

Nombre del alumno: _____ ESTADO: _____

EXAMEN EXPERIMENTAL DE QUIMICA ORGANICA

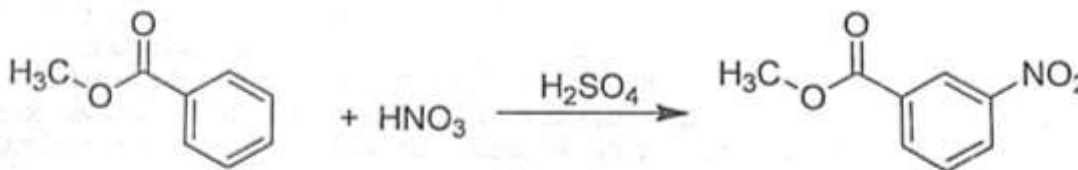
Reacción de Sustitución Electrofílica Aromática

Nitración del Benzoato de Metilo

I. OBJETIVOS

- Conocerás una reacción de sustitución electrofílica aromática y aplicar los conceptos de la sustitución al desarrollo experimental de la nitración del benzoato de metilo.
- Controlaras las condiciones experimentales que favorecen la monosustitución y utilizar las propiedades del grupo orientador a la posición meta del anillo aromático para sintetizar un derivado disustituido.

ECUACIÓN:



II. MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Pipeta Pasteur	1
Barra de agitación	1	Portaobjetos	2
Cámara de elución	1	Pipeta graduada de 5 MI	1
Embudo Büchner con alargadera y manguera	1	Probeta graduada de 10 MI	1
Espátula	1	Recipiente de peltre	1
Frascos viales	2	Recipiente eléctrico baño maría	1
Matraz Erlenmeyer 25 mL	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Matraz Kitazato de 125 mL con manguera	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1
Parrilla de agitación	1	Vaso de precipitados de 50 mL	2
Pinza de tres dedos con nuez	1	Vaso de precipitados de 100 mL	1
Pinzas para cromatografía	1	Vaso de precipitados de 250 mL	1

III. SUSTANCIAS

Benzoato de metilo	0.5 mL
Ácido nítrico concentrado	1.5 mL
Ácido sulfúrico concentrado	3.0 mL
Metanol	15 mL
Hexano	5 mL
Acetato de etilo	5 mL

IV. INFORMACIÓN

Esta reacción es un ejemplo clásico de las sustituciones electrofílicas aromáticas, donde el electrófilo es el ión nitronio, NO_2^+ .

Al controlar las condiciones experimentales y al utilizar las propiedades de los grupos orientadores a la posición *meta* del anillo aromático se favorece la monosustitución en esa posición.

En todo momento se deben usar la bata de algodón, los guantes y los anteojos de seguridad.

V. PROCEDIMIENTO

En un vaso de precipitados de 50 mL coloca una barra magnética, adiciona los 1.5 mL de ácido nítrico concentrado que se encuentran en el frasco marcado como **ÁCIDO NÍTRICO** y colócalo sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética. Enfría la mezcla de reacción en un baño de hielo a una temperatura de 0 a 10°C. Una vez que el ácido nítrico esté frío, adiciona con precaución los 0.5 mL de benzoato de metilo que se encuentra marcado como **BENZOATO DE METILO**. El frasco que contiene los 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, marcado como **ÁCIDO SULFÚRICO**, se coloca dentro de un baño de hielo y se debe mantener a una temperatura de 0 a 5°C.

Cuando la disolución del benzoato de metilo en el ácido nítrico esté fría (temperatura cercana a las 5°C), utilizando una pipeta Pasteur, adiciona (con agitación) gota a gota y muy lentamente los 3.0 mL del ácido sulfúrico frío. **La rapidez de la adición debe ser tal que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga por debajo de los 10°C.** Después de que se termine la adición del ácido sulfúrico, retira el vaso de precipitados del baño de hielo y deja reposar por 15 minutos a temperatura ambiente (**Nota 1**).

Vierte la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 100 mL el cual deberá contener 25 mL de una mezcla agua-hielo. El producto crudo precipita como un sólido blanco lechoso. Rompe el sólido con la ayuda de la espátula, y aísla el precipitado por medio de una filtración al vacío, empleando el embudo Büchner y el matraz Kitazato. Lava el precipitado con porciones de agua de 10 mL cada una para eliminar el exceso de ácido. Deja secar el sólido con el vacío para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Purifica el producto crudo por medio de una recristalización con metanol (**Nota 2**).

Determina el peso del producto que obtuviste. Pesa la bolsa de plástico que se te proporcionó y después coloca el producto dentro de ella y vuelve a pesar la bolsa con el contenido. Uno de los maestros te debe firmar las dos pesadas para darte el visto bueno.

Realiza una cromatografía en capa fina comparando el benzoato de metilo con el producto nitrado (disuelve por separado, una pequeña cantidad de uno en 0.5 mL de acetato de etilo), utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo (9:1). Revela con luz ultravioleta. Calcula el Rf de cada compuesto. (**Nota 3**).

Notas:

- 1) Si la temperatura de la mezcla es superior a la temperatura ambiente (25°C), se vuelve a colocar la mezcla en el baño de hielo y una vez fría se vuelve a dejar reposar por 15 minutos a temperatura ambiente.
- 2) No utilice más de 10 mL de metanol a punto de ebullición. Si no conoces los pasos para hacer una purificación por recristalización, revisa los antecedentes que se encuentran en la parte final del examen.
- 3) Si no conoces los pasos para hacer una cromatografía en capa fina, revisa los antecedentes que se encuentran más adelante.

DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DEL PRODUCTO OBTENIDO

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

La cromatografía en capa fina es una técnica de adsorción sólido-líquido, utilizada en química orgánica para realizar un análisis cualitativo eficiente y rápido de compuestos desconocidos o para determinar la composición de una mezcla de compuestos.

Esta técnica cromatográfica consiste en la utilización de una fase estacionaria (alúmina o sílica-gel) y de una fase móvil, que son los disolventes orgánicos de diferente polaridad.

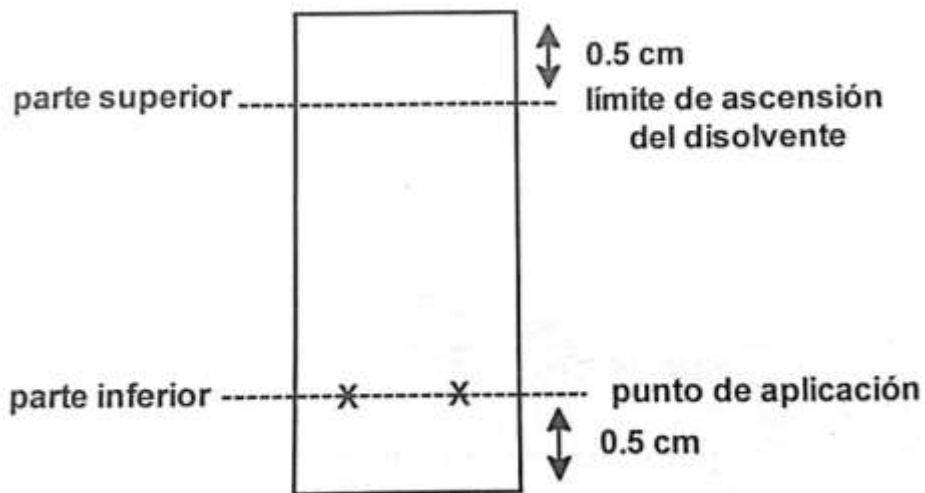
El proceso de separación se basa en que la fase móvil asciende a través de la fase estacionaria, la elución de la muestra problema está en función de su polaridad, es decir de la afinidad que presente con alguna de las dos fases.

La fase estacionaria consiste de una película delgada (100 μm) de un material disperso sobre una superficie plana (de vidrio, aluminio o celulosa).

Las ventajas del método son la rapidez para llevar a cabo el análisis (un análisis normal toma de 2 a 10 minutos) y se pueden detectar cantidades de material de 2 a 20 μg .

La secuencia de pasos que se siguen para llevar a cabo el análisis por cromatografía en capa fina son:

- 1) Se traza una línea paralela a la base de la cromatoplaqueta (aproximadamente a 0.5 cm de la base de esta) sobre la superficie del adsorbente con un lápiz (**NOTA:** no recargues mucho la punta del lápiz, ya que se puede llegar a romper la superficie de la fase estacionaria). La muestra que se va analizar (1 mg o menos) se coloca en un vial, y se adicionan unas gotas del disolvente hasta observar la disolución de la muestra. Con una aguja de calibre pequeño, que funciona como un tubo capilar, se aplica con una pequeña fracción de la solución sobre la placa. **Debes limpiar el capilar con acetato de etilo antes de aplicar la muestra.**

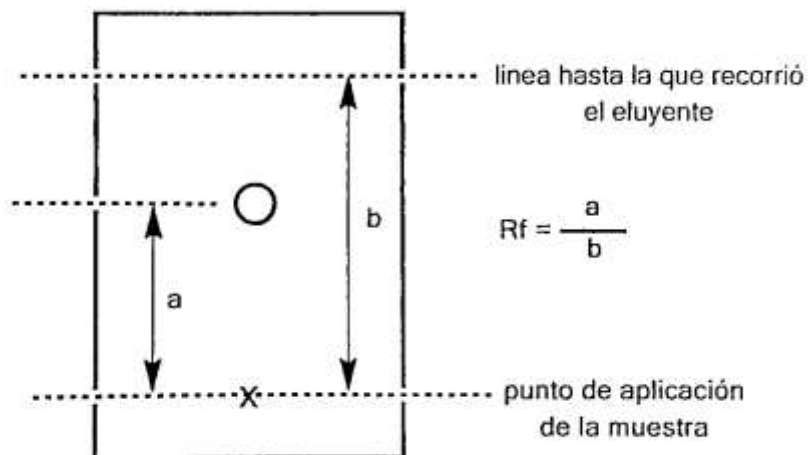


- 2) La cromatografía se lleva a cabo colocando la cromatoplaca sobre la cual se aplicó la muestra, dentro de un frasco de vidrio con tapa, el cual ya debe contener la fase móvil (unos 5.0 ml). El frasco debe estar cerrado con la finalidad de mantener una atmósfera saturada con el disolvente de la fase móvil y debe contener un pedazo de papel filtro para asegurar dicha atmósfera.

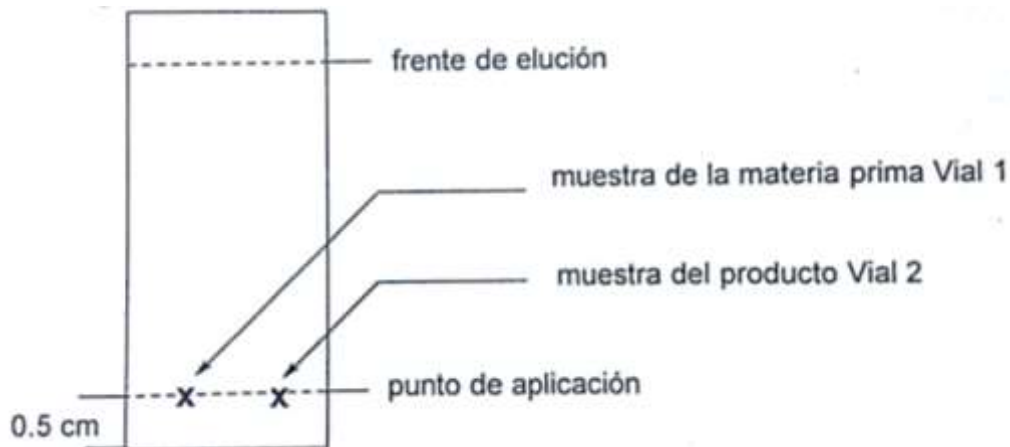


Efectuadas estas operaciones, la fase móvil asciende **rápidamente** por capilaridad sobre el adsorbente de la fase estacionaria hasta la marca superior (0.5 cm antes de la parte superior). Inmediatamente se saca la placa de la cámara de elución y se deja evaporar el disolvente. La muestra se puede encontrar en cualquier punto.

- 3) Una medida física de la polaridad de la muestra es el Factor de Retención (Rf), el cual se determina dividiendo la distancia que recorrió la muestra entre la distancia que recorrió el disolvente, el **Rf siempre es menor a 1**. Bajo las mismas condiciones de análisis cromatográfico, el Rf permite identificar cualitativamente un compuesto o bien determinar si se encuentra presente en una mezcla problema:



Tú vas a efectuar un análisis comparativo entre la materia prima, el benzoato de metilo y el producto, el *meta*-nitrobenzoato de metilo. Coloca una pequeña cantidad de los dos compuestos en los dos viales. En un vial coloca la materia prima (son suficientes unas tres gotas de la materia prima) y en el otro vial el producto (es suficiente la punta de la espátula). Aplica las dos muestras disueltas cada una en acetato de etilo y aplícalas en la cromatoplaca como se indica en la imagen.

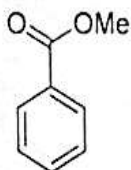


Una vez que dejes eluir el eluyente (una mezcla hexano:acetato de etilo (90:10) la cual ya se encuentra dentro de la cámara de elución), saca la cromatoplaca de la cámara con unas pinzas y deja evaporar el eluyente. Revela la cromatoplaca con una lámpara de luz Ultravioleta. Uno de los maestros que están como responsables en el laboratorio, te va a ayudar a ver las manchas. Con un lápiz marca el contorno en presencia del maestro y el cual debe firmar, dándote el visto bueno.

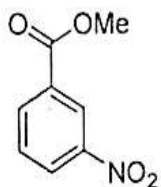
Determina el R_f tanto de la materia prima como del producto puro. Debes entregar la cromatoplaca, colócala dentro de la otra bolsa de plástico y pide al profesor que engrape la bolsa, junto con la bolsa que contiene el producto que obtuviste.

Cálculo del Rf de la materia prima y del producto puro:

Eluyente: mezcla de hexano: acetato de etilo (90:10).
Revelador luz UV

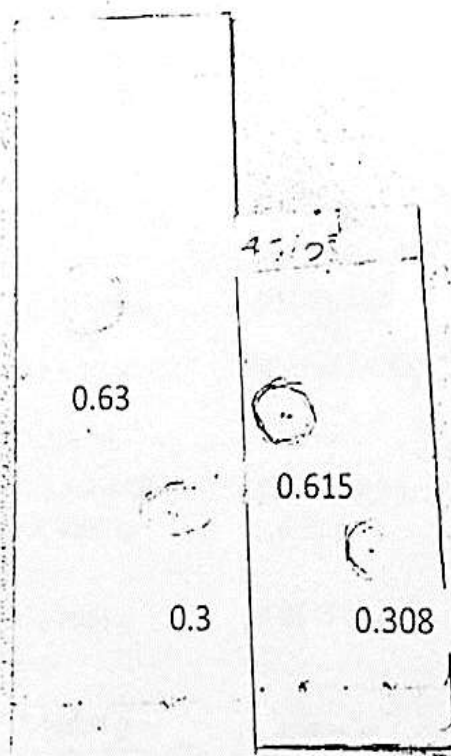


Rf: 0.623



0.304

CROMATOPLACAS EXPERIMENTO OLIMPIADA NACIONAL DE
QUÍMICA, PUEBLA



XXVII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
25 de febrero al 1° de marzo, 2018

	PUNTOS
CROMATOPLACA	60

A Considerar:

	PUNTOS
Si hay cromatoplaca con aplicación de muestra	20
Si se determina el Rf	40

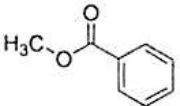
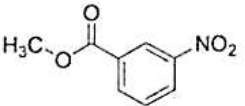
CÁLCULO DEL RENDIMIENTO

Para llevar a cabo este cálculo consulta los datos que muestran a continuación:

	Benzoato de metilo	HNO ₃	H ₂ SO ₄	<i>m</i> -nitrobenzoato de metilo
Masa molar (g/mol)	136.15	63.01	98.08	181.15
Pureza (%)	99	70	95	
Densidad (g/mL)	1.088 g/cm ³	1.413 a 20 °C (lit.)	1.840 a 25 °C (lit.)	
Punto de fusión (°C)	-12.5 °C			78-80 °C (lit)
Punto de ebullición (°C)	199.6 °C	120.5 °C (lit.)	~290 °C (lit.)	279 °C

A) REACTIVO LIMITANTE

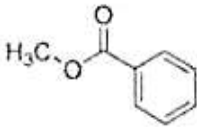
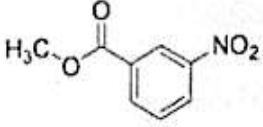
De acuerdo con los datos que se te proporcionan en la tabla anterior, ¿cuál es el reactivo limitante?, indica con claridad tus cálculos:

	HNO ₃	H ₂ SO ₄	
136.15 g/Mol 1.088 g/cm ³	63.01 g/Mol 70%, 1.413 a 20 °C(lit.)	98.08 g/Mol 95% 1.840 a 25 °C(lit.)	181.15 g/Mol
0.5 mL	1.5 mL	3.0 mL	
Masa: (0.5 X 1,0837) 0.544 g	(1.5 X 1,413) 2.1195 g	(3.0 X 1,840) 5.25 g	
Masa (Tomando en cuenta la pureza)	1.48654 g	4.9875 g	
Moles: $\frac{0.544 \text{ g}}{136.15 \text{ g/Mol}}$	$\frac{1.48654 \text{ g}}{63.01 \text{ g/Mol}}$	$\frac{4.9875 \text{ g}}{98.08 \text{ g/Mol}}$	
3.99×10^{-3}	23.55×10^{-3}	50.85×10^{-3}	
Reactivo limitante			

	PUNTOS
DETERMINACIÓN REACTIVO LIMITANTE	30

B) RENDIMIENTO

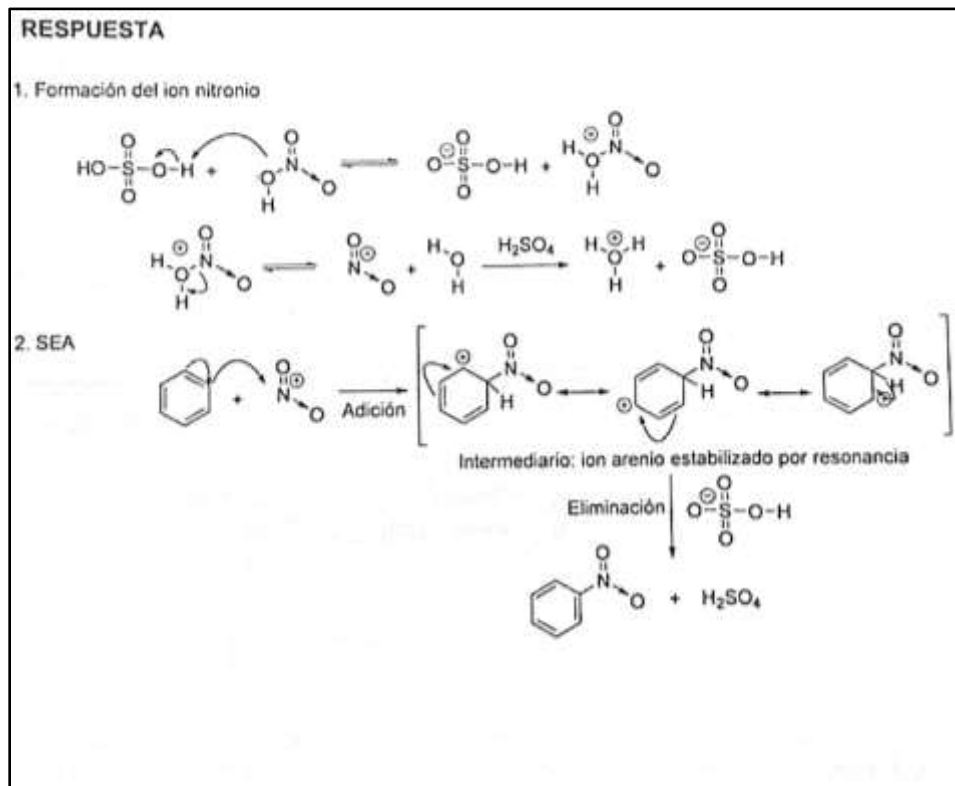
De acuerdo con la cantidad de producto que obtuviste (página 2 de este examen), clacula el rendimiento con el que obtuviste el *meta*-nitrobenzoato de metilo.

 <p>136.15 g/Mol 1.088 g/cm³ 0.5 mL Masa: (0.5 X 1,0837) 0.544 g Moles 3.99 x 10⁻³</p>	 <p>181.15 g/Mol Moles 3.99 x 10⁻³ Masa: (3.99 x 10⁻³ x 181.15) 0.7227885 g</p>
<p>0.7230 g ——— 100 % Masa obtenida g ——— x %</p>	

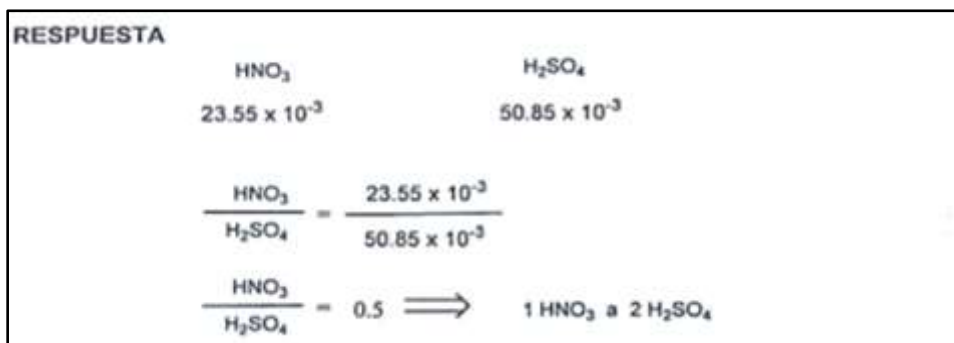
CÁLCULO RENDDIMIENTO	30
RENDIMEINTO EXPERIMENTAL	60

PREGUNTAS

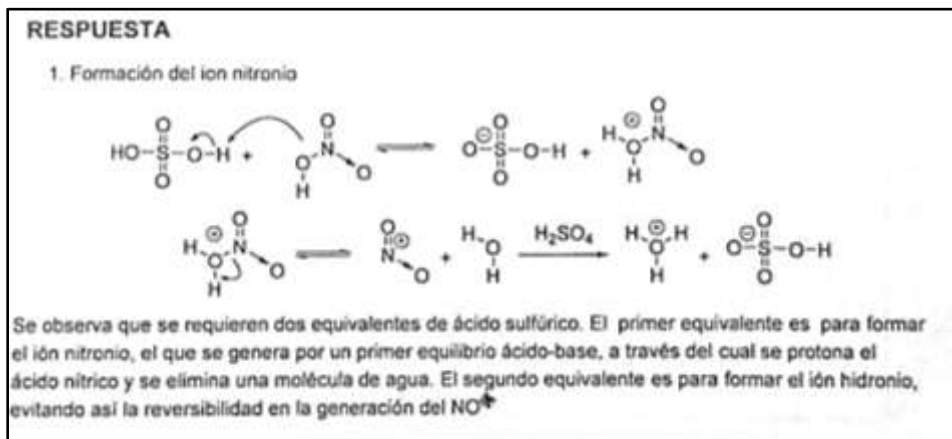
1. Escribe el mecanismo de reacción que efectuaste en esta práctica, así como el de la formación del ión nitronio a partir de la mezcla sulfonítrica.



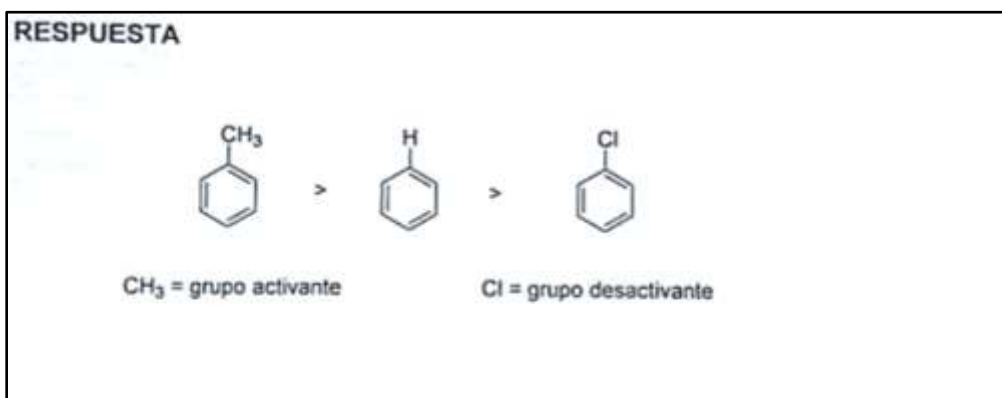
2. En esta práctica, ¿en qué relación molar están el ácido nítrico y el ácido sulfúrico?.



3. ¿Por qué es necesario emplear el ácido sulfúrico en esa relación?. Tu respuesta se debe basar en ecuaciones químicas.



4. Cuál será el orden de rapidez de reacción en la mononitración de benceno, tolueno y clorobenceno?



5. ¿Por qué es importante controlar la temperatura de la mezcla de reacción?

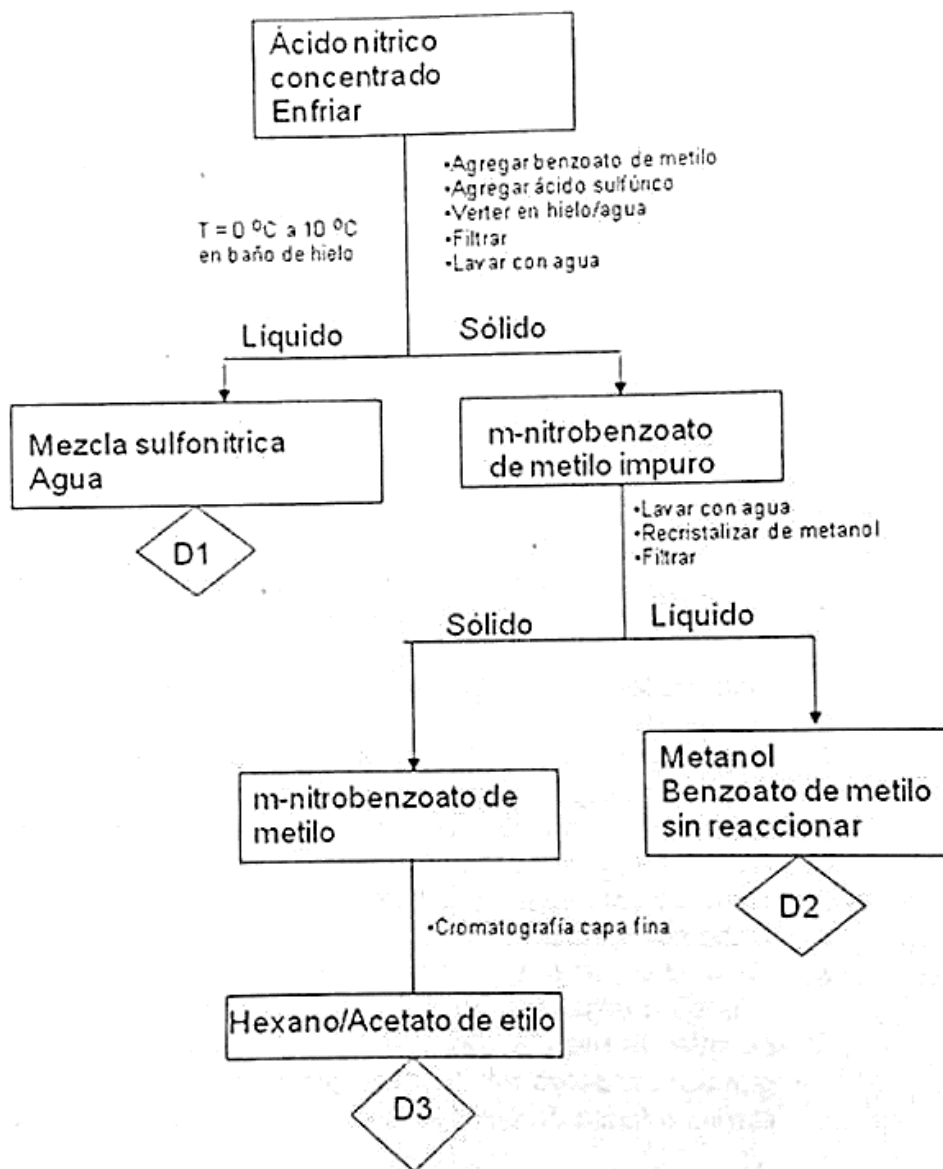


PROPUESTA DE EVALUACIÓN DEL EXAMEN DE QUÍMICA ORGÁNICA

	PUNTOS
DETERMINACIÓN REACTIVO LIMITANTE	30
CÁLCULO RENDIMIENTO	30
RENDIMIENTO EXPERIMENTAL	60
CROMATOPLACA	60
PREGUNTAS	90
TOTAL	270

Diagrama de flujo

OBTENCIÓN DE *m*-NITROBENZOATO DE METILO



D1: Diluir con agua.

D2: Recuperar el disolvente. Mandar a incinerar el residuo.

D3: Destilar

VI. BIBLIOGRAFÍA.

1. Fessenden, R. J.; Techniques and Experiments for Organic Chemistry, pp. 269-273. Ed. Prindle, Weber & Schmidt, Boston, USA, 1983.
2. Treadwell, E. M.; Lin, T.-Y.; Journal of Chemical Education, 2008, 85[11], 1541-1543.

ANTECEDENTES PARA PURIFICAR POR RECRISTALIZACIÓN

UN COMPUESTO ORGÁNICO

(<http://www.quimicaorganica.net/recristalización.html>)

Fundamentos de la recristalización

Los productos sólidos que se obtienen en una reacción suelen estar acompañados de impurezas que hay que eliminar para poder disponer del producto deseado en el mayor grado de pureza posible. El método más adecuado para la eliminación de las impurezas que contaminan un sólido es por cristalizaciones sucesivas bien en un disolvente puro, o bien en una mezcla de disolventes. Al procedimiento se le da el nombre genérico de recristalización.

El sólido que se va a purificar se disuelve en el disolvente caliente, generalmente a ebullición, la mezcla caliente se filtra para eliminar todas las impurezas insolubles, y entonces la solución se deja enfriar para que se produzca la cristalización. En el caso ideal, toda la sustancia deseada debe separarse en forma cristalina y todas las impurezas solubles deben quedar disueltas en las aguas madres. Finalmente, los cristales se separan por filtración y se dejan secar.

Elección del disolvente

El punto crucial en el proceso de cristalización es la elección adecuada del disolvente que debe cumplir las siguientes propiedades:

1. Alto poder de disolución de la sustancia que se va a purificar a elevadas temperaturas.
2. Baja capacidad de disolución de las impurezas que contaminan el producto en cualquier rango de temperatura.
3. Generar buenos cristales del producto que se va a purificar.
4. No debe reaccionar con el soluto.
5. No deber ser peligroso (inflamable).
6. Debe ser barato.
7. Facil de eliminar. Un factor muy importante a tener en cuenta es si el disolvente es acuoso u orgánico. En caso de usar disolventes orgánicos es necesario siempre calentar la mezcla con el montaje de reflujo. Si no se hace de esta manera se generan vapores que pasan a la atmósfera y que en contacto con llamas o focos de calor conducen a un serio riesgo de incendios y explosiones.

Preparación de la disolución

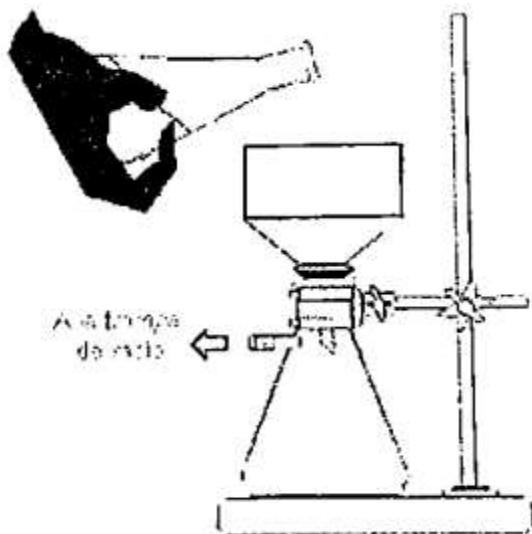
Como regla general, el objetivo es disolver el soluto en la mínima cantidad de disolvente a su temperatura de ebullición. El compuesto a recristalizar, finamente pulverizado, se coloca en un vaso de precipitados de 50 mL. Se adicionan unos cristales de carburo de silicio (se encuentran en el frasco etiquetado **CARBURO DE SILICIO**) y se cubre el sólido con un volumen de 10 mL del disolvente indicado. Se calienta la mezcla a ebullición, agitando constantemente. La disolución se concentra por evaporación.

Enfriamiento de la disolución

Durante el enfriamiento de la solución caliente se pretende que cristalice la máxima cantidad de la sustancia deseada con un mínimo de impurezas. El proceso se realiza en un matraz Erlenmeyer, tapado. Generalmente, es preferible que los cristales tengan un tamaño medio, porque los cristales grandes pueden incluir gran cantidad de disolvente, el cual lleva impurezas disueltas, y los cristales pequeños presentan una gran superficie sobre la que éstas quedan adsorbidas.

Separación de los cristales

En este paso se pretende separar los cristales formados, quitándoles la mayor cantidad posible de aguas madres, con una evaporación mínima. Generalmente esto se consigue empleando un embudo Büchner unido a un Kitazato, que a su vez se conecta a la trompa de vacío. El Kitazato deberá sujetarse mediante unas pinzas de tres dedos a un soporte. El Büchner debe ser de tamaño adecuado, eligiéndose el más pequeño que permita la recogida con holgura de toda la masa cristalina sin que ésta llegue a rebasar el borde superior del embudo. El papel filtro debe cubrir por completo todos los orificios de la placa del Büchner, pero su diámetro debe ser ligeramente inferior al de esta placa. Al colocarlo debe quedar completamente liso y sin arrugas para que no pueda pasar nada de sólido por sus bordes. Esto se consigue fácilmente humedeciendo el papel con disolvente y haciendo succión.



Secado de los cristales

Los cristales obtenidos en la última etapa deben quedar libres del disolvente adherido mediante un secado, para lo cual deja abierta la llave de vacío, manteniendo los cristales dentro del embudo Büchner y que este se encuentre ajustado al matraz Kitazato.