestos coloreados, se puede ver como se desplazan sucesivamente en bandas separándose unas de otras al salir de la columna para su identificación, sin embargo, en la mayoría de las separaciones cromatográficas los compuestos a separar son incoloros y, en estos casos, el fluido que abandona se recoge fraccionadamente para ser analizada posteriormente por CCF.

Los principales factores que influyen en la elección del adsorbente para una cromatografía se sintetizan en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Factores Importantes para la Elección de un Adsorbente.

1. Debe ser insoluble en el disolvente que se va a utilizar para la separación.
2. No debe de reaccionar con las sustancias que se van a separar, así como con el eluente.
3. No debe actuar como catalizador de su descomposición, transposición, polimerización, isomerización, etc.
4. Necesita presentar una composición uniforme, debiendo ser incoloro si se emplea para compuestos coloreados.

Reveladores.

Los reveladores son métodos (visuales) empleados para la localización tanto de sustancias coloridas, así como de compuestos incoloros y por consiguiente invisibles. Estos se pueden clasificar en físicos y químicos.

Los primeros utilizan propiedades particulares de los compuestos, tales como la fluorescencia y la radioactividad, aunque su aplicación es muy limitada; tal es el caso de la luz ultravioleta que sólo permite reconocer entidades químicas que presentan una iluminación característica a longitudes de onda de la luz emitida larga de (366 nm) o corta de (254 nm).

Los métodos químicos hacen reaccionar a las sustancias a revelar con algún agente químico con el que forman un compuesto coloreado; el revelado con métodos químicos se puede realizar en uno o varios pasos y en muchas ocasiones es necesario calentar para completar la reacción. Al respecto en la **Tabla 12**, se presentan algunos de los reveladores más comunes.

Tabla 12. Reveladores de uso común*.

1.-Acido Sulfúrico.

Reactivo : Concentrado o en disolución acuosa al 50%.

Procedimiento : Rocíar y calentar a 110-120 °C por unos minutos.

Resultados : Manchas negras o café para la mayoría de los compuestos orgánicos, frecuentemente de productos de oxidación.

2. Acido Sulfúrico-Anhídrido Acético.

Reactivo : Una parte del ácido por tres partes del anhídrido.

Procedimiento : Rocíar y calentar a 110-120 °C.

Resultados : Areas café o negras.

3. Acido Sulfúrico-Dicromato de Sodio.

Reactivo : Disolver 3g de dicromato de sodio en 20 mL de agua, diluir con 10 mL de Acido sulfúrico concentrado.

Procedimiento : Rocíar y calentar a 110 °C.

Resultados : Areas café o negras.

4. Acido Sulfúrico-Acido Nítrico.

Reactivo : Disolución 1:1

Procedimiento : Rocíar y calentar a 110 °C.

Resultados : Areas café o negras.

5. Sulfato Crómico-Acido Sulfúrico.

Reactivo : A 40 g de Sulfato cérico, agregar 350 g de hielo hasta una disolución de coloración amarilla-lechosa, después adicionar 22.2 mL de ácido sulfúrico concentrado, dejar reposar hasta obtener una disolución amarilla-cristalina sin precipitado.

Procedimiento : Rocíar y calentar a 110 °C.

Resultados : Areas café o negras y coloridas.

6. Vapores de Iodo.

Reactivo : Cristales de iodo o disolución saturada de iodo en *n*-hexano.

Procedimiento : Colocar la placa en un frasco cubierto que contenga unos cuantos cristales de iodo que estén vaporizándose, o rocíar la placa con disolución de Iodo/*n*-hexano

Resultados : Algunos compuestos adsorben iodo reversiblemente produciendo manchas de amarillo a café, en un último término muy cercano al amarillo. Particularmente es útil para detectar ácidos grasos insaturados.

7. 2,4-Dinitrofenilhidrazina.

Reactivo : Disolver 0.3 g de reactivo en 100 mL de ácido sulfúrico 2N.

Procedimiento : Rocíar.

Resultados : Manchas de rojo a amarillas. Se usan para identificar aldehídos y cetonas.

8. Verde de Bromocresol.

Reactivo : Verde de bromocresol al 0.05 % en Etanol.

Procedimiento : Rocíar. Exponer a vapores de amoníaco si no reacciona.

Resultados : Manchas verdes o azules, en un último término azul desvanecido. Se desarrollan enseguida en un lapso de 30 min. Se emplea para identificar alcaloides.

Tabla 12. (continuación)*.

9. Agente de Dragendorff-Modificación Munier. Reactivo : Disolución (a) : disolver 1.7 g de subnitrito de bismuto y 20 g de ácido tartárico en 80 mL de agua. Disolución (b) : disolver 16 g de Ioduro de potasio en 40 mL de agua. Mezclar partes iguales de la disolución (a) y disolución (b). Estable por aproximadamente un mes.

Procedimiento : El reactivo a rociar es preparado mezclando 5 mL de la mezcla con una disolución de 10 g de ácido tartárico en 50 mL de agua. Estable por una semana.

Resultados : Para detección de alcaloides y otros compuestos que contengan nitrógeno. Incluyendo antihistaminas, ciclohexilaminas, lactamas y lípidos.

10. Reactivo de Dragendorff-Munier Modificación Macheboeuf.

Reactivo : Disolución (a) : Disolver 0.85 g de subnitrito de bismuto en una disolución de 10 mL de Acido acético y 40 mL de agua. Disolución (b) : Disolver 8 g de Ioduro de potasio en 20 mL de agua. Mezclar partes iguales de la disolución (a) y la disolución (b). 1 mL de disolución con 2 mL de Acido acético y 10 mL de agua.

Procedimiento : El reactivo a rociar se prepara mezclando 1 mL de la mezcla con 2 mL de Acido acético y 10 mL de agua.

Resultados : Para detectar alcaloides y otros compuestos que contengan nitrógeno.

11. Iodo-Ioduro de Potasio.

Reactivo : Preparar una disolución al 5 % de Iodo en una disolución de Ioduro de potasio al 10 %. La disolución para rociar se prepara con 2 partes de esta disolución, 3 partes de agua y 5 partes de Acido acético 2N.

Procedimiento : Rociar.

Resultados : No reportados. Detecta alcaloides.

12. Cloruro Férrico-Ferrocianuro de Potasio.

Reactivo : Disolución (a) : Cloruro férrico 0.1 M. Disolución (b) : ferrocianuro de potasio 0.1 M. Disolución a rociar : preparar una mezcla 1:1 de disolución (a) con disolución (b).

Procedimiento : Rociar. Puede ponerse a calentar la placa a 110 °C.

Resultados : Las aminas aromáticas producen manchas azules que se toman a más oscuras (pudiera tenerse también en última instancia un azul claro). También detecta fenoles y esteroides fenólicos.

13. Acido Picrico (Reactivo de Jaffe).

Reactivo : Disolución a rociar (a) : ácido picrico al 1 % en Etanol. Disolución a rociar (b) : Hidróxido de potasio al 5 % en Etanol.

Procedimiento : Rociar la placa con disolución (a) y permita que se seque. Entonces rociar con la disolución (b).

Resultados : Sustancias como la creatinina, glicociamidina y lactamas de otros ácidos α -guanidino, producen manchas naranjas y en última instancia amarillas. Se usa para detectar aminas y amidas.

14. Vainillina-Hidróxido de Potasio.

Reactivo : Disolución (a) : Vainillina 2 % en *n*-propanol.

Disolución (b) : Hidróxido de potasio al 1 % en etanol.

Tabla 12. (continuación)*.

Procedimiento : Rociar con (a) y calentar a 110 °C por 10 min, observar bajo luz UV en onda corta. Rociar con (b) y calentar otra vez.

Resultados : Detecta aminoácidos y aminos. Después rociar con (a), la ornitina exhibirá un amarillo-verde brillante y la lisina una débil fluorescencia amarillo-verde. Después rociar con (b), la ornitina posee un color salmón que se desteñirá; la prolina, la hidroxiprolina, el ácido pipercolínico, y la sarcosina virará a un color rojo después de unas cuantas horas. La glicina producirá una mancha café-verde y otros aminoácidos se tornarán a un café débil, (péptidos, proteínas y enzimas).

Procedimiento Experimental.

Cromatografía en Capa Fina.

Como fase estacionaria en CCF pueden utilizarse diversos materiales como lo muestra la **Tabla 10**; así que para tener un criterio más completo de su uso, a continuación se sugieren dos métodos para preparar dicha fase con diferente materia prima. El primer caso (a) involucra a la **Silica gel**; en la segunda opción (b) se emplea **Actisil FF**.

1. Ver la **Figura 16** y el **Diagrama 11**.

2a. Adicionar una disolución (1:3) de metanol-cloroformo a una cantidad suficiente de **Silica gel**, de modo que después de agitar adecuadamente, se obtenga una suspensión fluida.

2b. Tamizar (200 μm) por separado, yeso dental y **Actisil FF** suficiente para preparar una mezcla 1:3. A ésta adicionar agua suficiente hasta obtener una suspensión fluida.

3a. Tomar por sus cantos 2 porta objetos muy limpios (exentos de grasa) y unirlos por sus caras. Sumergirlos unidos a la suspensión de gel de sílice unas 3 partes de su longitud, por unos segundos hasta haber formado un espesor de 0.3 mm aproximadamente; luego sacarlos y permitir que se sequen, posteriormente separar los porta objetos; en caso de ser necesario, repetir la operación hasta obtener un espesor seleccionado a criterio.

3b. Aplicar pequeñas gotas de la mezcla fluida (2b) a la cara de un porta objetos, con ayuda de una pipeta, hasta cubrirla en su totalidad, permitir posteriormente que se seque. Dichas aplicaciones deben tener un espesor tal que no permita la visibilidad del vidrio.

4. Aplicar con un micro capilar, una gota fina de la mezcla de sustancias en disolución a separar, sin tocar la película del adsorbente para no estrellarla a una distancia

* Para un mejor complemento de este enlistado, consultar la cita bibliográfica 4, pag 147-181.

aproximadamente de 0.5 cm del extremo inferior de la placa. Si la mezcla fuese muy diluida o clara, aplicar 2 ó 3 gotas, procurando depositarlas en el mismo lugar y permitiendo que cada aplicación se seque.

5. Cubrir la superficie del fondo de una cámara cromatográfica con papel filtro y agregar el eluyente a la cámara en un volumen tal, que al introducir la placa, el líquido toque el adsorbente y no las aplicaciones de la muestra problema.

6. Introducir la placa a la cámara, cerrar ésta, para evitar se volatilice el eluyente, permitiendo el desarrollo completo del cromatograma.

7. Retirar la placa cuando la ascensión del eluyente casi haya alcanzado la parte superior de la placa y entonces marcar la altura alcanzada por el eluyente, y delinear las manchas que hayan aparecido. En caso de no observar dichas manchas, es necesario revelar primeramente con lámpara de luz UV y/o posteriormente con alguno de los reveladores de la **Tabla 12**.

8. Medir la distancia del punto de aplicación de la muestra problema al centro de la mancha y dividir ésta entre la distancia del origen a la altura que alcanzó el eluyente, obteniéndose así un valor de R_f .

9. Para dibujar la placa obtenida por CCF emplear los códigos de notación dados en la **Tabla 14**.

10. Seleccionar el eluyente ideal desarrollando tantos cromatogramas (CCF) como se requiera con el objetivo de lograr la separación óptima de los componentes de la mezcla problema. Para ello se utilizará primeramente un disolvente de poca polaridad hasta llegar al de mayor polaridad, haciendo uso después, de ser necesario, con mezclas de disolventes en diferentes proporciones.

Cromatografía en Columna.

1. Ver la **Figura 17a, 17b** y el **Diagrama 12**.

2. Seleccionar el sistema de elución adecuado, mediante la forma descrita en la técnica de CCF (punto 10).

3. Montar una columna cromatográfica sujetándola con unas pinzas de tres dedos en un soporte universal, y colocar un trozo pequeño de algodón en el cuello de la salida de la columna con la ayuda de una varilla.

Si se eligió empacar la columna con Sílice se continúa el procedimiento experimental justo en el punto 4; y si se emplea el Actisil FF, se adecua el procedimiento al punto 5.

4a. Introducir con el ayuda de un embudo, unos mililitros de fase móvil suficiente para eliminar el aire del algodón, presionando éste con una varilla. Terminada ésta acción, llenar la mitad de la columna con fase móvil.

4b. Preparar una mezcla espesa de Sílice (de un tamaño de partícula de 35-70 mallas) con eluyente suficiente para obtener esa consistencia y vertirla a la columna, simultáneamente, permitir la salida de la fase móvil y empacar la columna hasta el altura que se desee, procurando tener un nivel más alto siempre de la fase móvil.

4c. Adicionar inmediatamente después de empacar la columna, sulfato de sodio anhidro en cantidad suficiente que cubra una altura de 0.5-1.0 cm aproximadamente por arriba del Sílice, verificar que el eluyente cubra a ambos sistemas.

4d. Disolver en la mínima cantidad de fase móvil la muestra problema e introducirla a la columna mediante una pipeta Pasteur, procurar que al momento de la adición, exista la menor cantidad posible de eluyente justo por el nivel del sulfato de sodio anhidro y sin que se lleque a adherir sobre las paredes de la columna y justo en el centro de la columna.

5a. Introducir a la columna el Actisil FF con ayuda de un embudo hasta ocupar 3/4 partes de esta, procurando una suficiente compresión, ayudándose de succión mediante la línea de vacío.

5b. Añadir sulfato de sodio anhidro en cantidad suficiente que cubra una altura de 0.5-1.0 cm aproximadamente por arriba del Actisil FF.

5c. Introducir a la columna mediante una pipeta Pasteur, la muestra problema disuelta en la mínima cantidad de fase móvil, dejando que esta descienda por la columna.

6. Adicionar fase móvil justamente cuando la muestra problema se encuentre por el nivel del sulfato de sodio anhidro para que esta sea eluida a través de la columna. Procurar que la parte superior de la columna siempre contenga fase móvil hasta terminar de recolectar las fracciones, evitando con esto la formación de burbujas de aire o grietas a lo largo de la columna.

7. Recolectar por fracciones en recipientes adecuados.

SUGERENCIAS. A criterio del tutor, se proponen algunas opciones para trabajar CCF y CC (Tabla 13).

Tabla 13. Opciones sugeridas para trabajar CCF y CC.

Mezcla a separar	Eluyentes y su Proporción		Soporte
Tintas de pluma roja y negra marca "BIC"	MeOH / H ₂ O	95:5	Silice Actisil FF
Colorantes Vegetales verde, rojo, azul, amarillo; marca "McCormick"	MeOH / H ₂ O	95:5	Silice Actisil FF
Colorantes en polvo frambuesa y menta (azul)	MeOH / H ₂ O	85:15	Silice Actisil FF
p-Nitroanilina, ácido pícrico, 2,4-dinitrofenilhidrazina	AcOEt / <i>n</i> -Hexano	95:5	Silice Actisil FF
Extracto Vegetal de espinacas	Eter de Petróleo ó <i>n</i> -Hexano		Sacarosa

Tabla 14. Simbología del color del revelado en CCF de acuerdo a NYBOM.**

Reglas generales :

(1) Las manchas son trazadas con líneas sólidas o punteadas de acuerdo a su intensidad y caracter :



Mancha clara :
línea intensa



Mancha débil :
líneas punteadas

(2) Las manchas son marcadas de acuerdo a su color así :



Azul



Amarillo



Rojo

Colores intermedios obtenidos de "mezclas".



Verde



Púrpura



Naranja



Café

Los matices pueden ser indicados así :



Violeta



Amarillo verduzco



Amarillo rojizo



Azul verduzco



Amarillo parduzco

Las manchas de adsorción en UV son marcadas con líneas horizontales :



Marcaje general

** Para mayor información consultar la cita bibliográfica 24.

Diagrama 11. Procedimiento Experimental de la CCF.

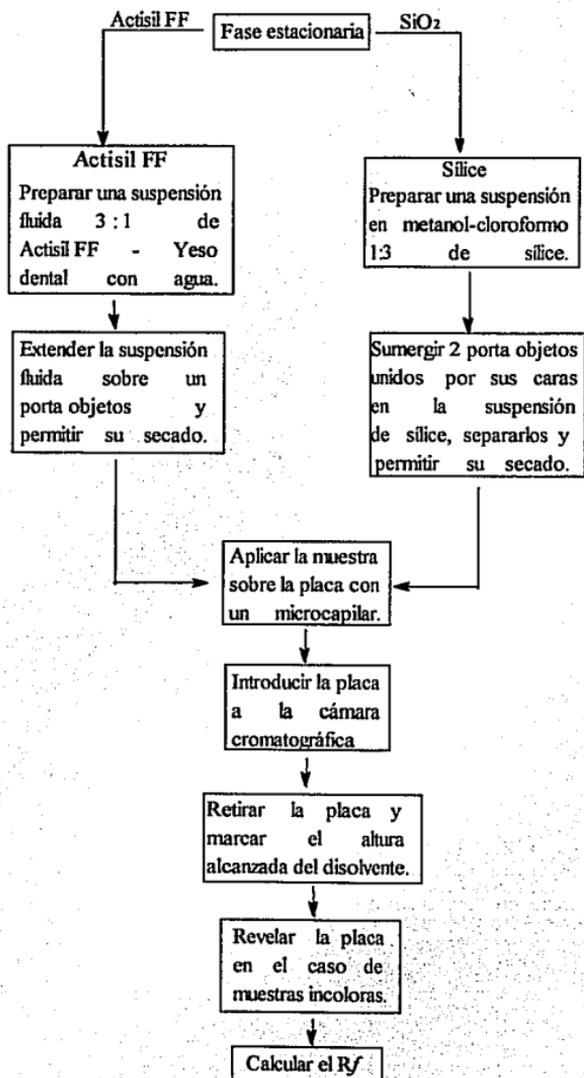
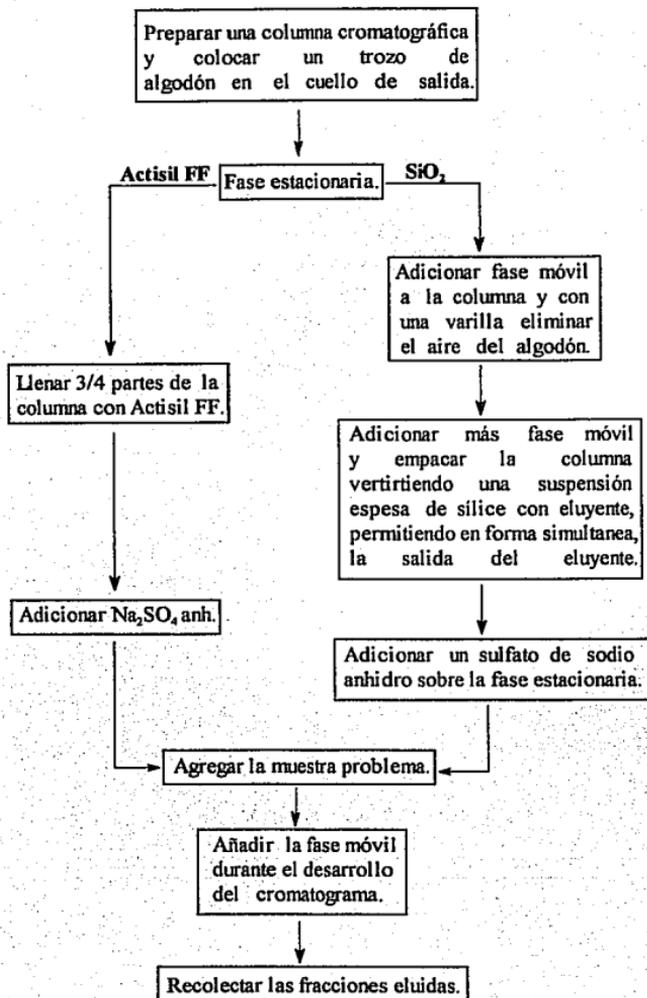


Diagrama 12. Procedimiento experimental de una CC.



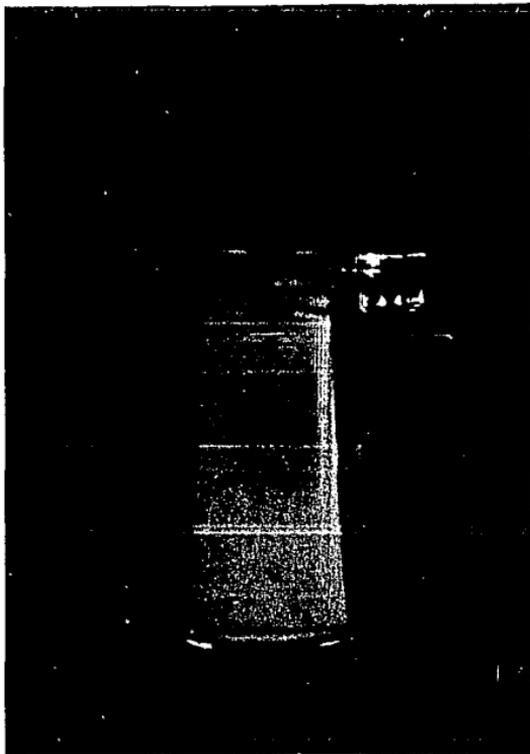
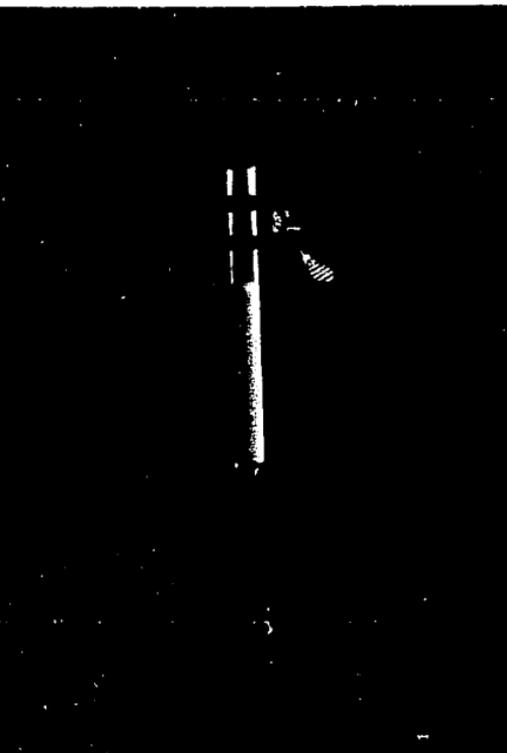
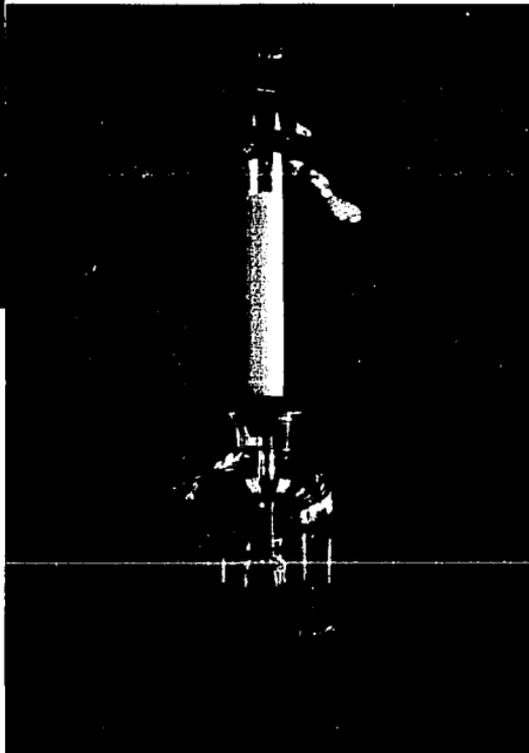


Figura 16. Montaje Experimental de la Cromatografía en Capa Fina empleando como fase estacionaria la Sílice o el Actisil FF.

**Montaje Experimental
para la Cromatografía
en Columna.**



**Figura 17a. Cromatografía en Columna
utilizando como fase estacionaria la Sílice.**



**Figura 17b. Cromatografía en Columna
utilizando como fase estacionaria el
Actisil FF.**

Bibliografía.

- 1.- J. C. GIDDINGS, E. GRUSHKA, R. A. KELLER, J. CAZES, *Advances in Chromatography*, 12th ed., Marcel Dekker, New York, 1975.
- 2.- J. GASPARIC, J. CHURACEK, *Laboratory Handbook of Paper and Thin-Layer Chromatography*, 3th ed., John Wiley, New York, 1978.
- 3.- D. ABBOTT, R. S. ANDREWS, *Introducción a la Cromatografía*, 3 ed., Alhambra, México D. F., 1973.
- 4.- J. C. TOUCHSTONE, *Practice of Thin Layer Chromatography*, 3th ed., Wiley-Interscience Publication, New York, 1992.
- 5.- E. HEFTMANN, *Chromatography, a Laboratory Handbook of Chromatography*, Van Nostrand Reinold Company, New York, 1975.
- 6.- T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5th ed., Macmillan Publishing, New York, 1974.
- 7.- R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. Mc EWEN, *Curso de Química Orgánica Experimental*, Alambra, México D. F., 1972.
- 8.- D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Organic Laboratory Techniques*, 2th ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
- 9.- R. L. PECSOK, *Métodos Modernos de Análisis Químicos*, Limusa, México D. F., 1983.
- 10.- D. A. SKOOG, D. N. WEST, *Fundamentos de Química Analítica*, Reverté, México D. F., 1974.
- 11.- A. M. PEREZ, *Métodos Fisicoquímicos de Análisis*, Urmo, Madrid, 1975.
- 12.- W. B. M., *Química Analítica*, Alhambra, México D. F., 1982.
- 13.- D. J. PIETRZYK, C. W. FRANK, *Química Analítica*, 2 ed., Interamericana, México D. F., 1983.
- 14.- V. GLULIANO, J. P. RIECK, *Journal of Chemical Education*, 64, 625, 1987.
- 15.- A. F. CONKLIN, *Journal of Chemical Education*, 64, 1065, 1987.
- 16.- Y. FA, E. S. YEUNG, *Journal of Chemical Education*, 67, 428, 1990.

- 17.- J. M. BUCCIGROSS, *Journal of Chemical Education*, 69, 977, 1992.
- 18.- R. BECKER, J. IHDE, K. COX, J. L. SARQUIS, *Journal of Chemical Education*, 69, 979, 1992.
- 19.- D. R. KIMBROUGH, *Journal of Chemical Education*, 69, 987, 1992.
- 20.- M. KANDEL, *Journal of Chemical Education*, 69, 988, 1992.
- 21.- R. C. REYNOLDS, C. A. ODELL, *Journal of Chemical Education*, 69, 989, 1992.
- 22.- L. S. WIGMAN, C. T. KELSCH, *Journal of Chemical Education*, 69, 991, 1992.
- 23.- E. W. BIRD, F. STURTEVANT, *Journal of Chemical Education*, 69, 996, 1992.
- 24.- N. NYBOM, *Journal Of Chromatography*, 26, 520, 1967.

EXTRACCION.

Objetivo.- Emplear la técnica de extracción como método alternativo para la separación y purificación de compuestos orgánicos.

Introducción.- La extracción con disolventes es una técnica muy utilizada en Química Orgánica, ello para la separación de un producto químico en una mezcla de diversas fuentes; ésta suele implicar procesos físicos y/o químicos y rara vez se le considera como un método final o único de purificación.

La extracción involucra una fase líquida (**extractante**), que aísla la sustancia de interés de una segunda fase (líquida, sólida o gaseosa); el disolvente extractante debe de ser inmiscible con el resto de la mezcla.

En general, el método en cuestión, consiste en dividir la mezcla en dos partes de composición distinta, para efecto de incrementar la fracción molar de uno de los componentes con relación a los demás. El principio general y fundamental de este proceso se rige por la Ley de la Distribución : **En disoluciones diluidas una sustancia se distribuye por sí misma entre dos fases líquidas al estar en contacto con disolventes inmiscibles, de este modo la relación de concentraciones del soluto al alcanzar el equilibrio, en las dos fases, permanece constante.** A ésta constante se le denomina coeficiente de distribución o de reparto (cociente de distribución o coeficiente de partición K_D), y es aproximadamente igual al valor del cociente de solubilidades del soluto en los dos disolventes cuando se alcanza el estado de equilibrio (Ecuación 1) La temperatura es un factor importante en cualquier método distributivo; por lo general, la extracción no se modifica entre los 18 y 30 °C, (suele ser un valor constante para cada soluto y depende de la naturaleza del disolvente empleado en cada caso).

$$K_D = \frac{C_O}{C_A} = \frac{S_O}{S_A} \quad (\text{Ecuación 1})$$

C_O y C_A corresponden a las concentraciones en las fases orgánica y acuosa respectivamente, en el equilibrio, expresadas en peso de soluto por unidad de volumen de disolvente.

S_O y S_A corresponden a la solubilidad tanto en la fase orgánica como en fase acuosa, respectivamente expresadas en peso de soluto por unidad de volumen de disolvente.

Cuando se utilizan volúmenes iguales de ambos disolventes, la expresión del coeficiente de reparto se reduce a la Ecuación 2.

$$K_D = \frac{\text{Peso de soluto en el líquido de extracción}}{\text{Peso de soluto en el disolvente inicial}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

En este sentido, el propósito de un buen disolvente para una extracción es que sea inmiscible o ligeramente miscible en el agua o en cualquier sustancia que tengan afinidad por la materia orgánica de interés; éstos también deben ser volátiles o fáciles de destilar del compuesto que fue extraído. Al respecto, en la **Tabla 15** se resumen algunas características importantes con respecto al disolvente a emplear; asimismo, es conveniente mencionar que entre los mejores disolventes para la extracción se encuentran los siguientes: benceno, acetato de etilo, éter etílico, cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, entre otros.

Tabla 15. Algunas Propiedades Sugeridas para la Elección del Disolvente Adecuado en una Extracción.

1. La elección del disolvente para una extracción involucra consideraciones análogas a los empleados para la cristalización (*Experimento 2*).
2. Que la sustancia por extraerse pueda disolverse fácilmente (coeficiente de distribución favorable).
3. Que sea inerte frente al soluto a extraer.
4. La presencia de poca o ninguna impureza.
5. Ser capaz de realizar una buena separación del soluto después de la extracción.
6. Ser de baja solubilidad y reactividad con el agua.
7. El punto de ebullición no debe ser muy bajo.
8. Moderada presión de vapor y viscosidad.
9. Densidad adecuada para originar una correcta separación de fases.
10. Baja tendencia a formar emulsiones.

Por otro lado, cuando se trabaja con algunos de los disolventes anteriores, suelen formarse emulsiones durante el proceso de extracción, (suspensión coloidal de un líquido en otro), como consecuencia en la **Tabla 16** se indican alternativas para romper emulsiones.

Algunas emulsiones requieren de cierto tiempo para poder romperse en dos fases y no es conveniente que se formen, si una disolución presenta cierta tendencia a formar emulsión es preferible realizar una agitación muy suave.

La extracción líquido-líquido, es el caso más particular, y se basa en la transferencia de una o más sustancias entre dos fases líquidas inmiscibles puestas en contacto íntimo entre sí, por otro lado, cuando la distribución tiene lugar entre un sólido y un líquido, el término correcto que define al proceso es *lixiviación*, aunque frecuentemente se le denomine también *extracción*. Mencionaremos que existen tres procedimientos generales de extracción: extracción simple, continua y en contracorriente.

Una extracción simple se emplea, si el factor de separación de la especie es favorable. Cuando el valor del coeficiente de distribución no es muy favorable se utiliza una extracción continua, ésta se lleva a cabo en varias etapas para lograr la separación, se distinguen dos tipos de técnicas :

1. Extracción repetitiva o por etapas. En este caso se recomienda que la fase orgánica sea menos densa que la disolución acuosa, se realizan tres extracciones y la especie extraída queda muy diluida en la fase orgánica.
2. Extracción continua por circulación. En donde el disolvente orgánico se hace circular en forma continua por el sistema, mediante destilación.

Tabla 16. Algunas Sugerencias para Romper una Emulsión cuando esta se Presenta en el Proceso de Separación.

- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. Con movimientos de giro suaves al líquido del embudo de separación; en su posición normal (Figura 18).2. Mediante agitación vigorosa de la capa emulsionada con una varilla de vidrio.3. Por saturación de la capa acuosa con sal común; esto presenta una doble ventaja, dado que disminuye la solubilidad en agua de la mayor parte de los solutos y de los disolventes orgánicos. A este efecto se le conoce como efecto salino.4. Adicionar unas gotas de alcohol etílico (si es necesario hasta un 10 %).5. Saturar con sulfato sódico o amónico.6. Modificar el pH de la disolución.7. Por centrifugación.8. Por medio de filtración con alguno de los adsorbentes de la Tabla 10. |
|---|

Básicamente las extracciones son de dos tipos :

1. Extracción con disolventes para separar sustancias solubles presentes en una mezcla.
2. Extracción con disoluciones ácidas o básicas para separar, bases orgánicas o ácidos orgánicos de la fase orgánica, respectivamente.

Procedimiento Experimental.

A. Extracción por Disolventes Inertes.

1. Ver el montaje experimental en la Figura 18 y el Diagrama 13.
2. Verter 15 ml de la disolución problema al embudo de separación, el cual esta suspendido por un aro, o unas pinzas de tres dedos. En caso de que el compuesto a extraer se encuentre en su fuente natural, se realizará un tratamiento adecuado para lograr obtener una disolución.
3. Agregar a la disolución una primera porción de 10 mL del agente extractante. Colocar el tapón del embudo y sujetar con una mano el tapón del embudo y el embudo de tal forma que permita tener movilidad para poder invertirlo; con la otra mano sujetar la llave de paso, y abrir por unos segundos la llave para liberar la presión, cerrarla y agitar suavemente de un lado a otro haciendo medios círculos durante unos minutos y volver a liberar presión.
4. Repetir el proceso las veces que sean necesarias hasta que al abrir la llave de paso no se aprecie sobrepresión en el interior. Por último, agitar moderadamente durante 1 min para que interactuen las dos fases, destapar y dejar reposar el embudo de separación en el aro y permitir la separación de las fases.
5. Acto seguido a la separación de las fases, abrir la llave del embudo para separar la fase orgánica de la acuosa, de tal forma que primero se separa la fase inferior, la cual es recolectada en un matraz erlenmeyer. Cerrar la llave del embudo cuando se aprecie el límite entre ambas fases. En caso de que se forme una emulsión en la mezcla, adicionar al embudo de separación la cantidad necesaria de alguno de los agentes salinos (Tabla 16). Agitar el embudo de separación y dejarlo reposar en el aro hasta que se observe nuevamente la presencia de las fases.
6. Sustraer por la boca del embudo de separación la fase superior para evitar su contaminación con restos de la fase inferior que pueda quedar en el talle del embudo y recogerla en un matraz erlenmeyer.
7. Adicionar la fase acuosa extraída al embudo de separación y añadir una segunda porción del agente extractante, para realizar una segunda extracción haciendo todo el procedimiento anterior para entonces, separar las fases y juntar los extractos en un matraz erlenmeyer. (Realizar mínimo 3 extracciones con la misma cantidad de disolvente).
8. Secar el extracto orgánico reunido con algún agente desecante.
9. Transferir a un matraz de bola todo el extracto orgánico, para eliminar al agente extractante; introducir algunas piedras de ebullición, evaporar la disolución en baño maría hasta eliminar el disolvente orgánico usado, para obtener el producto crudo y purificarlo mediante una técnica adecuada según su naturaleza.

B. Extracción por Disolventes Reactivos.

Aplicación de la extracción para la separación de los componentes en una mezcla orgánica que contenga un compuesto básico, neutro y ácido.

1. Ver **Diagrama 14**.
2. **Disolver 2 g de la mezcla en el disolvente adecuado.**
3. **Introducir la disolución a un embudo de separación.**
4. **Agregar 10 mL de hidróxido de sodio al 10 % al embudo de separación y realizar la extracción en tres ocasiones con porciones de 10 mL del disolvente cada vez (3 x 10 mL).**
5. **Recuperar por separado la fase orgánica (1) y la fase acuosa (1).**

Tratamiento de la fase acuosa (1)

- a) **Agregar ácido clorhídrico concentrado al extracto acuoso anterior en la cual se encuentra la sal del compuesto orgánico ácido. Asegurar un pH ácido para que se presente una precipitación total.**
- b) **Efectuar extracciones con el disolvente orgánico adecuado (3 x 10 mL).**
- c) **Desechar la fase acuosa y secar con sulfato de sodio anhidro la fase orgánica.**
- d) **Eliminar el sulfato de sodio anhidro por filtración.**
- e) **Evaporar el disolvente.**
- f) **Recuperar el compuesto ácido.**
- g) **Identificar el producto por CCF y/o su p.f.**

Tratamiento de la fase orgánica (1)

- a) **Agregar ácido clorhídrico al 10 % a la fase orgánica anterior.**
- b) **Extraer con 10 mL del disolvente adecuado por tres ocasiones.**
- c) **Recuperar la fase orgánica (2) y la fase acuosa (2) en recipientes, por separado.**

Tratamiento de la fase acuosa (2)

- a) Adicionar hidróxido de sodio al 30 % a la fase acuosa para liberar la sal del compuesto básico. Asegurar un pH básico para que se presente una precipitación total.
- b) Extraer el disolvente adecuado (3 x 10 mL).
- c) Desechar la fase acuosa y secar con sulfato de sodio anhidro la fase orgánica.
- d) Eliminar el sulfato de sodio anhidro por filtración.
- e) Evaporar el disolvente.
- f) Recuperar el compuesto básico.
- g) Identificar el producto por CCF y/o su p.f.

Tratamiento de la fase orgánica (2)

- a) Desechar la fase acuosa y secar con sulfato de sodio anhidro la fase orgánica (2).
- b) Eliminar el sulfato de sodio anhidro por medio de filtración.
- c) Evaporar el disolvente.
- d) Recuperar el compuesto neutro.
- e) Identificar el producto por CCF y/o su p.f.

A continuación en la **Tabla 17**, se da un enlistado de algunas mezclas de compuestos orgánicos que pudieran emplearse según considere el asesor.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Diagrama 13. Procedimiento Experimental para una Extracción.

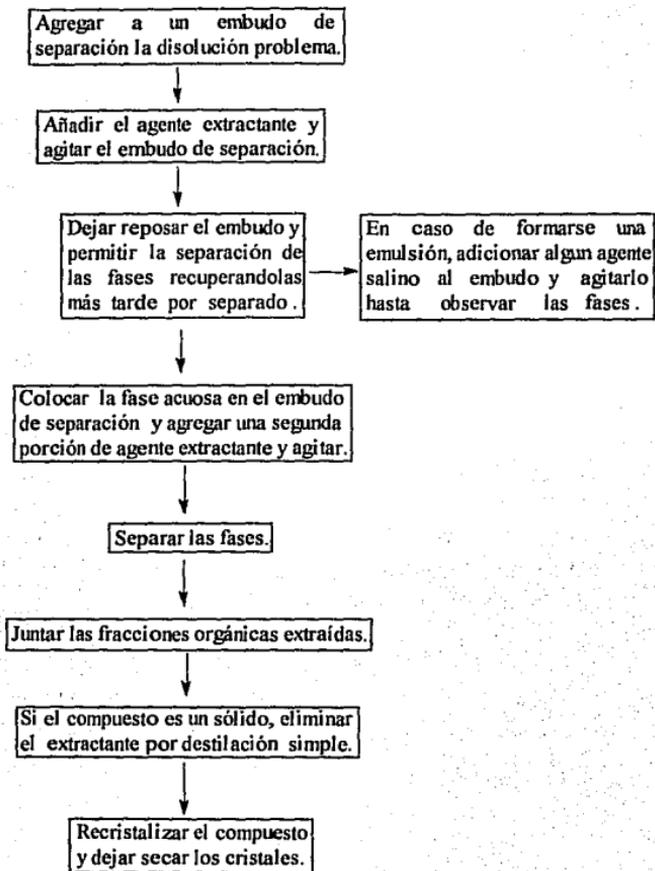
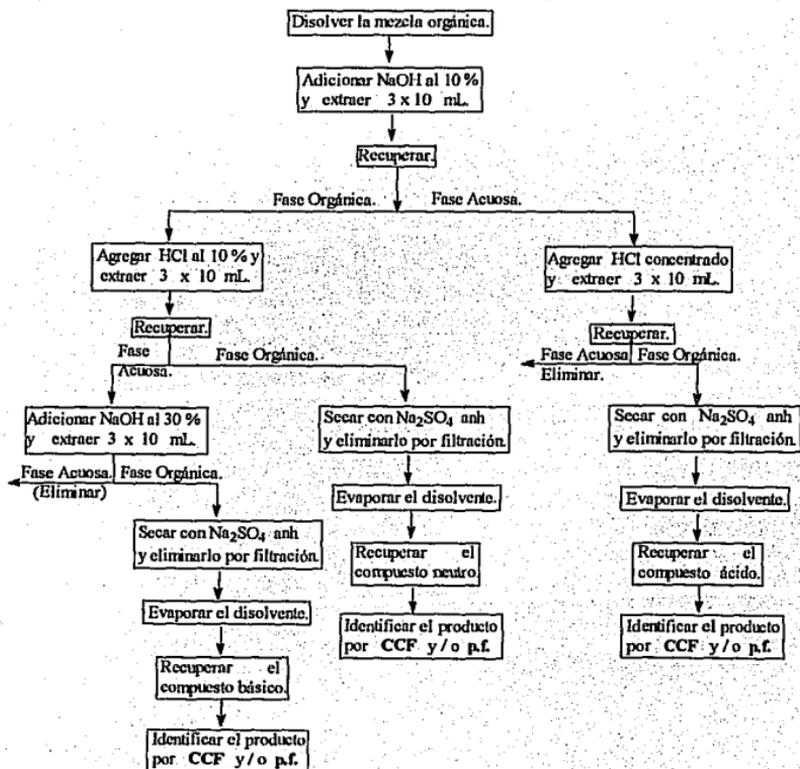


Diagrama 14. Para la aplicación en extracción, empleando una mezcla orgánica que contenga un compuesto básico, neutro y ácido.



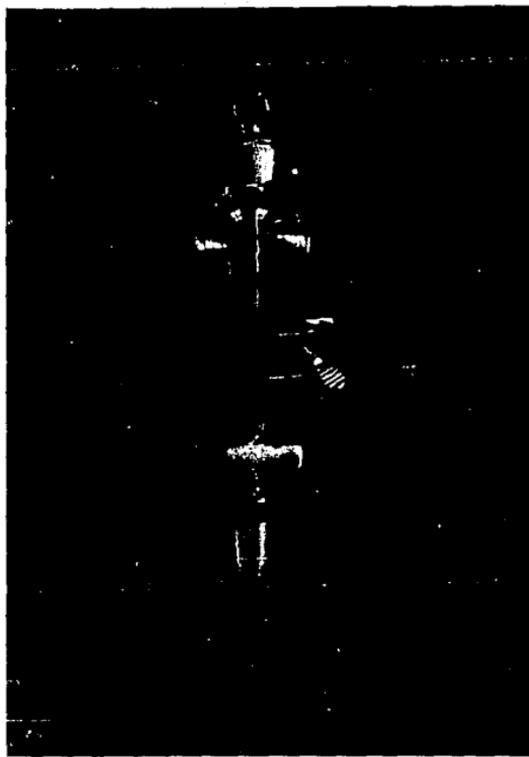


Figura 18. Montaje Experimental para la Extracción líquido-líquido.

Bibliografía.

1. E. HARDEGGER, *Introducción a las Prácticas de Química Orgánica, Parte General y Analítica*, Reverté, México D. F., 1965.
2. R. ADAMS, J. R. JOHNSON, F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6th ed., Collier-MacMillan, New York, 1970.
3. D. L. PAVIA, G. M. CAMPAN, G. S. KRIZ, *Introduction to Organic Laboratory Techniques : a Contemporary Approach*, 2nd ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
4. X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1984.
5. L. F. FIESER, K. L. WILLIAMSON, *Organic Experiments*, 3th ed., Heath and Company, New York, 1975.
6. M. V. CASAS, M. S. RODRIGUEZ, *Teoría y Práctica de la Extracción Líquido-Líquido*, Alhambra, España, 1984.
7. J. T. SHARP, I. GOSNEY, A. G. ROWLEY, *Practical Organic Chemistry*, Chapman and Hall, New York, 1989.
8. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 3 ed., Alhambra, Madrid, 1970.
9. T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5th ed., MacMillan Publishing, New York, 1974.
10. C. A. MACKENZIE, *Experimental Organic Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, New York, 1971.
11. R. BLUMBERG, *Liquid-Liquid Extraction*, Academic Press, New York, 1988.

EXPERIMENTO 9

ANÁLISIS ELEMENTAL CUALITATIVO.

Objetivo.- Identificar los elementos que constituyen un compuesto orgánico, mediante su conversión a iones inorgánicos y aplicar así pruebas a la gota características de estos.

Introducción.- Los compuestos orgánicos frecuentemente se distinguen de otros por el contenido de sus elementos, así la primer etapa en la identificación de una sustancia orgánica pura es la determinación del análisis elemental cualitativo. Para la realización de éste, es necesario convertir los elementos que se encuentran unidos covalentemente, a compuestos iónicos solubles en agua, y que, de esta manera, se puedan detectar mediante pruebas específicas a la gota.

Los elementos que ordinariamente se encuentran junto con el carbono, hidrógeno y oxígeno son: nitrógeno, azufre, cloro, bromo, yodo y flúor, entre otros. Tradicionalmente la entidad orgánica se somete a una fusión con sodio metálico, produciendo la formación de las sales inorgánicas correspondientes (Tabla 18).

Tabla 18 . Identificación de Elementos, en una Muestra Orgánica, mediante Fusión Alcalina.

Sal Alcalina (aniones)	Presencia de Elementos
Cinuro de sodio	Nitrógeno
Sulfuro de sodio	Azufre
Sulfocianuro de sodio	Azufre y nitrógeno
Cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro de sodio	Halógenos

En la actualidad, como consecuencia de diversas investigaciones durante los últimos años, se propone como alternativa la fusión con óxido de calcio-zinc; este método resulta ser más seguro dado que se conoce que el óxido de calcio y el zinc no son peligrosos, bajo condiciones de descomposición de la muestra orgánica. Afortunadamente, al tener contacto la mezcla de fusión fría con el agua, no resulta ser peligrosa, comparándola a lo que ocurre con el sodio metálico.

Procedimiento Experimental.

I. Identificación de Carbono e Hidrógeno.

a) **Prueba de ignición.** Colocar en la tapa de un crisol de porcelana (o en la punta de una espátula) ca 0.1 g de la sustancia y con el ayuda de una pinza para crisol, acercar el crisol a la orilla de una flama para determinar su inflamabilidad. Calentar después suavemente sobre una flama débil, y finalmente incinerar la muestra calentando fuertemente. Si hay presencia de un pequeño residuo*, es casi seguro que el producto es orgánico (contiene carbono).

Muchos líquidos arden con flama característica que ayuda a determinar la naturaleza del compuesto. Así, un hidrocarburo aromático (cuyo contenido de carbono es relativamente alto), arde con una flama amarillenta y fuliginosa. Los hidrocarburos alifáticos arden con llamas amarillas pero menos fuliginosas. A medida que aumenta el contenido de oxígeno en el compuesto, se vuelve más y más clara (azul). Si la sustancia es inflamable deberán tomarse las precauciones usuales para la manipulación subsecuente del compuesto. Esta prueba indica también si el sólido es explosivo. La existencia de agua (comunmente en forma de vapor condensado) confirma la presencia de hidrógeno en la muestra.

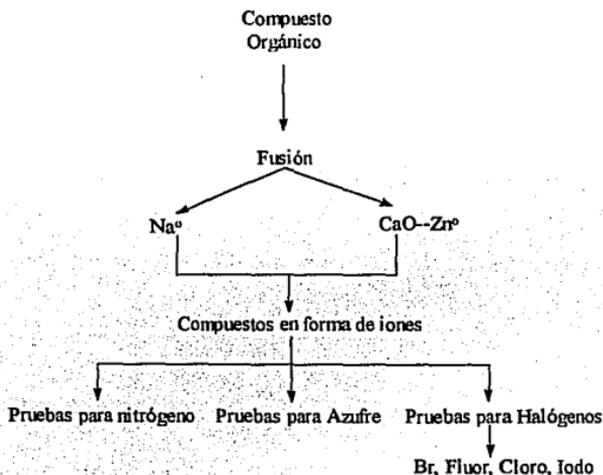


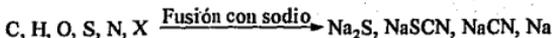
Diagrama 15. Representación Sistemática de la Fusión.

* Las sales metálicas de los ácidos orgánicos dejan como residuo unas cenizas, pero no se deben confundir con las sales inorgánicas, que, casi excepción, no arden.

II. Formación de iones.

En seguida se presentan dos opciones (**Diagrama 15**) para obtener la formación de iones mediante una fusión; ambos métodos son convenientes, quedando al criterio del tutor el ensayo que se realice.

1. Fusión con Sodio.



i) Sostener con una pinza un tubo de ensayo pequeño bien seco en posición vertical, acto seguido introducir un trozo de sodio metálico de *ca* 4 mm por lado, posteriormente calentar la parte inferior del tubo hasta que el sodio se funde.

ii) A continuación añadir *ca* 5-10 mg del compuesto en estudio (si la sustancia es líquida, añadir con una pipeta) previamente mezclado con un peso igual de sacarosa, calentando al rojo vivo el fondo del tubo.

iii) Enfriar el tubo, y añadir 1 mL de etanol para que reaccione el sodio remanente.

iv) Calentar nuevamente el tubo hasta el rojo vivo y, romperlo por el fondo dentro de un vaso de precipitados que contenga 20 mL de agua destilada; calentar esta disolución hasta ebullición y filtrarla. El filtrado debe ser incoloro y se utilizará en las pruebas a la gota para identificación de los iones presentes.

2. Fusión de Óxido de Calcio-Zinc.

i) Mezclar *ca* 0.04-0.05 g de óxido de calcio con *ca* 0.3-0.5 g de zinc granulado en un tubo de ensayo. Calentar con un mechero Bunsen el fondo del tubo de ensayo hasta la aparición de una coloración roja; adicionar entonces una pequeña cantidad del compuesto problema, (si éste es un líquido introducir una o dos gotas). Calentar nuevamente para que reaccione con la mezcla.

Durante esta etapa, se puede detectar la presencia de nitrógeno midiendo el pH a los vapores desprendidos mediante papel pH universal humedecido con agua. El cambio de color a la región básica del papel, indica su presencia. Se sugiere repetir la prueba para confirmar que existe nitrógeno. Puede presentarse una prueba falsa cuando el óxido de calcio tiene proyecciones debida a una reacción de fusión vigorosa y cuando el papel pH universal está en contacto con partículas de óxido de calcio adheridas al borde del tubo. Si no hay cambio de color en el papel indica la ausencia de nitrógeno.

ii) Enfriar la mezcla de fusión y adicionar 3 mL de agua destilada. Calentar ligeramente justo por debajo de su punto de ebullición, retirar de la llama y realizar una prueba con papel pH universal sobre los vapores y el líquido. Normalmente la disolución es básica a causa del

óxido de calcio. Si no es así, adicionar unas gotas de una disolución al 5 % de hidróxido de sodio hasta un pH básico.

iii) Disolver el sulfuro y sales presentes, en el residuo de fusión, calentando levemente a ebullición, la mezcla durante unos minutos.

iv) Adicionar finalmente, si es necesario, ca 3 mL de agua destilada. Dejar reposar y decantar la mezcla y utilizar la fase líquida para las pruebas correspondientes.

III. Análisis de Elementos.

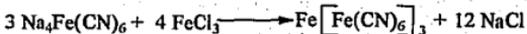
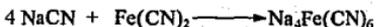
Una vez realizada la fusión, se tiene la disolución con los iones a identificar, el alumno bajo la asesoría del tutor; elegirá las pruebas. Se recomienda hacer uso de por lo menos dos determinaciones para identificar cada uno de los elementos.

I. Identificación de Nitrógeno.

a) Acidular con ácido acético, 3 mL del filtrado de fusión alcalina y añadir 2 gotas de una disolución preparada recientemente de bencidina al 1 % en ácido acético al 50% y agitar la mezcla. La adición de 1 gota de sulfato de cobre (II) al 1%, produce un color azul si hay nitrógeno. Tener presente, que los cloruros y bromuros no producen colores, pero los yoduros dan un precipitado verdoso, así que si el nitrógeno y el yodo se encuentran presentes, el precipitado es azul.

b) **Formación del precipitado Azul de Prusia.** Ajustar el pH a 13 de 1 mL del filtrado de fusión, y añadir dos gotas tanto de una disolución saturada de sulfato de hierro (II) y amonio, como de la disolución de fluoruro de potasio al 30%. Calentar la disolución durante 30 segundos. A continuación agregar con ácido sulfúrico al 30% gota a gota a la disolución caliente hasta que se disuelva el hidróxido de hierro, evitando un exceso de ácido. La aparición de un precipitado azul de prusia $[\text{NaFe}_2(\text{CN})_6]$ indica la presencia de nitrógeno. Si los iones cianuro, producidos en el filtrado de fusión alcalina, fueron insuficientes para formar un precipitado, la disolución se torna azul o azul-verde.

c) **Formación del precipitado Azul de Prusia.** Agregar a 1 mL del filtrado de fusión alcalina unas gotas de la disolución de sulfato ferroso y cloruro férrico, calentar a ebullición por unos minutos y acidificar con ácido clorhídrico, si hay nitrógeno se formará un precipitado azul de prusia $[\text{Fe}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



d) Añadir dos gotas de una disolución de poli sulfuro de amonio a 2 mL del filtrado de fusión; evaporar la mezcla hasta sequedad en baño maría, y entonces agregar 5 mL de ácido clorhídrico al 5% calentando la disolución para posteriormente filtrarla. Verter unas gotas de disolución de cloruro férrico al filtrado, una coloración roja indica la presencia de nitrógeno.

e) Disolver en 3 mL del filtrado unos cuantos cristales de nitrito de sodio, adicionar dos gotas de una disolución de cloruro férrico, la disolución resultante se acidula con ácido sulfúrico diluido. Calentar la mezcla hasta ebullición, ésta se alcaliniza con hidróxido de amonio y se filtra. Añadir al filtrado una gota de disolución saturada con sulfuro de sodio. Se produce un color violeta si hay nitrógeno.

2. Identificación de Azufre.

a) Acidular unos mililitros de la disolución alcalina con ácido acético diluido y añadir unas gotas de una disolución de acetato de plomo al 1%. La presencia de un precipitado negro de sulfuro de plomo indica azufre.

En caso de que la muestra haya contenido nitrógeno, es probable que se hubiera formado sulfocianuro de sodio, por lo que se toman 0.5 mL del filtrado de fusión y se le añade 0.5 mL de una disolución de cloruro férrico, la prueba es positiva si se torna roja.



b) Añadir a 1 mL del filtrado de fusión alcalina dos gotas de una disolución de nitroprusiato de sodio. Una coloración violeta-rojizo indica la presencia de azufre.



c) **Prueba por Fusión con Metales Alcalinos (Prueba de Lassaigne).** Adicionar a 1 mL de filtrado de fusión alcalina, unas gotas de acetato de cadmio al 20% seguidas por unas gotas de ácido acético al 20%. Una vez fría la mezcla adicionar unas gotas de disolución de yodo-nitruro (3g de nitruro de sodio en 100 mL de yodo 0.1 N). En presencia de un compuesto sulfurado aparecerán burbujas de nitrógeno.



3. Identificación de Halógenos.

a) Acidular 2 mL del filtrado con ácido nítrico diluido y hervir durante unos minutos (para eliminar lo que hubiera de ácido cianhídrico o ácido sulfhídrico). Añadir unas gotas de una disolución de nitrato de plata. Un precipitado denso indica la presencia de cloro, bromo o yodo. El cloruro de plata es blanco, el bromuro de plata es amarillo pálido y el yoduro de plata es amarillo (sin embargo, todos ellos son oscuros en la luz, por lo que no es posible diferenciarlos por este método). Si sólo se produce una débil turbiedad u opalescencia es

probable que se deba a la presencia de la muestra orgánica original no fusionada o a las impurezas en los reactivos o en tubo de ensaye.

El cloruro de plata se disuelve rápidamente en hidróxido de amonio concentrado, mientras que el bromuro de plata es poco soluble.



b) Prueba de Beilstein. Formar un anillo con un alambre de cobre (de platino es mejor) y calentarlo en la llama de un mechero hasta que la llama quede incolora. Enfriar el alambre e introducir el anillo en el compuesto problema, tomando un poco de éste y calentarlo en la orilla de la llama del mechero. Una llama verde indica la presencia de halógenos. La llama amarilla, debida a los vestigios de sales de sodio, es visible casi siempre, particularmente al comienzo. A veces encubre el color verde. Esta interferencia puede ser eliminada observando la llama a través de un vidrio de cobalto. Los compuestos orgánicos que contienen flúor no responden a esta prueba porque el fluoruro de cobre no es volátil.

4. Identificación de Bromo.

a) Detección por la fluoresceína. Añadir 3 mL de ácido acético glacial y 0.1 g de dióxido de plomo a 3 mL del filtrado alcalino. Colocar sobre la boca del tubo de ensayo un pedazo de papel filtro humedecido con el reactivo de fucsina-aldehído (el reactivo se prepara disolviendo 0.5 g de fucsina pura en 500 mL de agua destilada, se filtra la disolución; por otro lado sature 500 mL de agua destilada con anhídrido sulfuroso, mezcle perfectamente y deje reposar por una noche), el contenido del tubo se calienta hasta ebullición. Si hay bromuro presente en la disolución, los vapores de bromo virarán el color del papel a violeta. Los cloruros y cianuros no producen ningún color. Los yoduros dan un color azul.

En lugar del reactivo de fucsina-aldehído puede usarse un pedazo de papel filtro empapado de una disolución alcohólica de fluoresceína al 1%. Los vapores de bromo hacen que la fluoresceína de color amarillo se torne rosa debido a la formación de eosina. Los cloruros y cianuros no interfieren con esta prueba y los yoduros dan un color café.

5. Identificación de Cloro.

Si las pruebas realizadas anteriormente para bromo y yodo son negativas y el nitrato de plata produjo un precipitado, esto indica la presencia de cloro. Si se ha encontrado que hay bromo y yodo, para identificar cloro deberá usarse uno de los procedimientos siguientes.

6. Identificación de Iodo, Bromo y Cloro.

a) Acidificar 3 mL del filtrado de fusión con ácido sulfúrico diluido y calentar por unos minutos. Enfriar a temperatura ambiente y añadir 1 mL de tetracloruro de carbono, añadir una gota de agua clorada (puede utilizarse el blanqueador comercial debiendo ser ácida al

papel litmus). Si la disolución de tetracloruro de carbono se torna a púrpura hay presencia de yodo.



A esta misma disolución añadir más gotas de agua clorada, disolviendo después de cada adición. El color púrpura se desvanece :



produciéndose un color café-rojizo en la fase orgánica delatando la presencia de bromo.



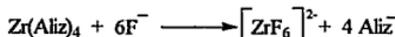
Si ni el bromo ni el yodo se hicieron presentes y hubo un precipitado blanco en el tratamiento inicial de filtrado de la fusión alcalina, entonces el compuesto contiene cloro.

7. Identificación de Flúor.

a) **Prueba con Zirconio-Alizarina.** Acidular con ácido acético 2 mL del filtrado de fusión alcalina y hervir la disolución, permitiendo que se enfríe. Colocar una gota de la disolución sobre un trozo de papel reactivo de zirconio-alizarina (se prepara empapando un pedazo de papel filtro con una disolución compuesta de 3 mL de disolución etanólica al 1% de alizarina y 2 mL de disolución de cloruro o nitrato de zirconio al 0.4%). El papel filtro rojo se seca y, justo antes de emplearse, se humedece con una gota de ácido acético al 50%. Un color amarillo indica la presencia del flúor.

b) **Prueba con sal de Zirconio-Alizarina.** Colocar en un tubo de ensayo unos miligramos del compuesto en estudio, agregar un trozo de potasio metálico y calentar el tubo moderadamente al inicio y luego fuertemente durante un minuto. El metal fundido de esta forma, se pone en contacto con la muestra, dejar enfriar y entonces adicionar unos mililitros de agua, así como, unas cuantas gotas de la disolución roja de zirconio-alizarina acidificada con ácido clorhídrico. El color rojo cambia a amarillo cuando la respuesta es positiva.

Una alternativa es calcinar la muestra con óxido de calcio u óxido de magnesio y los residuos pueden ser detectados con el alizarinato de zirconio (tal como se ha descrito).



Bibliografía.

1. R. ADAMS, J. R. JOHNSON, C. F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 6th ed., Macmillan Co, New York, 1970.
2. T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5 ed., Macmillan Publishing, New York, 1974.
3. X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1984.
4. D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Introduction to Organic Laboratory Techniques : a Contemporary Approach*, 2 ed., Saunder College Publishing, New York, 1982.
5. R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 3 ed., Alhambra, Madrid, 1970.
6. F. FEIGL, V. ANGER, *Pruebas a la Gota en Análisis Orgánico*, El Manual Moderno, México D. F., 1978.
7. R. L. SHRINER, R. C. FUSON, D. Y. CURTIN, *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, Limusa, México D. F., 1985.
8. C. H. SNYDER, J. P. SICKELS, C. J. DEL VALLE, *Journal Of Chemical Education*, 50(1); 1973.

EXPERIMENTO 10

ANÁLISIS QUÍMICO FUNCIONAL.

Objetivo.- Identificar el(los) posible(s) grupo(s) funcional(es) que están presentes en un compuesto orgánico, mediante pruebas típicas a la gota.

Introducción.- La mayoría de los compuestos orgánicos se pueden caracterizar respecto a su composición estructural, ya que consisten de un conjunto de átomos enlazados covalentemente, a un grupo de átomos de carbono llamado esqueleto (**conectividad**). Esta agrupación se denomina grupos funcionales, la cual aporta los sitios para la mayoría de las reacciones orgánicas; es decir, representan las porciones activas de la entidad que participa en una reacción. Así, una molécula orgánica puede incluir no sólo uno, sino dos o más grupos funcionales.

Por consecuencia, un análisis químico funcional tiene como objetivo identificar tales grupos, caracterizándolos directamente por la acción rápida de reactivos adecuados que produzcan compuestos que tengan solubilidad apropiada, color distintivo en luz ordinaria o ultravioleta u otras propiedades que puedan ser la base para identificarlos.

Usualmente, la muestra se debe sujetar a diversas transformaciones químicas, como condensaciones y oxidaciones entre otras. Lo anterior para llegar a productos que, a su vez se puedan identificar por reactivos apropiados. Este último procedimiento invierte grandes tiempos y es alternativa única para algunos grupos funcionales; por ello, en el desarrollo experimental de este trabajo no se presentan pruebas para este tipo. Existe un número importante de grupos funcionales (Tabla 19), los cuales, mínimamente se recomienda sean reconocidos, ya que son parte básica del vocabulario en Química Orgánica, de la misma forma en la Tabla 20 se resumen de manera general los diferentes ensayos a la gota que se sugiere desarrollar en el transcurso de ésta práctica.

Tabla 19. Grupos Funcionales más comunes en Química Orgánica.

Grupos Funcionales	Tipo de Compuesto	Formula General
$\text{—CH}_2\text{—}$ Saturados	Alcanos	$\text{R—CH}_2\text{—R}$ $\text{R} = \text{H, alquilo, arilo}$
>C=C<	Alquenos	$\text{R}_2\text{C=CR}_2$ $\text{R}_2 = \text{H, alquilo, arilo}$
	Arenos	ArH
$\text{—C}\equiv\text{C—}$ Insaturados	Alquinos	$\text{R—C}\equiv\text{C—R}$ $\text{R} = \text{H, alquilo, arilo}$
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ Hidroxilo	Alcoholes Fenoles	R—OH $\text{R} = \text{Alquilo}$ $\text{R} = \text{Arilo}$
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ Carbonilo	Aldehídos Cetonas	$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R'}$ $\text{R} = \text{Alquilo, arilo}$ $\text{R}' = \text{H}$ $\text{R} = \text{R}' = \text{Alquilo, arilo}$
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ Carboxilo	Acidos Carboxílicos	$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ $\text{R} = \text{H, alquilo, arilo}$
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—Z}$ Derivados de Acidos Carboxílicos	Amidas (amidas cíclicas = lactamas) Esteres (ésteres cíclicos = lactonas) Halogenuros de acilo Anhídridos Carboxílicos Imidas	$\text{R} = \text{H, alquilo, arilo}$ $\text{Z} = \text{—NR}_2$ $\text{Z} = \text{—OR}$ $\text{Z} = \text{Halógenos}$ $\text{Z} = \text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}$ $\text{Z} = \text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—Z}$
$\text{—}\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{—N}$ Amino	Aminas Primarias Secundarias Terciarias	R—NH_2 $\text{R—}\overset{\text{R}}{\text{N}}\text{H}$ $\text{R} = \text{Alquilo, arilo}$ $\text{R—}\overset{\text{R}}{\text{N}}\text{—R}$
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NO}_2$ Nitro	Nitro	R—NO_2 $\text{R} = \text{Alquilo, arilo}$

Tabla 19. (continuación).

Grupos Funcionales	Tipo de Compuesto	Formula General
$\begin{array}{c} \\ -C-C\equiv N \\ \\ \text{Nitrilo} \end{array}$	Ciano	$R-CN$ $R = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \\ \text{Tiol o Mercapto} \end{array}$	Mercapto	$R-SH$ $R = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-S-C- \\ \quad \\ \text{Tioéter o Sulfuro} \end{array}$	Sulfuro	$R-S-R$ $R = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \\ \text{Alcoxilo} \end{array}$	Eter	$R-O-R'$ $R = R' = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ -S-OH \\ \\ O \\ \text{Sulfonilo} \end{array}$	Acido Sulfónico	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-S-OH \\ \\ O \end{array}$ $R = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} O \\ \\ -S- \\ \\ O \\ \text{Derivados de} \\ \text{ácido sulfonilo} \end{array}$	Halogenuro de Sulfonilo Sulfonamidas Sulfona	$\begin{array}{c} O \\ \\ Z-S-R \\ \\ O \end{array}$ $R = \text{H, alquilo, arilo}$ $Z = \text{Halógeno}$ $Z = \text{Amida}$ $Z = \text{Alquilo, arilo}$
$\begin{array}{c} -N=N- \\ \text{Azo} \end{array}$	Azo	$R-N=N-R$ $R = \text{Ariilo}$
$\begin{array}{c} Z-N=N- \\ \text{Derivados de azo} \end{array}$	Sales de diazónio Halogenuros diazo	$Z-N=N-R$ $R = \text{Alquilo, arilo}$ $Z = \text{Halógeno}$

Tabla 20. Resumen de Pruebas a la Gota para Varios Grupos Funcionales.

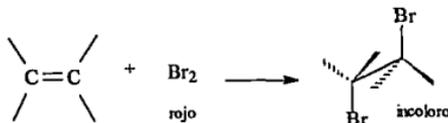
<p>INSATURADOS (olefinas)</p> <p>1. Prueba de Br_2/CCl_4 2. Prueba de Baeyer</p>	<p>(A)</p> <p>3. Reactivo de Tollens 4. Reactivos de Fehling y Benedict 5. Prueba de la Fucsina</p>
<p>HALUROS</p> <p>1. Prueba de $\text{AgNO}_3/\text{EtOH}$ 2. Prueba con $\text{NaI}/\text{Me}_2\text{CO}$ 3. Prueba de Beilstein</p>	<p>ACIDOS CARBOXILICOS</p> <p>1. Prueba con Indicadores</p>
<p>FENOLES</p> <p>1. Prueba de FeCl_3 2. Prueba de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 3. Prueba de $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>ESTERES, ANHIDRIDOS Y HALUROS DE ACIDOS</p> <p>1. Prueba con Hidroxamato férrico</p>
<p>ALCOHOLES</p> <p>1. Oxidación con H_2CrO_4 2. Prueba de Lucas</p>	<p>AMINAS</p> <p>1. Prueba de Hinsberg 2. Prueba con HNO_2</p>
<p>GRUPO CARBONILO (A = Aldehído; C = Cetona)</p> <p>1. Prueba con 2,4-Dinitrofenilhidrazina (A y C)</p>	<p>NITRO</p> <p>1. Prueba con Sulfato Amonio Ferroso</p>
<p>(C)</p> <p>2. Prueba con Iodoformo</p>	<p>MERCAPTANOS</p> <p>1. Prueba con Nitroprusiato Sódico 2. Prueba con Isatina</p>

Procedimiento Experimental.

En la presente experimentación se sugiere una serie de pruebas típicas a la gota, que podrán realizarse de forma muy rápida en el laboratorio para identificar los posibles grupos funcionales en un compuesto orgánico, sin embargo para el caso de los grupos amida y nitrilo no se sugiere ningún ensayo ya que se recurriría a una hidrólisis básica que requiere de mayor tiempo y que además no es considerada como una prueba a la gota.

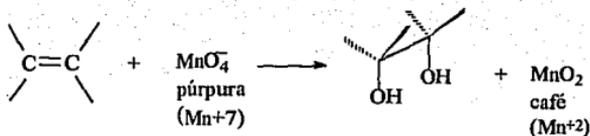
Hidrocarburos Insaturados.

1. **Bromo en Tetracloruro de carbono.** La prueba de bromo en tetracloruro de carbono está en función de la adición de bromo en disolución a un doble o triple enlace C - C para dar un derivado dibromado incoloro. Los compuestos aromáticos no reaccionan con bromo en tetracloruro de carbono pero pueden reaccionar en ciertos casos mediante un proceso de sustitución, así, sólo los anillos aromáticos que tienen grupos electrodonadores como sustituyentes (-OH, -OR, o -NR₂) dan la reacción de sustitución.



Ensayo : Disolver 3-4 gotas (40-60 mg) del compuesto problema en 2 mL de tetracloruro de carbono, goteando posteriormente una disolución al 2% de bromo en tetracloruro de carbono con agitación constante. Si se requieren de más de dos gotas de la disolución de bromo para hacer permanente el color rojo del bromo y no hay desprendimiento de HBr, hay evidencia de insaturación. Si la disolución no se decolora preparar un segundo tubo con el mismo número de gotas que el anterior y colocar el primer tubo en un lugar obscuro y el segundo iluminarlo con luz UV por 10 min, y comprobar su primera afirmación.

2. **Prueba de Baeyer (ensayo con permanganato de potasio).** El ensayo es positivo para dobles y triples enlaces C - C, pero no es válida para anillos aromáticos. La prueba de Baeyer, aunque es superior a la prueba de bromo para compuestos insaturados, a su vez presenta complicaciones debido a que todas las sustancias que son fácilmente oxidables dan una prueba positiva. En la siguiente ecuación se muestra que, a medida que la reacción prosigue, la disolución se vuelve alcalina, por lo que es necesario evitar el uso de una disolución fuertemente alcalina, ya que lo anterior puede cambiar la naturaleza de la prueba y es recomendable realizar el ensayo en un medio neutro. Otros grupos funcionales que suelen oxidarse fácilmente pueden dar una prueba positiva con permanganato de potasio tales como aldehídos, algunos alcoholes, fenoles y aminas aromáticas.



Ensayo : Agregar a 2 ó 3 gotas del compuesto problema (si es sólido, disolver 30 mg en 3 mL de etanol libre de acetona) acto seguido adicionar el Reactivo de Baeyer gota a gota. Si se requiere más de una gota de la disolución para obtener un color púrpura hay una insaturación presente aunque si hay un grupo funcional susceptible de ser oxidado la prueba también se presenta positiva.

Haluros.

1. Prueba de Beilstein. Los halógenos son detectados fácilmente por esta prueba, pero no diferencia entre el cloro, bromo u yodo. Un prueba positiva resulta de la formación de un haluro cúprico, cuando el haluro orgánico es calentado con cobre.

Ensayo : Tomar con unas pinzas un alambre largo de platino (cobre o el grafito de un lápiz), sumergir la punta en ácido clorhídrico y calentarla a la flama azul del mechero Bunsen con el fin de eliminar impurezas presentes de halógenos, repetir por lo menos en dos ocasiones la inmersión en HCl y el calentamiento hasta obtener la flama amarilla-azul del mechero. Colocar en la punta del alambre una pequeña cantidad del compuesto y calentar a la flama del mechero Bunsen. La presencia de una flama verde indica una prueba positiva.

La prueba es sensible a pequeñas cantidades de halógenos en compuestos orgánicos. Algunos ácidos dan una prueba positiva débil, pero generalmente este comportamiento debe de ser interpretado con precaución. Si la flama persiste en su coloración característica amarilla-azul, la prueba es negativa.

1. Prueba con Nitrato de Plata en Etanol. Esta, es empleada para haluros y no distingue entre cloruros, bromuros y ioduros pero distingue haluros lábiles (reactivos) de haluros que no reaccionan. Los haluros vinílicos o sustituidos en anillos aromáticos generalmente no dan una prueba positiva.

La mayoría de los compuestos reactivos son aquellos que tienen habilidad para formar un carbocatión estable, los halógenos, bencílicos, alílicos y los haluros terciarios reaccionan inmediatamente; los haluros secundarios y primarios no reaccionan a temperatura ambiente.



Ensayo : Disolver un poco del compuesto en una cantidad mínima de etanol y añadirlo a una disolución de nitrato de plata en etanol al 2 %. La prueba es positiva si existe la formación de un precipitado; si no se observa una reacción después de 5 min la disolución debe ser calentada ligeramente en un baño maría.

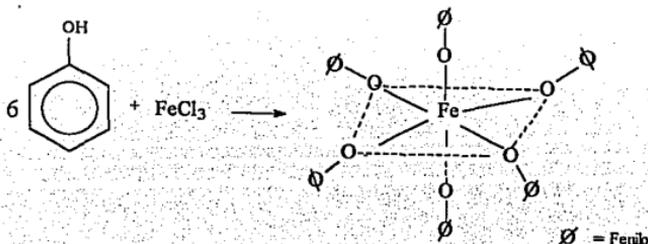
2. Prueba de Yoduro de Sodio en Acetona. La prueba de yoduro de sodio en acetona es una medida de reactividad (SN2). Generalmente, los haluros tales como los primarios alílicos a bencílicos reaccionan dando un precipitado dentro de los 3 min. Los haluros que reaccionan moderadamente dan un precipitado hasta ser calentados; y los haluros no reactivos como los terciarios, arilo, *neopentilo* y vinilo no precipitan ni aún siendo calentados.



Ensayo : Añadir a 2 mL de una disolución de yoduro de sodio en acetona al 15 % un poco del compuesto desconocido, agitar bien y si no se forma un precipitado después de 5 min, calentar la disolución en un baño maría. Esta prueba es para bromuros y cloruros de alquilo reactivos ya que el yoduro de sodio es soluble en acetona pero el bromuro de sodio y cloruro de sodio no lo son.

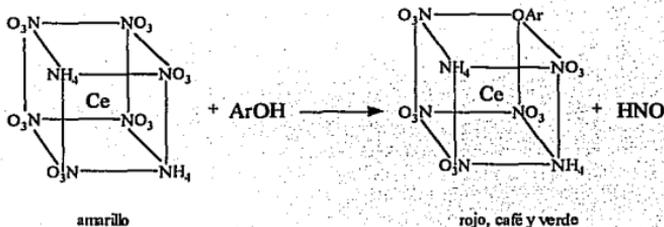
Fenoles.

1. Prueba del Enol Cloruro Férrico. Algunos fenoles y compuestos relacionados forman compuestos de coordinación coloreados con el hierro, donde 6 moléculas de un fenol monohídrico se combinan con un átomo del metal en la forma de un anión complejo, la presencia de una coloración roja, azul, verde o púrpura indican una prueba positiva. Los enoles alifáticos (acetato de etilo, acetilacetona) dan una prueba positiva. Algunos fenoles no dan reacciones coloradas, pero reaccionan positivamente con nitrato cérico.



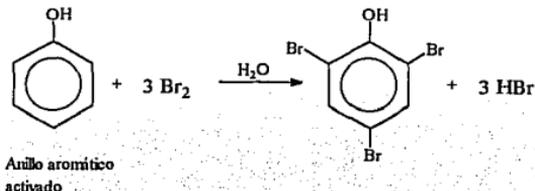
Ensayo : Añadir a 5 mL de etanol de 1 a 2 gotas de disolución acuosa del compuesto problema y unas gotas de disolución acuosa de cloruro férrico al 3%. Agitar bien y observar. Esta prueba resulta positiva para el fenol; ácido salicílico; 2-naftol; catecol (*o*-dihidroxibenceno); alcohol alílico y en general enoles alifáticos.

2. Prueba de Nitrato Cérico. Alcoholes y fenoles, de menos de 10 átomos de carbono dan una prueba positiva con el reactivo de nitrato cérico y presentan cierta coloración con la destitución del ión nitrato al anión hexanitrato cerato. Los alcoholes dan un color rojo y los fenoles un precipitado café o verde-café en agua; en dioxano, los fenoles producen una disolución de coloración café-rojo.



Ensayo : Añadir 2-3 mL de agua y 0.5 mL del reactivo de nitrato cérico a *ca* 5 gotas de disolución del compuesto problema al 5%; agitar perfectamente y note el cambio del compuesto problema a ensayar si no es soluble en agua, puede disolverse en 1-2 mL de dioxano antes de añadir el nitrato cérico.

3. Prueba de Bromo en agua. Es positiva para compuestos aromáticos con sustituyentes que activan al anillo. La reacción es de sustitución electrofílica aromática donde se introduce bromo al anillo aromático en las posiciones *orto* y *para* disponibles en el anillo. Los fenoles son los substratos más comunes que brindan una prueba positiva, sin embargo, algunos derivados de la anilina y compuestos alcoxiaromáticos también pueden dar un resultado positivo.

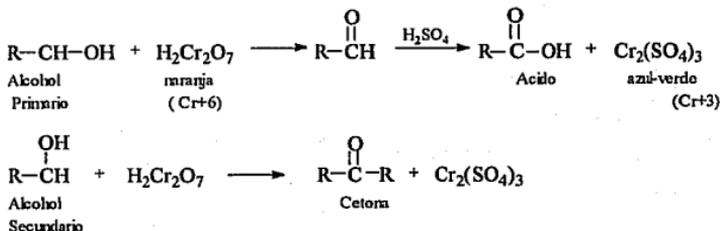


Ensayo : Añadir al compuesto desconocido una disolución saturada de bromo en agua, gota a gota y con agitación, hasta que el color rojo del bromo persista. La prueba es positiva por

la precipitación de un producto sustituido insoluble en agua y obviamente la ausencia de coloración debida al bromo molecular.

Alcoholes.

1. **Oxidación con Acido Crómico.** Para alcoholes de peso molecular más altos que son insolubles en disolución acuosa, la prueba de oxidación puede llevarse a cabo utilizando acetona y ácido crómico. Bajo estas condiciones el producto de reducción precipita de color azul-verde y se hace visible una disolución naranja, esta prueba también resulta positiva para alcoholes primarios y secundarios.

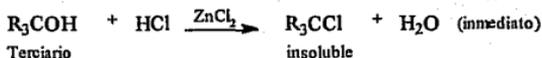
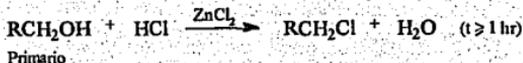


Ensayo : Añadir a 2 mL de acetona dos gotas (20 mg) del compuesto problema; a esta mezcla agregar dos gotas de ácido crómico. Observar cualquier cambio que ocurra en los primeros 5 seg, ya que estos darán prueba positiva de algún alcohol presente; ignore cualquier cambio que suceda más tarde. Si es posible realizar una prueba control con una muestra de acetona, esta prueba es positiva para *sec*-butanol, *t*-butanol y alcohol bencílico. (Precaución : el anhídrido crómico es corrosivo y venenoso, el contacto con materia orgánica puede causar inflamación.).

2. **Prueba de Lucas.** La prueba de Lucas se emplea para distinguir entre un alcohol primario, secundario y uno terciario. El reactivo utilizado, es una mezcla de ácido clorhídrico concentrado con cloruro de zinc, reacciona con el alcohol convirtiéndolo en su correspondiente cloruro de alquilo. Con este reactivo, los alcoholes primarios no reaccionan apreciablemente, los alcoholes secundarios reaccionan más rápidamente y los alcoholes terciarios reaccionan aún más rápido. Una prueba positiva está en función de que el alcohol sea soluble en el reactivo, mientras que el cloruro de alquilo no lo es; así, la formación de una segunda fase o una emulsión consistente son indicio de una prueba positiva.

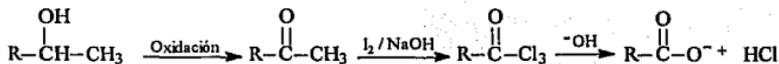
Esta prueba es recomendable emplearla con alcoholes mono funcionales con seis o menos átomos de carbono, así como, alcoholes poli funcionales de punto de ebullición menor a 150 °C. En esta prueba, la presencia de cloruro de zinc, el cual es un ácido de Lewis, incrementa la reactividad de los alcoholes para con el ácido clorhídrico.

Alcoholes



Ensayo : Agregar rápidamente a 0.5 mL del compuesto problema 3 mL del reactivo de Lucas de 25-27 °C recién preparado. Agitar fuertemente la mezcla, y después dejarla reposar. Los alcoholes terciarios dan una separación (emulsión) inmediata de cloruro, los alcoholes secundarios requieren *ca* 5 min, pero la mayoría de los alcoholes primarios no reaccionan significativamente en menos de 1 hr. Si el resultado es positivo realizar una segunda prueba utilizando solamente ácido sulfúrico concentrado en lugar del reactivo de Lucas. Este reactivo reacciona menos y normalmente da emulsiones de cloruros por debajo de los 5 min tan sólo para los alcoholes terciarios, la prueba resulta positiva para alcoholes *n*-propil, *sec*-butil, *t*-butil y alcohol alilo.

3. Prueba del Iodoform. La prueba con iodoformo es específica para estructuras características R-CHOH-CH₃ (R puede ser H). Esta prueba manifiesta inicialmente la oxidación del alcohol a R-CO-CH₃, el cual posteriormente es iodatado, formando así cristales insolubles de iodoformo.



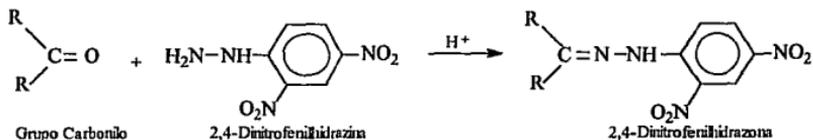
Ensayo : Mezclar 5 gotas del compuesto problema (50 mg) con 2 mL de agua y 2 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Añadir gota a gota y con agitación una disolución de yodo en yoduro de potasio al 10 %, hasta un color café persistente.

En algunos compuestos se presenta un precipitado de yodoformo en frío inmediatamente de color amarillo-limón de olor característico, si no es así, calentar la disolución a 60 °C a baño maría.

Si el color café mengua, añadir más de la disolución de yoduro hasta que persista el color, adicionar unas gotas de una disolución de sodio para eliminar el exceso de yodo, diluya la mezcla con 5 mL de agua y dejar reposar por 10 min a temperatura ambiente. Esta prueba resulta positiva para el *n*-propanol, *sec*-butanol, *t*-butanol, *n*-butanol y alcohol alílico.

Grupo Carbonilo

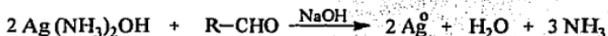
1. **Prueba con 2,4-Dinitrofenilhidrazina.** Todos los aldehídos y cetonas forman fácilmente 2,4-dinitrofenilhidrazonas de color amarillo a rojo oscuro con la 2,4-dinitrofenilhidrazina. Los derivados amarillos se forman de grupos carbonilo aislados y los derivados que van de naranja-rojo a rojo provienen de aldehídos o cetonas conjugadas con dobles enlaces o anillos aromáticos. Si esta prueba resulta positiva es conveniente diferenciar una cetona de un aldehído, para ello, se sugiere realizar ensayos específicos de aldehídos.



Ensayo : Adicionar 0.5 g del compuesto problema a 20 mL de alcohol al 95 % y disolverlo. Agregar lentamente la 2,4-dinitrofenilhidrazina, manteniendo la reacción a temperatura ambiente. La cristalización de la hidrazona se efectúa en un máximo de 10 minutos y es una prueba positiva de la presencia de cetonas, además los cristales se puede recrystalizar en etanol.

Aldehídos

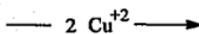
1. **Reactivo de Tollens (espejo de plata).** La prueba para aldehídos con el reactivo de Tollens del espejo de plata involucra la reducción de una disolución alcalina de hidróxido de amonio de plata a plata metálica y la oxidación del aldehído al ácido carboxílico correspondiente.



Ensayo : Añadir 2 gotas del compuesto problema a 1 mL del reactivo de Tollens y dejar reposar durante 10 min. Si la reacción no ocurre en este lapso de tiempo, calentar la mezcla a baño maría a 40 °C por 5 minutos. La prueba positiva de la presencia de un aldehído es la formación de un espejo de plata o un precipitado negro de plata finamente dividido.

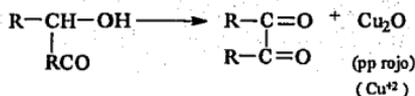
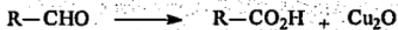
2. **Reactivos de Fehling y Benedict.** El reactivo de Fehling o el de Benedict se emplea para detectar sustancias reductoras tal es el caso de los aldehídos que reducen al Cu^{++} a óxido cuproso el color del precipitado puede ser amarillo o rojo dependiendo de la naturaleza y cantidad del agente reductor. La baja concentración de los iones Cu^{++} en la disolución de Fehling o Benedict es suficiente para reaccionar, al calentar con los compuestos orgánicos que pueden reaccionar como agentes reductores fuertes en disolución alcalina.

Reactivo de Fehling
(Complejo de Tartrato)



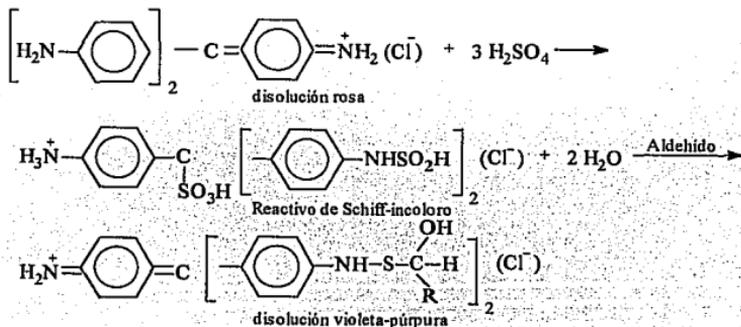
Reactivo de Benedict
(Complejo de Citrato)

+



Ensayo : Agregar a 50 mg del compuesto problema *ca* 1-2 mL del reactivo de Fehling o Benedict y calentar la mezcla a ebullición en baño maría. La prueba positiva de la presencia de un aldehído se visualiza con un precipitado de color amarillo a rojo característico del Cu₂O, visible con iluminación por reflexión o en el fondo del recipiente que lo contenga al cabo de unas horas de reposo. Es posible detectar cantidades pequeñas de azúcares (aldosas y cetosas), fenilhidrazina y otros derivados de la hidrazina.

3. Prueba de la Fuchsin. La fuchsin es un colorante rosa del trifenilmetano y el ácido sulfuroso la decolora destruyendo la estructura quinoide al formar el ácido leucosulfónico que es inestable y pierde ácido sulfuroso cuando se trata con un aldehído, restaurando la estructura quinoide de color violeta-púrpura. La presencia de un color ligeramente rosado en el reactivo no se considera como una prueba positiva para aldehídos. Debe tenerse precaución al interpretar el ensayo, ya que algunos compuestos orgánicos producen un color rosa con el reactivo cuando se agitan al aire; otros compuestos como las cetonas α, β-insaturadas, se combinan con el ácido sulfuroso y de esta forma invierten la primera reacción.



Ensayo : Disolver el compuesto problema si es un sólido en agua o alcohol y agregar 2 mL del reactivo de Fuchsin. Observar la aparición de un color violeta o azul que indica una prueba positiva.

Ácidos Carboxílicos.

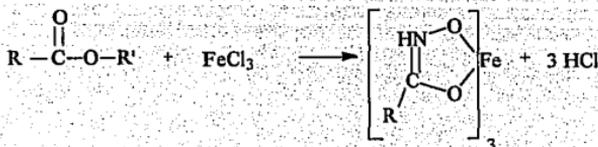
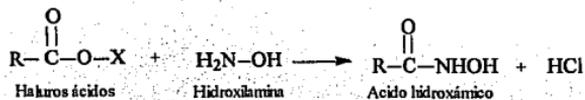
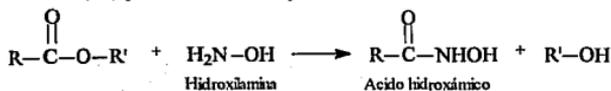
1. **Prueba con indicadores.** Este es un ensayo que no debe ser pasado por alto, en el cual se puede verificar rápidamente la presencia de grupos funcionales ácidos o básicos. La mayor parte de los compuestos con reacción ácida, que contienen únicamente C, H y O son ácidos carboxílicos y fenoles. Los ácidos reaccionan con los álcalis por lo que se les puede identificar con un indicador como lo es la fenolftaleína que da como prueba positiva al virar de rosa a incolora.

Ensayo : a) Comprimir una gota o un cristal del compuesto desconocido sobre un papel tornasol azul humedecido verificando que torne a rojo en caso de estar presente un grupo carboxílico.

b) Agregar a una placa de ensayos 1 gota de disolución de NaOH coloreada con fenolftaleína y verter un poco de sustancia. Si se decolora, es positiva la prueba para ácidos carboxílicos. Da buen resultado con los fenoles fuertemente ácidos, con combinaciones con grupos oximetileno, con los ésteres acetil-malónicos, con los ácidos barbitúricos, con los ácidos sulfónicos y sulfínicos, con los clorhidratos de bases débiles, con los cetoendoles y, en parte, con los anhídridos de ácido.

Esteres.

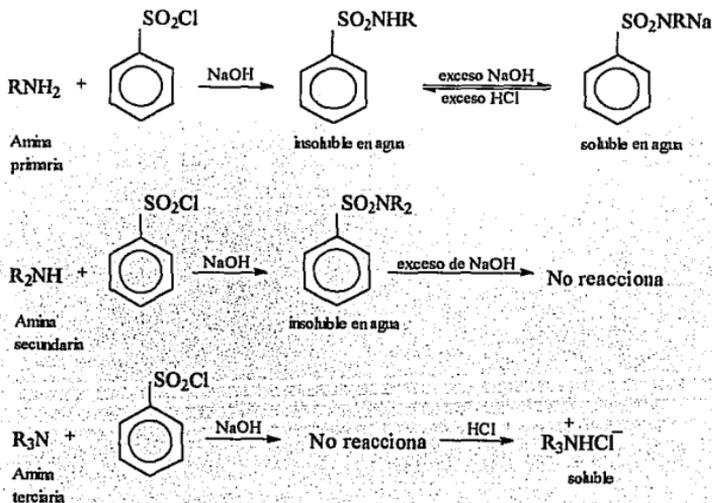
1. **Prueba de Hidroxamato Férrico.** Esta prueba es también usada indirectamente para identificar haluros ácidos y anhídridos de ácido, transformando estos primeramente a un éster, así éste ensayo detecta la presencia del grupo éster mediante el uso de hidroxilamina y cloruro férrico. La hidroxilamina transforma el éster a un ácido hidroxámico, el cual se coordina con el Fe (III) para formar una especie colorida.



Ensayo : Añadir a unas cuantas gotas (50 mg) del compuesto problema, 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina en metanol al 7% ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$). Agregar hidróxido de potasio metanólico al 10% justo hasta que se torne la disolución a azul, y entonces verter 0.5 mL más. Calentar la disolución a ebullición permitiendo después que se enfríe ligeramente para posteriormente acidificarla con ácido clorhídrico en metanol al 7%, hasta tornar la disolución a rosa-rojizo; verter entonces 2 gotas de una disolución de cloruro férrico al 3%. Si es necesario añada unas gotas más de cloruro férrico hasta desarrollar la coloración. La aparición de un color rojo a violeta se percibe durante la formación de hidroxamato férrico : $\text{Fe}(\text{O-NHCOR})_3$. Los fenoles y enoles alifáticos dan un color similar cuando reaccionan con el cloruro férrico.

Aminas.

1. Prueba de Hinsberg. El método de Hinsberg para separar aminas se fundamenta en que las sulfonamidas de las aminas primarias son solubles en álcali, mientras que las de las aminas secundarias no lo son. Ya que las aminas terciarias no dan amidas, el método proporciona un medio para clasificar y separar los tres tipos de amina. Sin embargo, los resultados de la prueba de Hinsberg no deben usarse sólo para clasificar aminas, también es necesario considerar la solubilidad del compuesto original. Si el compuesto es anfótero, es decir, soluble tanto en ácido como en álcali, el método de Hinsberg no sirve para distinguir entre las tres clases, ya que la acidulación precipita el ácido libre; este hecho, considerado aisladamente, indicaría que el compuesto original era una amina primaria y no una amina secundaria.



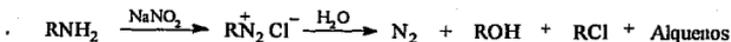
Ensayo : Agregar a 8-10 gotas del compuesto problema, 10 mL de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 10% y de 14-15 gotas de cloruro de bencensulfonilo (**cuidado, es lacrimógeno**). Agitar vigorosamente y notar alguna reacción. Calentar la mezcla ligeramente con agitación (evitando que ebulle), eliminando así, el desagradable olor a cloruro de bencensulfonilo. La mezcla de reacción debe ser alcalina en este punto, si no es así añadir más base. Permita que se enfríe la mezcla en un baño de hielo y quite por filtración o decantación cualquier residuo que haya quedado. Acidificar la disolución acuosa con ácido clorhídrico concentrado, enfriar a temperatura ambiente, agitar perfectamente y observar el resultado.

Si se forma un precipitado en medio alcalino, hay presencia de una amina secundaria si el precipitado se observa después de acidificar es indicativo de una amina primaria. Las aminas terciarias no reaccionan aparentemente en medio básico pero hay solubilidad del residuo al acidular.

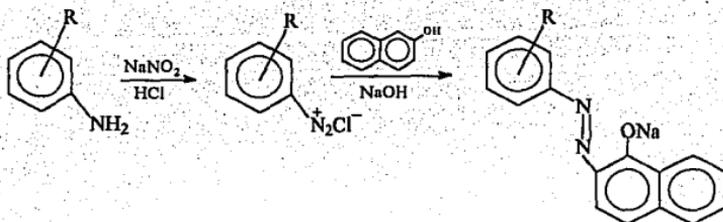
2. Prueba con Acido Nitroso. Las aminas primarias aromáticas y alifáticas reaccionan con el ácido nitroso, generando el correspondiente ion diazonio, por otro lado, las aminas secundarias pueden formar compuestos N-nitrosos, que son aceites o sólidos amarillos. Como el ácido nítrico, el ácido nitroso es un agente que puede llevar a cabo reacción SEA ataca sólo anillos aromáticos que reaccionan fácilmente por sustitución tales como los fenoles y aminas terciarias.

Ensayo. Disolver ca 50 mg (2 gotas) del compuesto problema en 2 mL de ácido clorhídrico 2N y enfriar la disolución a 0-5 °C en un baño de hielo. Añadir ca 5 gotas de una disolución acuosa de nitrito de sodio fría al 20% .

a) La aparición inmediata de un gas incoloro (nitrógeno) es indicativo de una amina alifática primaria.



b) Las aminas aromáticas primarias dan sales de diazonio que son estables a bajas temperaturas. Si no se observa desprendimiento vigoroso de nitrógeno, añadir unas cuantas gotas de mezcla de reacción fría a una disolución de 50 mg de β-naftol en 2 mL de hidróxido de sodio 2N. La formación de un compuesto azo seco de coloración naranja-rojo es indicativo de una amina aromática primaria.



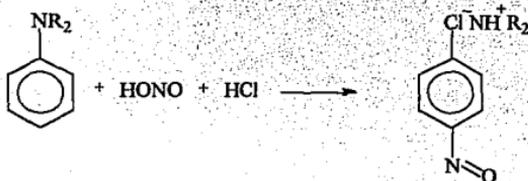
c) Si no hay nitrógeno involucrado, pero se separa un líquido insoluble amarillo o naranja, la amina desconocida es secundaria, y puede perfilarse como aromática, o como alifática.



d) Si no se observa una reacción apreciable, es indicativo de tener una amina terciaria, cuya sal de ácido clorhídrico es insoluble en disolución ácida.

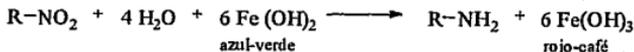


Puede resultar una coloración amarilla de la reacción de un *N,N*-dialquilanilina con ácido nítrico; el derivado *p*-nitroso es verde, pero en disolución ácida, su sal es amarilla.



Grupo Nitro.

1. Prueba con Sulfato de Amonio Ferroso. Los compuestos nitro tanto alifáticos como aromáticos son reducidos por el hidróxido ferroso a aminas en un lapso de tiempo relativamente corto (ca 1 min), así, un cambio de color en el precipitado que va de un azul-verde formado por el hidróxido ferroso a un rojo-café, se considera una prueba positiva, pero un ligero oscurecimiento del óxido ferroso o un precipitado verdusco del hidróxido férrico indica un ensayo negativo.



Ensayo : Añadir a 1.5 mL de sulfato de amonio ferroso al 5 % recientemente preparado, un poco del compuesto problema y agitar perfectamente, entonces adicionar una gota de ácido sulfúrico 3N y 1 mL de hidróxido de potasio 2N. Colocar un tapón al tubo y agitar vigorosamente. La prueba es positiva si se forma un precipitado rojo-café.

Mercaptanos

1. Prueba con Nitroprusiato Sódico.

Ensayo : Disolver el compuesto problema en agua, dioxano o alcohol y añadir algunas gotas de disolución de amoniaco 2N y algunas gotas de nitroprusiato sódico al 5 %. Si se observa una coloración violeta-rojiza resulta ser positiva la prueba. Los aldehídos y los alcoholes no interfieren.

2. Prueba con isatina.

Ensayo : Agregar a una gota del compuesto problema 1-2 gotas de una disolución de isatina en H_2SO_4 diluido al 1%; una coloración verde delata la presencia del mercaptano. Los aldehídos y los alcoholes interfieren en los resultados.

Preparación de los Reactivos empleados en el Procedimiento Experimental.

Reactivo de Baeyer. Disolver 1 g de permanganato de potasio en agua destilada y aforar a 100 mL.

Nitrato Cérico. Disolver 3 g de nitrato de amonio cérico en 8 mL de ácido nítrico diluido (1 mL de ácido nítrico concentrado en 7 mL de agua).

Acido Crómico. Disolver 10 g de anhídrido crómico en 40 mL de ácido sulfúrico al 25 %.

Reactivo de Lucas. Disolver 34 g de cloruro de zinc anhidro en 27 g (23 mL) de ácido clorhídrico concentrado, agitar y enfriar para evitar la pérdida de ácido clorhídrico.

Iodoformo. Disolver 10 g de cristales de yodo en una disolución de 20 g de yoduro de potasio en 80 mL de agua y agitar hasta que el yodo se haya disuelto.

2,4-Dinitrofenilhidrazina. Añadir 3 mL de agua a 0.6 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina y gotear enseguida a la disolución 2 mL de ácido clorhídrico concentrado sin dejar de agitar; enfriar la disolución y añadir entonces 10 mL de alcohol al 95%.

Reactivo de Tollens. A una disolución al 5 % de nitrato de plata, adicionar una gota de la disolución de hidróxido de sodio al 10 %, añadir una disolución fresca de amoniaco diluida (al 2%) gota a gota, con agitación constante hasta que el precipitado de óxido de plata se disuelva. Para obtener un reactivo sensible es necesario evitar un exceso de amoniaco.

Reactivo de Fehling. Mezclar volúmenes iguales de las siguientes disoluciones : a) disolver 7.5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua ; b) disolver 35 g de tartrato más 25 g de potasio en 100 mL de agua.

Reactivo de Benedict. Disolver 173 g de citrato de sodio hidratado y 100 g de carbonato de sodio anhidro en 800 mL de agua destilada, con calentamiento. Filtrar la disolución. Añadir al filtrado una disolución de 17.3 g de sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), disueltos en 100 mL de agua destilada. Diluir la combinación de ambas disoluciones a 1 L.

Reactivo de Fuchsina. Disolver 0.5 mg de fuchsina (clorhidrato de *p*-rosanilina) en 500 mL de agua destilada y filtrar la disolución, preparar una disolución saturada de anhídrido sulfuroso, mezclar perfectamente con la disolución filtrada de fuchsina y dejar reposar por una noche; el reactivo obtenido debe ser incoloro.

Bibliografía.

- 1.- R. ADAMS, R. JOHNSON, C. F. WILCOX, *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*, 7th ed., MacMillan Publishing Co, New York, 1979.
- 2.- E. HARDEGGER, *Introducción a las Prácticas de Química Orgánica*, Revérte, Madrid, 1965.
- 3.- J. T. SHARP, I. GOSNEY, A. G. ROWLEY, *Practical Organic Chemistry*, Chapman and Hall, New York, 1989.
- 4.- R. L. SHRINER, R. C. FUSON, D. Y. CURTIN, *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, Limusa, México D. F., 1991.
- 5.- D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ, *Introducción to Organic Laboratory Techniques a Contemporary Approach*, 2th ed., Saunders College Publishing, New York, 1982.
- 6.- R. M. ROBERT, J. C. GILBERT, L. B. RODEWALD, A. S. WINGROVE, *An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1969.
- 7.- T. L. JACOBS, W. E. TRUCE, G. R. ROBERTSON, *Laboratory Practice of Organic Chemistry*, 5th ed., Collier MacMillan Publishers, London, 1974.
- 8.- X. A. DOMINGUEZ, *Experimentos de Química Orgánica*, Limusa, México D. F., 1984.
- 9.- C. A. MACKENZIE, *Experimental Organic Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, New York, 1971.
- 10.- R. Q. BREWSTER, C. A. VANDERWERF, W. E. McEWEN, *Curso Práctico de Química Orgánica*, 3 ed., Alhambra, Madrid, 1982.
11. V. E. HEILBRONNER, *Helv.*, 36, 1121, (1953).

TALLER DE ESPECTROSCOPIA APLICADA

En la actualidad, es innegable para el Químico Orgánico el empleo de las muy diversas técnicas espectroscópicas, herramientas útiles de primera mano para la interpretación y consecuente identificación de compuestos orgánicos; de tal forma que en nuestros días surge la necesidad de que los futuros profesionales de este campo se relacionen lo más tempranamente posible en el ámbito de la espectroscopia aplicada.

Así, el presente **Taller de Espectroscopía Aplicada** tiene por finalidad introducir al estudiante de Química en su primer contacto con la Química Orgánica a los aspectos más fundamentales de las técnicas espectroscópicas comunes en el área.

En ningún momento se pretende que este ensayo sea un curso formal, sólo se aspira a que el alumno adquiera las bases y el vocabulario mínimos para distinguir los diferentes aspectos inherentes a las diversas técnicas espectroscópicas.

La propuesta aquí contemplada, incluye primeramente, los principios de cada una de las técnicas espectroscópicas a ensayar; al final se anexa una serie de 9 moléculas con sus respectivos datos espectroscópicos, a efecto de ejercitar los aspectos teóricos revisados.

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION INFRARROJA.

El análisis por espectrofotometría de absorción infrarroja se basa en la interacción de las moléculas, con energía infrarroja. Para entender la forma de esta interacción, es necesario examinar la naturaleza de la energía radiante correspondiente al espectro electromagnético, el cual está constituido por un conjunto de diferentes tipos de radiación electromagnética (luz visible, rayos X, microondas, ondas de radio, etc.).

Usos de la Espectrofotometría Infrarroja.

- Identificación de grupos funcionales en un compuesto orgánico
- Confirma la identidad de un compuesto por comparación con el espectro de una muestra conocida.

La radiación electromagnética presenta un doble comportamiento, en ocasiones tiene propiedades de una partícula (llamada fotón), y en otros se comporta como una onda que viaja a la velocidad de la luz; a su vez las ondas electromagnéticas suelen describirse en base a su longitud (λ), a su amplitud (A) y a su frecuencia (ν) Figura 19.

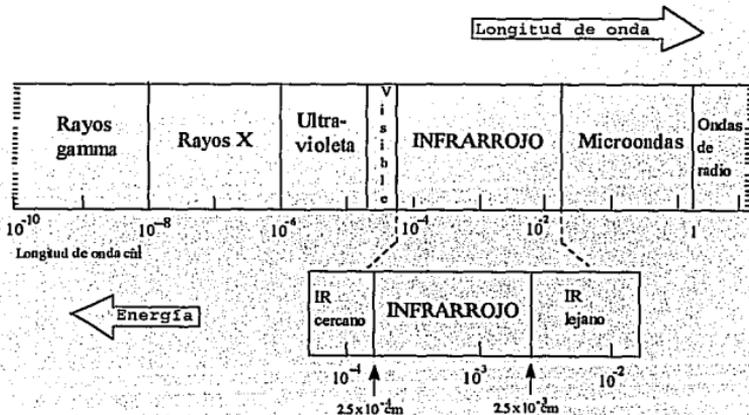


Figura 19. Espectro Electromagnético y las tres regiones del Infrarrojo.

En la **Figura 20**, se indica una onda donde se describe la **longitud de onda (λ)** que es simplemente la distancia de un ciclo completo de la onda; la **amplitud de la onda (A)**, y la **frecuencia (ν)** es el número de ciclos de la onda que pasan por un punto en cierta unidad de tiempo.

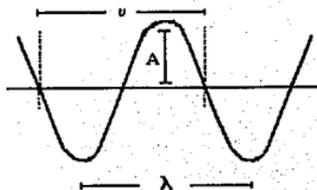


Figura 20.

Así, la **energía electromagnética** se transmite sólo en paquetes discretos de energía (**cuantos**). La cantidad de energía que corresponde a un cuanto, es decir de un fotón para una frecuencia dada se evalúa mediante la siguiente fórmula :

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

E = Energía de un fotón o cuanto (Joules)

h = Constante de Plank (6.62×10^{-34} J·s)

ν = Frecuencia (Hertz)

c = Velocidad de la luz (3×10^{10} cm/s)

λ = Longitud de onda (centímetros)

Regiones del Infrarrojo.

La **región del Infrarrojo (IR)** dentro del espectro electromagnético cubre el intervalo que queda justo por debajo del visible (7.8×10^{-5} - 7.8×10^{-2} cm); sin embargo, solo la región central desde 2.5×10^{-3} - 2.5×10^{-4} cm, reviste interés para el Químico Orgánico. Las longitudes de onda específicas dentro de la región IR suelen expresarse en micrómetros ($1 \mu\text{m} = 10^{-4}$ cm), y las frecuencias, en función del número de onda ($\nu = 1/\lambda$).

Dado que una molécula gana energía cuando absorbe radiación, esta energía debe distribuirse en la molécula de algún modo, por ejemplo, puede dar por resultado un incremento de los movimientos moleculares, haciendo que los enlaces se alarguen flexionen o giren (**Figura 21**).

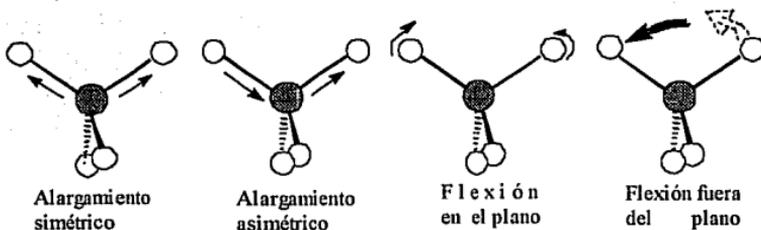


Figura 21.- Opciones de vibración en los enlaces covalentes.

Así, cuando a una molécula se le hace incidir radiación electromagnética infrarroja, el enlace en vibración absorbe energía radiante si las frecuencias de la radiación y de la vibración son iguales.

En consecuencia, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular aumenta en intensidad; por lo que cada frecuencia de luz absorbida por una molécula corresponde a la vibración de un enlace específico (grupo funcional). Debido a lo anterior, puede verse que tipo de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando la absorción cuantizada mediante un espectro de infrarrojo; este, consiste de bandas y no de líneas, debido a que los cambios de energía vibracional simple van acompañados de varios cambios de energía rotacional. Particularmente, estas bandas de energía vibracional-rotacional ($4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$), son de interés analítico para los químicos.

Un espectro de Infrarrojo suele ser una gráfica de radiación transmitida vs longitud de onda; en éste, la frecuencia o la longitud de onda de la absorción depende de : las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Asimismo, la radiación transmitida o absorbida se expresan mediante la transmitancia (T) o la absorbancia (A) respectivamente, dando lugar a diversas intensidades de las bandas.

Interpretación de los Espectros de Infrarrojo

Al respecto, no existen reglas rígidas para la interpretación de este tipo de espectros; sin embargo, hay ciertos requisitos que deben satisfacerse antes de intentar una interpretación de los mismos.

Por fortuna, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro. Si se aprende a reconocer en donde se presentan las absorciones características de los grupos funcionales (Tabla 21), es posible obtener información valiosa sobre la estructura a partir de los espectros de infrarrojo.

Tabla 21. Absorciones características en el Infrarrojo de algunos Grupos Funcionales.

Tipo de Enlace	Posición de la banda (cm ⁻¹)	Intensidad de Absorción
Alcanos C—H	2850-2960	Media a alta
Alquenos =C—H	3020-3100	Media
—C=C—	1650-1670	Media
Alquinos ≡C—H	3300	Alta
—C≡C—	2100-2260	Media
Halogenuros de Alquilo C—Cl	600-800	Alta
C—Br	500-600	Alta
C—I	500	Alta
Alcoholes O—H	3400-3640	Alta y Ancha
Esteres C—O—C	1050-1150	Alta
Compuestos Aromáticos >C—H	3030	Media
	1600, 1500 900-650	Alta Aguda Media
Aminas N—H	3310-3500	Media
C—N	1030, 1230	Media
Compuestos Carbonílicos ^a C=O	1670-1780	Alta
Acidos Carboxílicos O—H	2500-3100	Alta y muy Ancha
Nitrilos C≡N	2210-2260	Media
Compuestos Nitro NO ₂	1540	Alta

^aAcidos, Esteres, Aldehidos y Cetonas.

Para recordar fácilmente la posición de absorciones específicas en el **IR**, es útil dividir en cuatro partes la región del infrarrojo comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} , como se muestra en la **Figura 22**.

1. La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponde a las absorciones debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H. Los enlaces N-H y O-H absorben en el intervalo de 3300 a 3600 cm^{-1} .

2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} ocurre el estiramiento del triple enlace. Tanto los nitrilos como los alquinos presentan bandas en esta región.

3. En la región de 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo (C=O, C=N y C=C); por otro lado, los grupos carbonilo generalmente absorben en el intervalo de 1670 a 1780 cm^{-1} , mientras que el estiramiento de los alquenos suele presentarse en un intervalo estrecho entre 1640 y 1680 cm^{-1} .

4. Por último la zona por debajo de los 1500 cm^{-1} se conoce como la región de las huellas dactilares, en ésta se presenta un gran número de absorciones debidas a las vibraciones de enlaces sencillos C-C, C-O, C-N.

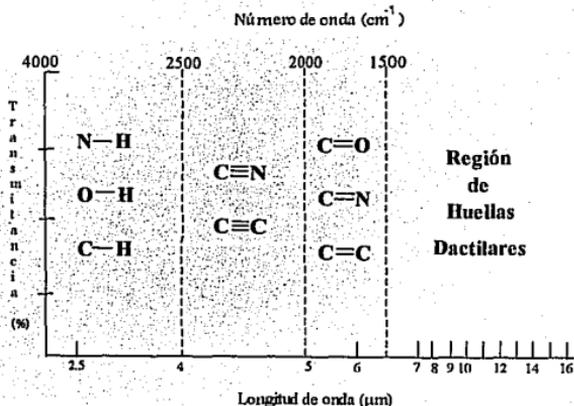


Figura 22. Regiones del Espectro de Infrarrojo.

A continuación, se presentan una serie de espectros de infrarrojo característicos de ciertos compuestos orgánicos en los cuales se resalta la funcionalidad respectiva. Se recomienda a los profesores asesores incrementar el número de los mismos a su criterio.

Bibliografía.

1. E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON, *Tablas para la Elucidación Estructural de los Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, 2.ª ed., Alhambra, Madrid, 1985.
2. L. G. WADE, *Química Orgánica*, 2nd ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México D. F., 1993.
3. T. A. GEISSMAN, *Principios de Química Orgánica*, 2 ed., Reverté, Madrid, 1974.
4. R. CHANG, *Principios Básicos de Espectroscopía*, Editorial AC, Madrid, 1977.
5. R. M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON B, T. C. MORILL, *Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos*, Diana, México D. F., 1967.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

La espectrometría de masas es una técnica analítica, preferentemente para especies orgánicas, que es usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar materiales conocidos así, como para ayudarse a elucidar estructuras; ésto puede ser efectuado con cantidades muy pequeñas (*ca* pg) y actualmente con equipos muy simples en su manejo.

Usos de la Espectrometría de Masas

- Identificación de estructuras de biomoléculas tales como carbohidratos, ácidos nucleicos y esteroides.
- Determinación de fármacos en el cuerpo (**anti doping**).
- Ejecución de análisis forenses, tales como confirmación y cuantificación de drogas.
- Análisis de contaminantes en el medio ambiente.
- Identificación y cuantificación de componentes de mezclas orgánicas complejas.
- Análisis inorgánicos multielementales ultrasensibles.

Origen de la Espectrometría de Masas

La Espectrometría de Masas tiene su origen en el tubo de vacío de J. J. Thomson, que demostró la existencia de electrones y "rayos positivos" en los inicios de este siglo. Thomson, observó que la nueva técnica podía ser usada con éxito por químicos para analizar sustancias químicas, lo cual manifestó en su libro *"Rayos de Electricidad Positiva y sus Aplicaciones al Análisis Químico"*. A pesar de esta observación, la aplicación primaria de la espectrometría de masas residió en los físicos por espacio de casi 30 años; ésta fue usada para descubrir un gran número de isótopos, así como para medir sus masas exactas. Estas medidas dieron lugar a la creación de desarrollos posteriores en diversos campos, abarcando desde la geocronología hasta la investigación bioquímica.

Espectrométero de Masas

El instrumento actual (**Figura 23**) varía en tamaño, desde una caja pequeña como un horno de microondas casero, a grandes instrumentos de investigación que ocupan un laboratorio entero. La muestra (sólida, líquida o gaseosa) es introducida en una cámara de vacío y en seguida ionizada en una fuente de ionización, siendo esto de forma común mediante el bombardeo de las moléculas en estado gaseoso con un haz de electrones, técnica de ionización por impacto electrónico (**IE**), así, se genera una mezcla de iones positivos, negativos y neutros predominando las especies positivas que son las analizadas por esta técnica. Dicho bombardeo se realiza con electrones de un potencial de 70 eV. Los iones (fragmentos) positivos son separados por combinaciones de campo eléctricos (\vec{E}) y/o magnéticos (\vec{B}) de acuerdo a su relación masa carga (m/z), éstos, después son manifestados mediante un detector en el cual los iones generan una corriente eléctrica que es

proporcional al número de iones; finalmente estas señales eléctricas son registradas como un espectro de masas.

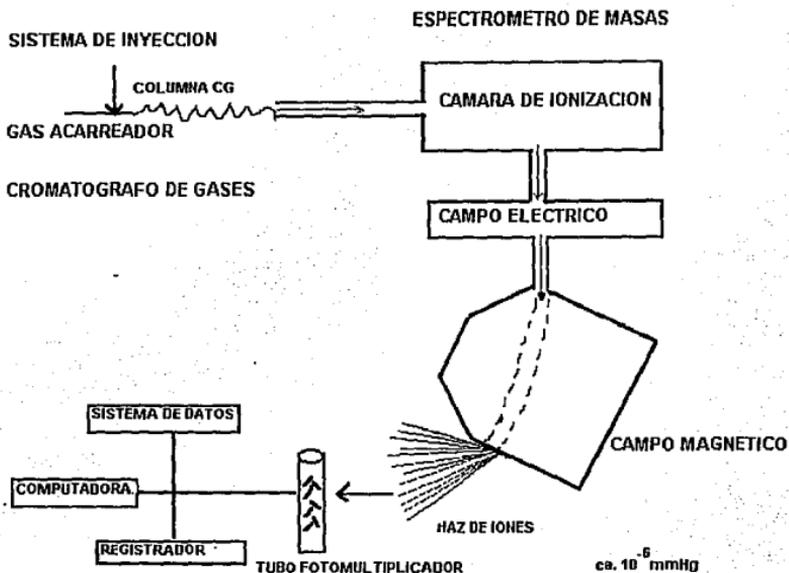


Figura 23. Cromatógrafo de Gases-Espectrómetro de Masas.

En resumen los procesos que ocurren en un espectrómetro de masas (Figura 24) son:

- 1) Ionización y fragmentación de la muestra.
- 2) Separación de fragmentos mediante la relación m/z
- 3) Detección de fragmentos (como corriente eléctrica).
- 4) Registro de señales (espectro de masas).

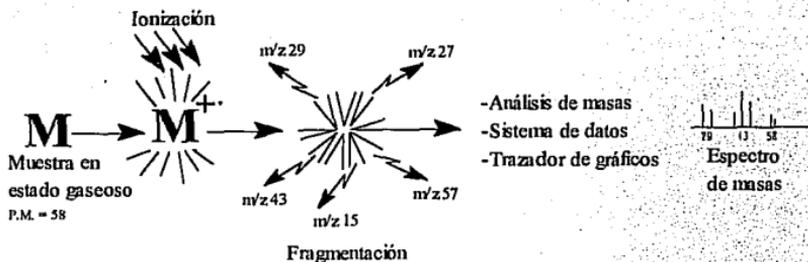


Figura 24. Ionización-Fragmentación, separación, detección y registro de la acetona en un Espectrómetro de Masas.

Características de un Espectro de Masas

Un espectro de masas es una gráfica de abundancia relativa de iones vs su relación m/z . Los iones y sus abundancias relativas permiten en un determinado momento establecer el peso molecular y la estructura del compuesto que está siendo analizado. En el proceso de ionización de la molécula, ésta generalmente se fragmenta originando fragmentos iónicos que aparecen en el espectro donde la relación m/z corresponde al peso del fragmento. Así, comúnmente el fragmento de mayor valor de m/z (M^+ , ion molecular) corresponde a la molécula ionizada y en consecuencia a su vez al peso molecular de la muestra; el fragmento de mayor abundancia relativa (100%) se le conoce como pico base (pb). Otros fragmentos que frecuentemente suelen aparecer, dependiendo del compuesto analizado, son aquellos que implican la pérdida de un grupo metilo y/o de agua, los cuales se indican como $[M - 15]^+$ y $[M - 18]^+$ respectivamente; de manera correspondiente con los espectros que se presentan a continuación, se ejemplifican los conceptos anteriormente descritos, quedando a criterio del maestro responsable del curso ampliar el número de ejemplos.

Acoplamiento a Cromatografía de Gases (CG-EM)

Para obtener el espectro de masas de un compuesto orgánico dado en una mezcla de compuestos, ésta debe ser separada en sus componentes individuales antes de ser analizada. Es así que la Cromatografía de Gases (CG) se acopla a la espectrometría de masas; esta conexión permite a los componentes, ser separados y analizados secuencialmente.

Ionización por Impacto de Electrones.

Para aquellas moléculas que pueden ser evaporadas, la ionización por impacto electrónico (IE) es a menudo la más usada para generar iones para análisis por espectrometría de masas.

La ionización mediante bombardeo con electrones acelerados a un potencial de 70 electrón voltios es un proceso "duro" y altamente energético; puede conducir a una fragmentación abundante que deja un pequeño y, a veces, ningún indicio de ión molecular. Cuando hay ausencia de un ión molecular, el peso molecular y la estructura no son determinados fácilmente; ésto, ha dado lugar al desarrollo de técnicas de ionización de baja energía⁶ o "suave".

En el proceso de ionización IE, la energía de electrones ionizantes es generalmente más grande que la de los enlaces que mantienen a la molécula unida. De esta manera, cuando los electrones con alta energía interactúan con una molécula, la ionización ocurre, los enlaces se rompen y los fragmentos son formados.

Bibliografía.

1. C. H. SULTER, J. WATSON, *Biomedical Applications in Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, 4(1990).
2. G. L. BUSH, *Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry: Principles and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Publishers, 1988.
- gh873. J. T. WATSON, *Introduction to Mass Spectrometry*, Raven Press, New York, 1985.
4. F. W. McLAFFERTY, *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
5. C. A. McDOWELL, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, New York, 1963.
6. A. G. HARRISON, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Florida, 1983.

ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN), representa básicamente otra forma de espectrometría de absorción; bajo condiciones adecuadas, una muestra generalmente orgánica suele absorber radiación electromagnética específicamente ondas de radiofrecuencia mediante ciertos núcleos que componen a las moléculas orgánicas, sobre todo de manera particular cuando éstas, están dentro de un campo magnético intenso. Subjetivamente esta herramienta suele proporcionar como información una radiografía molecular carbono-hidrógeno.

Usos de la RMN.

- Determinación de la estructura molecular de compuestos orgánicos.
- Determinación de Análisis Cuantitativos.
- Permite plantear un sistema de n ecuaciones simultáneas de las que se obtienen las fracciones en peso de los componentes de una mezcla.
- Análisis de trazas de un componente.

Origen de la RMN.

Históricamente la espectrometría de RMN se empleó para estudiar a los protones (núcleos de los átomos de hidrógeno), de tal manera que inclusive en la actualidad el espectrómetro de RMN de protones es el más común. Por otro lado, mediante esta técnica también se estudia otra variedad de núcleos, tales como el ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , y ^{31}P entre otros. En este momento se hace necesario mencionar que los núcleos de hidrógeno y carbono son los más útiles para los químicos orgánicos, dado que tales elementos son los componentes principales de las moléculas orgánicas. De lo anterior se entiende que con el término "resonancia magnética nuclear" se quiere decir comunmente, "resonancia magnética de protones o carbono 13 " a menos que se especifique otro núcleo.

Espectrómetro de RMN.

Un Espectrómetro de RMN somete a la muestra orgánica a un intenso campo magnético que hace que los núcleos de ^1H y ^{13}C de la molécula se alineen a éste, en una de dos orientaciones posibles para luego ser irradiadas con la energía del orden de la radiofrecuencia.

Un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (Figura 24) suele estar equipado para hacer variar el campo magnético y mantener constante la radio frecuencia, al variar el valor de H_0 y graficar como función de la cantidad de energía que se absorbe adquiriéndose una representación gráfica llamada espectro de resonancia magnética nuclear.

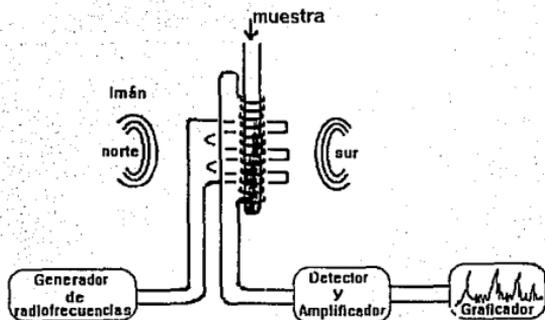


Figura 24. Espectrómetro de RMN.

Fundamento de la Resonancia Magnética Nuclear.

Los núcleos de los átomos de todos los elementos pueden ser clasificados en núcleos con "spin" (o giro) y núcleos sin "spin". Un núcleo con "spin", da lugar a un pequeño campo magnético, que se representa por un vector denominado momento magnético nuclear (H) y es semejante al campo de un pequeño imán (Figura 25).

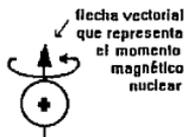


Figura 25.

En la espectroscopia de RMN, se aplica un campo magnético externo, mediante un imán permanente. La intensidad de este campo magnético se representa por el símbolo H_0 y su dirección mediante una flecha. Así por ejemplo, un protón que gira con su momento magnético nuclear es similar en varios aspectos a una pequeña barra magnetizada, si se coloca en el campo magnético externo en alusión, el momento magnético de los núcleos de hidrógeno o protones, estos giran para alinearse ya sea con el campo externo, o en contra de él, llegando a un estado de menor energía, esto ocurre cuando el protón se alinea en el mismo sentido al campo magnético y se le conoce como estado de "spin" α . Por otro lado, el estado de mayor energía, donde el protón está alineado en sentido opuesto al campo magnético externo se le denomina estado de "spin" β . Los momentos magnéticos de los protones presentan orientaciones al azar, cuando no se aplica ningún campo magnético, por lo que al aplicar un campo magnético, cada protón en una muestra puede asumir el estado α

o el estado β (Figura 26). En un campo magnético fuerte, la diferencia de energía entre ambos estados de spin es mayor que en un campo débil.

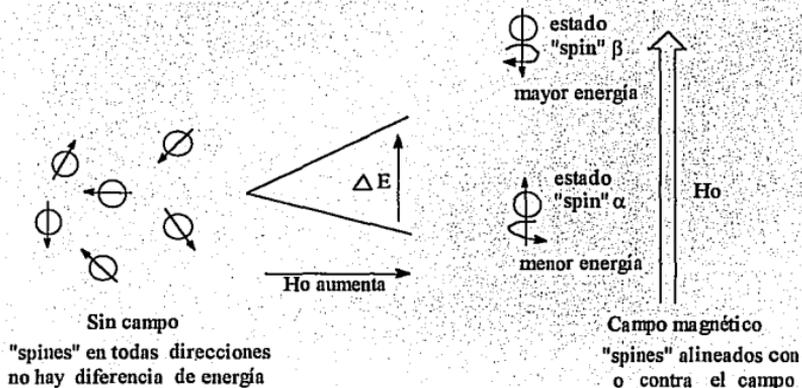


Figura 26.

Cuando un protón interactúa con un fotón con la energía electromagnética precisa, el "spin" del protón puede cambiar del estado α al β o viceversa (Figura 27). Si el núcleo se sujeta a la combinación correcta de campo magnético y de radio frecuencia, se provoca la inversión del "spin" de el núcleo, y se dice entonces que está "en resonancia", y su energía de absorción se manifiesta como un espectro de RMN.

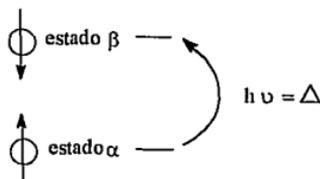


Figura 27. Representación esquemática del fenómeno de RMN.

Hasta aquí se ha descrito solamente la resonancia de protón aislado en un campo magnético; pero los protones reales en los compuestos orgánicos no están aislados, sino que se encuentran rodeados de diferente densidad electrónica (ambiente químico o magnético) generándose diversos campos magnéticos inducidos que se pueden o no oponer al campo externo aplicado, "protegiéndolos" o "desprotegiéndolos" parcialmente (Figura 28).

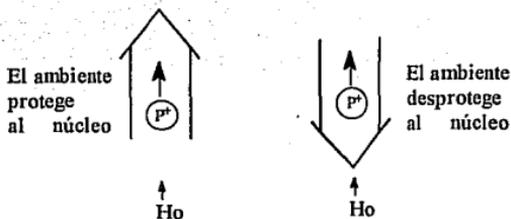


Figura 28. Notación gráfica de los fenómenos de protección y desprotección de núcleos de hidrógeno por la presencia de grupos electrodonadores y electroattractores respectivamente.

Características de un Espectro de RMN.

Un espectro de RMN típico (Figura 29) representa en el eje de las Y la adsorción de energía expresada en abundancia relativa vs al eje de las X el desplazamiento químico expresado comúnmente en partes por millón (ppm) como función del campo magnético aplicado (Energía). De tal forma que la absorción por núcleos más protegidos aparece a campos altos (valores mayores del campo magnético), hacia la derecha del espectro, y los protones menos protegidos se indican a campos bajos (valores menores del campo magnético), hacia la izquierda, todas ellas son representadas bajo la forma de señales de resonancia magnética, que suelen corresponder al número de diferentes tipos de núcleos presentes en la molécula.

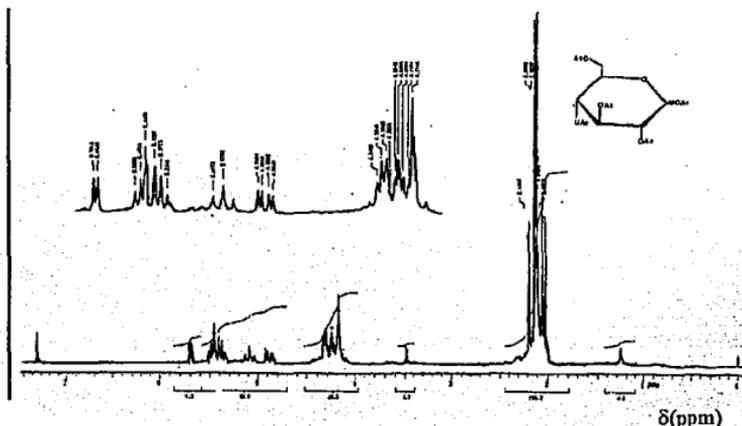


Figura 29. Espectro de RMN ^1H de la Acetilación de la Glucosa.

A las variaciones de las posiciones de las absorciones de RMN, que se originan de la protección y desprotección de electrones, se les llama **desplazamientos químicos**. Al respecto en la **Figura 30** se representan los desplazamientos típicos de diversos protones funcionalizados; asimismo, en la **Figura 31** se esquematizan los desplazamientos químicos de ^{13}C de algunos grupos funcionales orgánicos comunes.

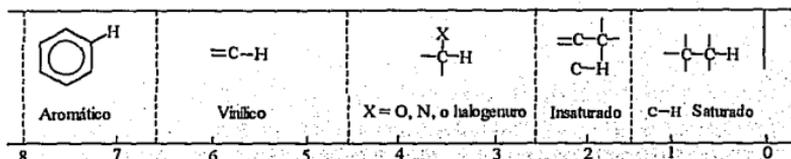


Figura 30. Desplazamientos Químicos de Diferentes Tipos de Protones.

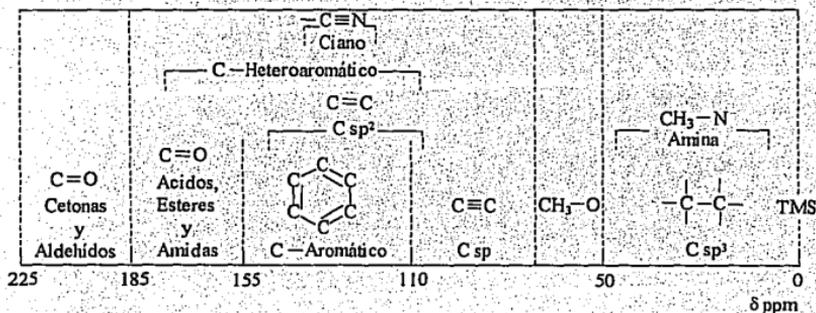


Figura 31. Desplazamientos Químicos de ^{13}C de Algunos Grupos Funcionales Orgánicos Comunes.

En la práctica es difícil medir con suficiente exactitud el campo magnético al que un núcleo absorbe para así distinguir núcleo individuales, por lo que para tener mediciones cuantitativas, se requiere de un punto de referencia siendo el más empleado el TMS (Tetrametilsilano) situado por convención a 0 ppm, con respecto a los cuales se expresan los desplazamientos químicos de una muestra, estos se representan en valores de δ , que significan partes por millón (ppm) de la radio frecuencia aplicada (Ecuación 3).

$$\text{Desplazamiento Químico en ppm } (\delta) = \frac{\text{Desplazamiento Químico del TMS en Hz}}{\text{Frecuencia del Espectrómetro en Hz}} \times 10^6$$

Ecuación 3.

Por otro lado, la interpretación de los espectros de RMN es en gran medida empírica, y se basa principalmente en el conocimiento de los desplazamientos químicos característicos para protones en diferentes tipos de combinación estructural. Así, existen tablas completas reportadas en la literatura en las que se indican valores típicos de los desplazamientos químicos. Cuando los protones se encuentran en un ambiente magnético idéntico dentro de una molécula, exhiben el mismo desplazamiento químico en un espectro de RMN, se dice entonces que los protones son equivalentes magnéticamente, si los protones se encuentran en ambientes magnéticos distintos, los desplazamientos químicos son distintos y, por tanto, no equivalentes (Figura 32).

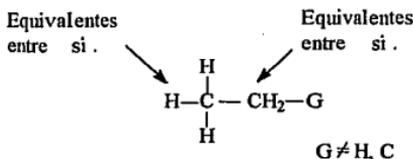


Figura 32 Los 3 protones del grupo metilo exhiben el mismo desplazamiento químico por ser equivalentes y absorben a la misma frecuencia en el espectro de RMN. Por otro lado los 2 protones del metileno están desprotegidos con relación a los del metilo y tienen un desplazamiento químico mayor.

Debido a las estructuras tan complejas de las diversas moléculas orgánicas, los efectos de protección de los electrones en varias posiciones son generalmente distintos. Una medición cuidadosa de las intensidades de campo necesarias para la resonancia de los diversos protones en una molécula nos da dos tipos importantes de información :

1. El número de absorciones diferentes implica cuantos tipos diferentes de protones hay.
2. La cantidad de protección que muestran esas absorciones, con frecuencia indica el entorno electrónico de cada tipo de protón.
3. Las intensidades de las señales implican cuantos protones de cada tipo hay.
4. El desdoblamiento de las señales proporciona información acerca de otros protones cercanos.

Cuando se mide el área bajo un pico de absorción en un espectro de RMN, determina el número de protones equivalentes que dan lugar a dicha señal. Si se aumenta la resolución (o sea, la sensibilidad) de un espectro de RMN, los picos se resuelven; esto es, cada uno de los picos se subdivide en un conjunto de picos más estrechos. Este tipo de subdivisión se conoce como **acoplamiento spin-spin** y es ocasionado por la presencia de protones vecinos (protones en carbonos adyacentes, no equivalentes al protón en cuestión). En general, la multiplicidad (número de señales) de una señal está dada por la **Regla N+1** : Si N protones equivalentes desdoblan una señal, la señal se desdobra en N+1 picos. Las áreas relativas de las multiplicidades que resultan están dadas aproximadamente por el renglón correspondiente del triángulo de Pascal (Tabla 22).

Tabla 22. Intensidades de Picos Relativas para Multiplicidades Simétricas.

Número de núcleos con que interactúan.	Señales	Intensidades relativas.
0	1 (Simple)	1
1	2 (Doble)	1 1
2	3 (Triple)	1 2 1
3	4 (Cuádruple)	1 3 3 1
4	5 (Quintuple)	1 4 6 4 1
5	6 (Séxtuple)	1 5 10 10 5 1
6	7 (Séptuple)	1 6 15 20 15 6 1

A la separación que existe entre las señales de un multiplete se le llama **constante de acoplamiento**, entre los protones magnéticamente acoplados y varía de acuerdo con el ambiente de los protones, así como, su composición geométrica mutua (debido a que los protones de acoplamiento son causados por fuerzas internas, la constante de acoplamiento es independiente de la fuerza de H_0) que se simboliza mediante J , y la constante de acoplamiento del desdoblamiento que existe entre H_a y H_b se representa como J_{ab} .

Análogamente en RMN ^{13}C , la señal de cada carbono se desdobra debido a la interacción con los protones directamente unidos a él, por lo que de la misma manera se aplica la regla N+1, N es el número de átomos de hidrógeno unidos directamente al átomo de carbono en cuestión (Figura 33).

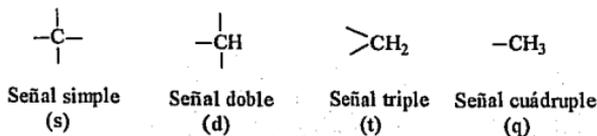
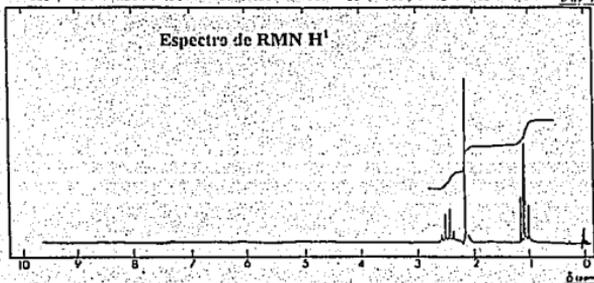
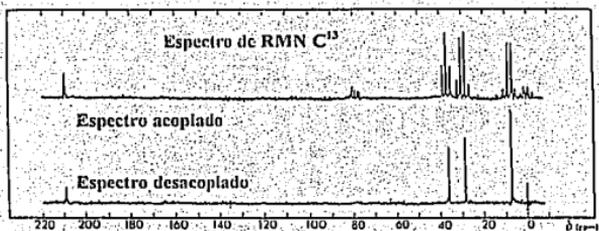
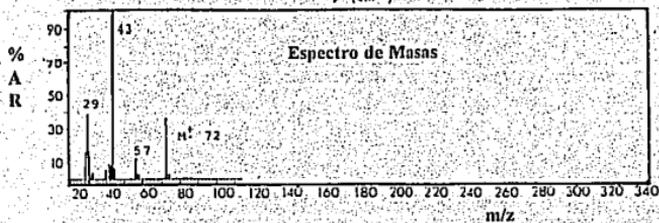
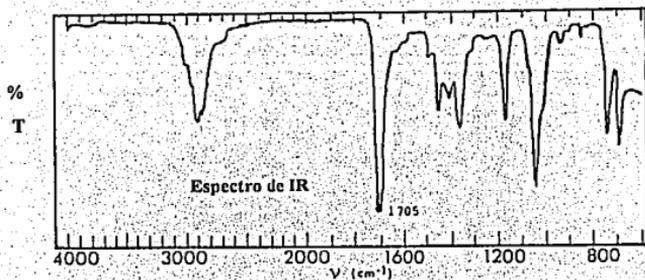


Figura 33.

Bibliografía.

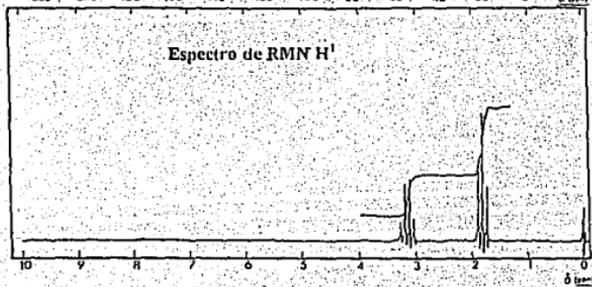
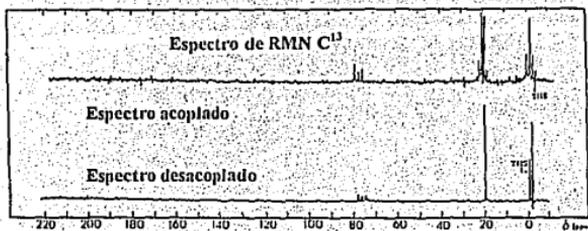
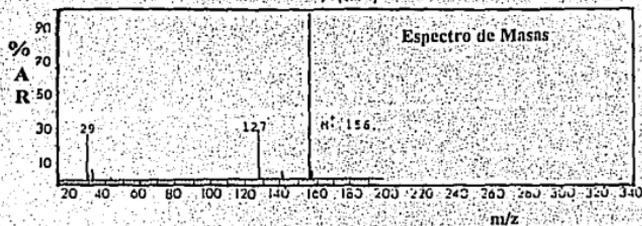
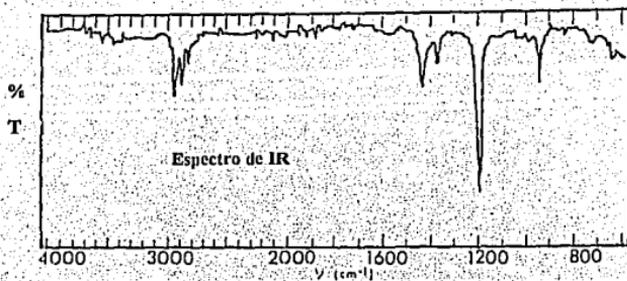
1. P. JOSEPH-NATHAN, *Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1 y de Carbono-13*, GSOAS, Washington, 1973.
2. P. JOSEPH-NATHAN, E. T. DIAZ, *Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear*, Limusa, México D. F., 1980.
3. E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON, *Tablas para la Elucidación Estructural de los Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, 2 ed., Alhambra, Madrid, 1985.
4. R. CHANG, *Principios Básicos de Espectroscopia*, Editorial AC, Madrid, 1977.
5. R. M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON B. T. C. MORILL, *Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos*, Diana, México D. F., 1967.

EJERCICIO 1



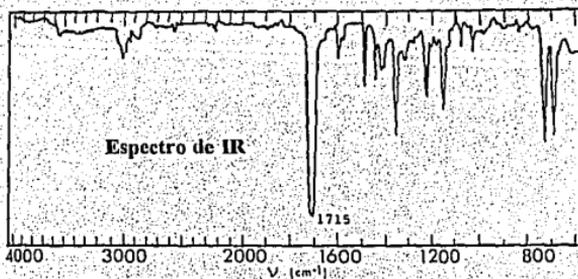
T = Transmitancia ;
A. R. = Abundancia Relativa

EJERCICIO 2

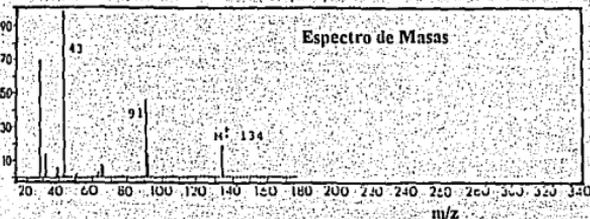


EJERCICIO 3

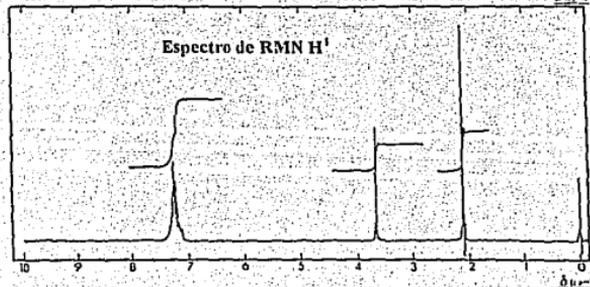
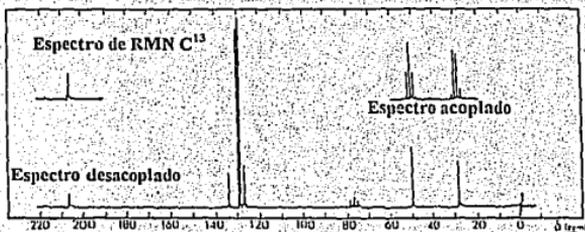
%
T



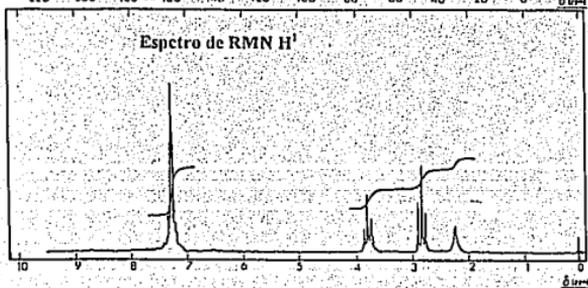
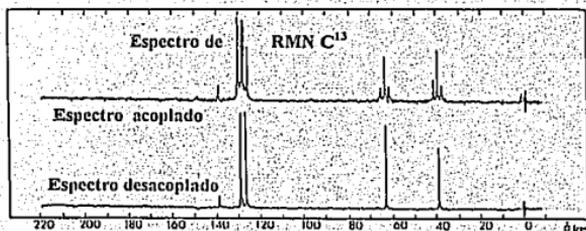
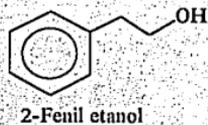
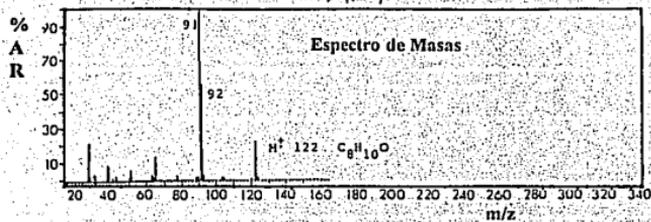
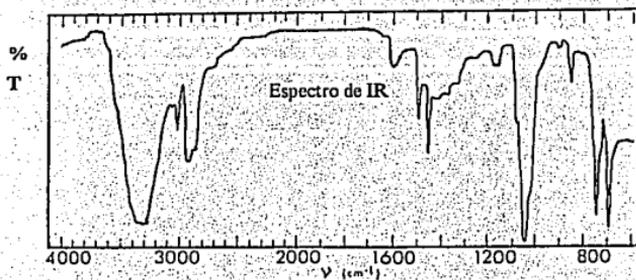
%
A
R



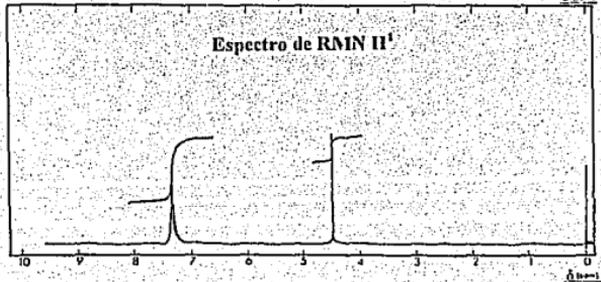
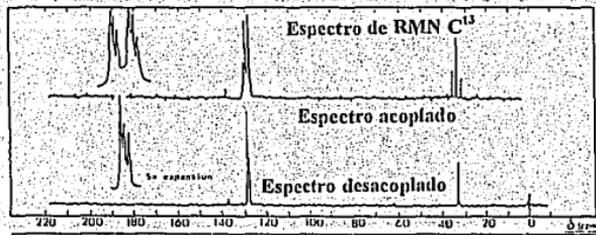
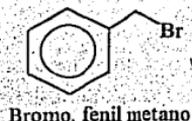
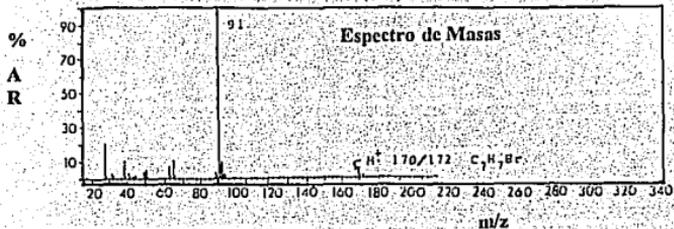
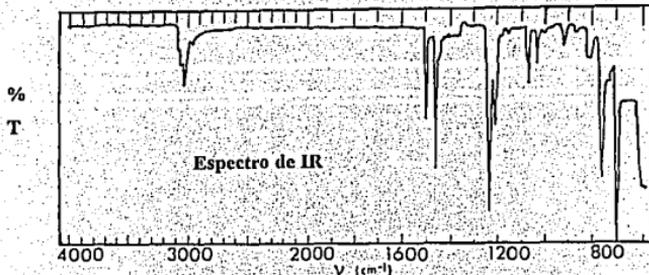
3-Fenil-2-propanona



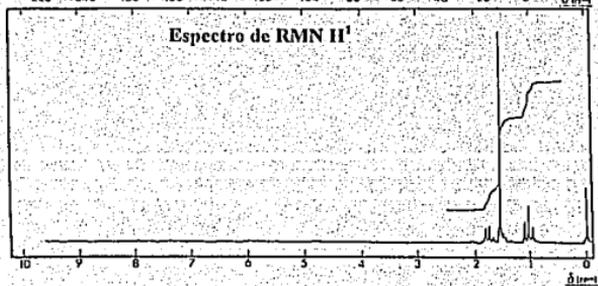
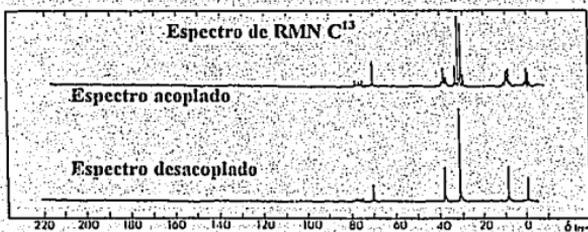
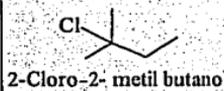
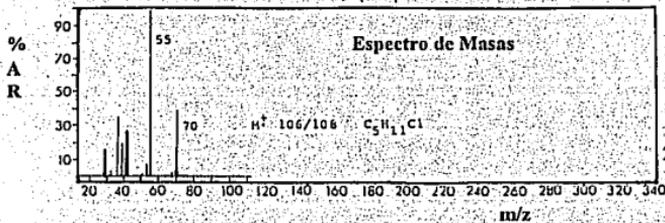
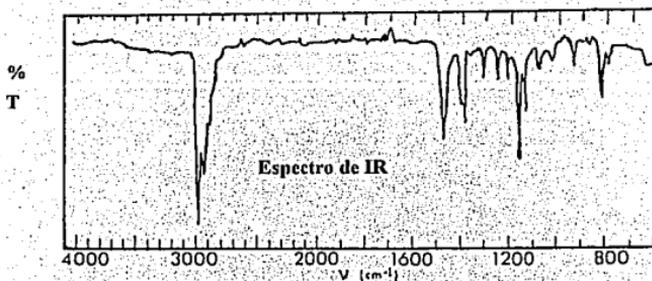
EJERCICIO 4



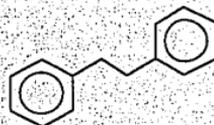
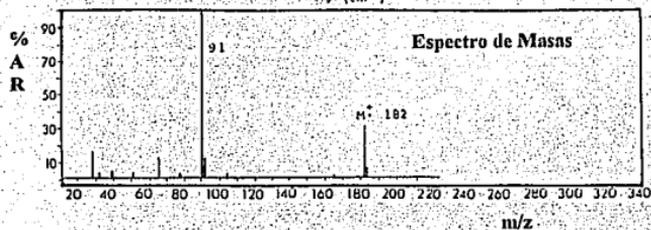
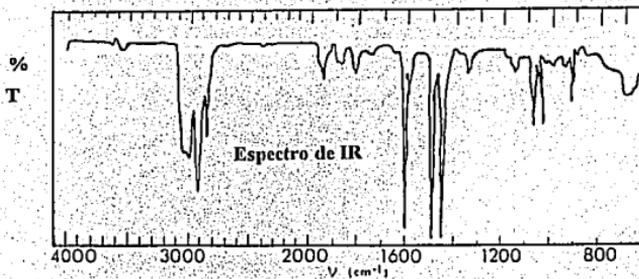
EJERCICIO 5



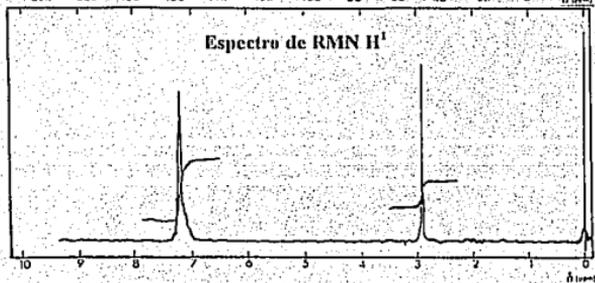
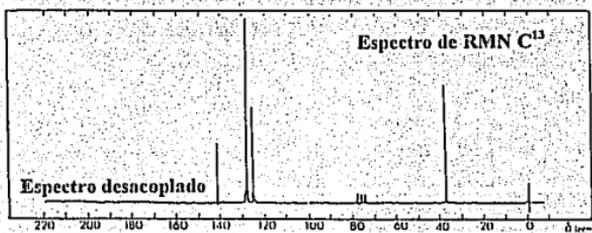
EJERCICIO 6



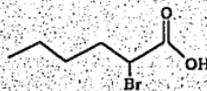
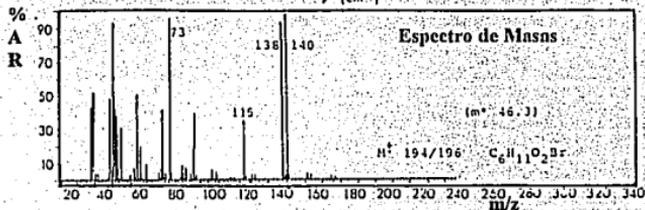
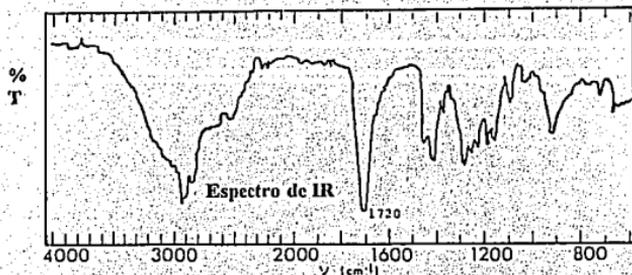
EJERCICIO 7



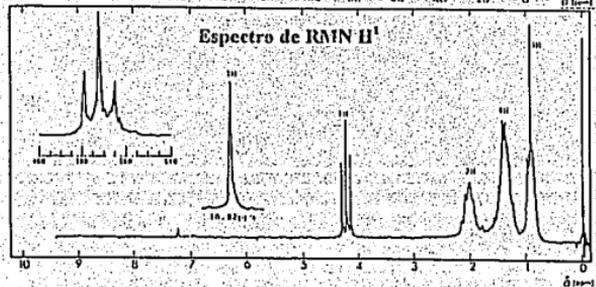
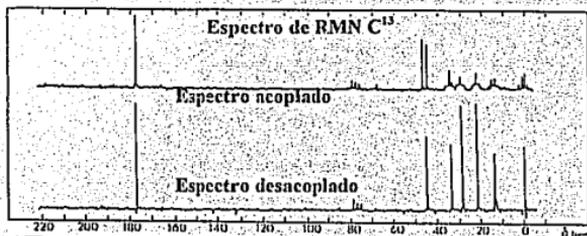
1,2-Difenil etano



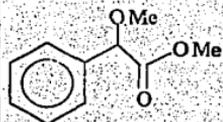
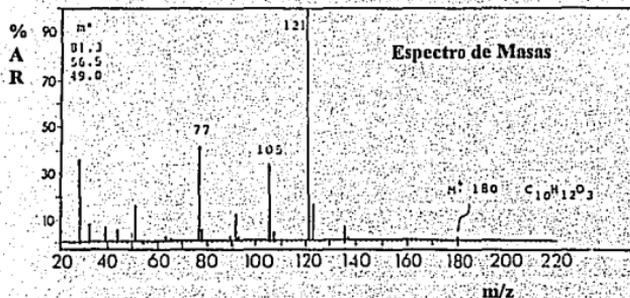
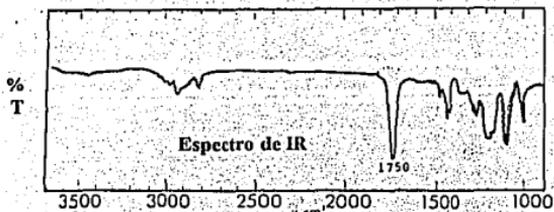
EJERCICIO 8



**Acido 2-bromo
hexanoico**



EJERCICIO 9



1-Fenil-1-metoxi
acetato de metilo

