

Víctor M. Reyna Pinedo

Compendio de Química Orgánica Experimental I



Universidad Nacional de Ingeniería
Editorial Universitaria

Rector **Dr. Ing. Aurelio Padilla Ríos**
Primer Vicerrector **Geol. José S. Martínez Talledo**
Segundo Vicerrector **Msc. Ing. Walter Zaldívar Álvarez**

Primera edición, agosto 2012

Compendio de Química Orgánica Experimental I
Impreso en el Perú / Printed in Peru

© Victor M. Reyna Pinedo
Derechos reservados

© Derechos de edición

Universidad Nacional de Ingeniería
Editorial Universitaria



Av. Túpac Amaru 210, Rímac – Lima
Pabellón Central / Sótano
Telfs. 4814196 / 4811070 anexo 215
Correo-e: eduni@uni.edu.pe
Jefe EDUNI: Prof. Álvaro Montaña Freire
Coordinador Editorial: Nilton Zelada Minaya

Impreso en la Imprenta de la Editorial Universitaria de la
Universidad Nacional de Ingeniería

ISBN

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú
Nº 2011-13066

Prohibida la reproducción de este libro por cualquier medio,
total o parcialmente, sin permiso expreso del autor.

Palabras liminares

Me complace felicitar a los docentes de nuestra Universidad ganadores del II Concurso para la Publicación de Libros de Texto convocado por el Rectorado y realizado en cada una de las Facultades. Una de las políticas medulares del Rectorado es la permanente mejora en la calidad académica, y en ese sentido nos interesa que cada docente tenga la oportunidad de convertir su labor cotidiana de enseñanza en textos para uso de los estudiantes universitarios de todo el país.

Los autores han hecho un meritorio esfuerzo para organizar los temas de sus exposiciones, realizando investigaciones y consultando fuentes peruanas y extranjeras, así como recogiendo el fruto del diálogo con sus colegas y los propios estudiantes. Asimismo, se han esmerado en presentar sus cursos de manera que facilita el acceso por parte de los interesados.

La publicación de textos académicos es una de las obligaciones de toda universidad y uno de los índices que se toma en cuenta para la evaluación de la calidad académica. Por ende, seguiremos apoyando la publicación de libros y revistas a través de nuestra Editorial Universitaria, cuya meta es formar parte del liderazgo peruano en la industria editorial dedicada a ingeniería, ciencia y arquitectura.

Es responsabilidad de la Universidad Nacional de Ingeniería aportar al Perú un liderazgo de base tecnológica que trabaje en estrecha asociación con las autoridades gubernamentales, los dirigentes empresariales y la sociedad civil en su conjunto, lo cual requiere de una política editorial y de publicaciones que estamos impulsando.

Dr. Ing. Aurelio Padilla Ríos
Rector

Para
María Isabel
con amor

Contenido

Prólogo.....	IX
Introducción.....	XI
Primera parte. Prácticas de Laboratorio	
1. Aislamiento de la trimiristina de la nuez moscada.....	1
2. Recristalización y determinación del punto de fusión de la trimiristina.....	7
3. Isomería. Isómeros estructurales y estereoisómeros.....	11
4. Síntesis del cloruro de ter-butilo a partir del ter-butanol.....	27
5. Síntesis del ciclohexeno a partir del ciclohexanol	31
6. Síntesis de halogenuros de n-butilo a partir del n-butanol.....	35
7. Aislamiento de carotenos de su fuente natural. Purificación por cromatografía ...	39
8. Extracción de aceites esenciales de las hojas de eucalipto	45
Segunda Parte. Técnicas básicas de laboratorio	
1. Separación y purificación.....	49
2. Destilación simple y destilación fraccionada	54
3. Recristalización.....	59
4. Cromatografía. Cromatografía de capa fina y cromatografía en columna.....	63
Glosario.....	73
Bibliografía.....	77
Anexos	
Anexo 1. Syllabus resumido del curso de Química Orgánica I	79
Anexo 2. Diagrama del proceso de aislamiento de la trimiristina.....	81
Anexo 3. Solventes en química orgánica	82
Anexo 4. Procedimiento experimental y ecuación química de una reacción.....	86
Anexo 5. Ácidos y bases utilizados en química orgánica.....	88
Índice temático	89

Lista de ilustraciones

Figura 1. Determinación del punto de fusión con tubo de Thiele.....	9
Figura 2. Formas de representar la estructura del metano	12
Figura 3. Proyección plana y proyecciones de Newman del 1,2-dicloroetano.....	13
Figura 4. Figura 4. Conformaciones alternas (1, 3 y 5) y eclipsadas (2, 4 y 6) del 1,2-dicloroetano $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	14
Figura 5. Representación gráfica de la variación de la energía potencial en función de la rotación alrededor del enlace C1-C2 del 1,2-dicloroetano $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	20
Figura 6. Equipos utilizados en la síntesis del 2-Cloro-2-metilpropano	30
Figura 7. Dispositivo para preparar bromuro de <i>n</i> -butilo.....	37
Figura 8. Estructuras de las clorofilas α y la clorofila β	39
Figura 9. Estructuras de β -caroteno y del licopeno	39
Figura 10. Equipo de extracción por arrastre con vapor.....	48
Figura 11. Soporte adecuado para un embudo de separación.....	51
Figura 12. Modo adecuado de manipular un embudo de separación.....	51
Figura 13. Equipo de destilación simple	55
Figura 14. Equipo de destilación fraccionada	55
Figura 15. Separación de una mezcla por cromatografía de adsorción.....	64
Figura 16. Manera de manipular las placas en CCF.....	67
Figura 17. Elusión cromatográfica en CCF	67
Figura 18. Cálculo del valor de R_f en CCF.....	69
Figura 19. Empaque húmedo de una columna cromatográfica	71

Prólogo

El texto *Compendio de Química Orgánica Experimental I* presenta las ocho Prácticas de Laboratorio que se realizan en la parte experimental del curso de Química Orgánica I – CQ341, el cual se imparte a los estudiantes del 5º Ciclo de la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

En esta parte experimental tenemos que desarrollar en el laboratorio los experimentos que nos permitan ilustrar los aspectos teóricos de la Química Orgánica, presentados previamente en las clases; y, al mismo tiempo, enseñar y capacitar a nuestros estudiantes en las técnicas de separación y purificación más comunes en el laboratorio de química orgánica, a saber, la extracción por solventes, la destilación (simple y fraccionada), la recristalización y la cromatografía (en capa fina y en columna), técnicas que se continúan utilizando en los cursos superiores de Química Orgánica.

En la enseñanza de las prácticas de laboratorio y de estas técnicas y, en general, en la enseñanza de la Química Orgánica Experimental existe un requerimiento muy importante que muchas veces no es tomado en cuenta: desarrollar la capacidad del estudiante para que distinga entre el aprendizaje de una técnica determinada y que simultáneamente perciba los aspectos químicos (teóricos) involucrados en el proceso.

En la selección de estas Prácticas de Laboratorio hemos querido resaltar la importancia de la Química de Productos Naturales en la enseñanza de la Química Orgánica, por lo que hemos seleccionado tres prácticas para este tema (Práct. Labo. N° 1, 7 y 8), mientras un número similar trata de la síntesis orgánica (Práct. Labo. N° 4, 5 y 6), no obstante que este es el aspecto que se desarrolla mucho más en las clases teóricas (reactividad de los grupos funcionales y los mecanismos de reacción involucrados).

En este texto, hemos reunido las ocho Guías de Laboratorio que se realizan durante el curso de Química Orgánica I – CQ 341 y las cuatro separatas sobre las técnicas de laboratorio más usuales en nuestras prácticas (material que hemos brindado a nuestros estudiantes, desde hace varios años, para la enseñanza de este curso).

Deseo expresar mi agradecimiento a las profesoras M. Sc. Virginia Torpoco Carmen y Quím. Elena Córdor Cuyubamba por su colaboración en la implementación de

estas prácticas y en el procesamiento inicial de las Guías de Prácticas respectivas, a partir de las cuales se ha elaborado este libro.

Asimismo, expreso mi agradecimiento a los alumnos Pedro Baldera Aguayo y Darío Lazo Hoyos, de la especialidad de Química, por su gentil colaboración en el diseño de las figuras 1, 6-7 y 10-19, respectivamente.

Introducción

La parte experimental del curso de Química Orgánica I – CQ 341 comprende ocho Prácticas de Laboratorio que se realizan en diez sesiones de trabajo, de cuatro horas cada una; seis de estas prácticas se realizan en una sola sesión, mientras que dos de ellas requieren de dos sesiones: la Práct. Labo. N° 3 (Isomería estructural y estereoisomería) y la Práct. Labo. N° 7 (Aislamiento de carotenos y purificación por cromatografía).

Cada Práctica de Laboratorio presenta una introducción y el procedimiento experimental. En la introducción se hace una breve presentación del tema a tratar y en el procedimiento experimental se describe en detalle cada una de las etapas del experimento, hasta la obtención del producto deseado.

Además, en este compendio se incluyen cuatro técnicas básicas de laboratorio, de las cuales se hace una presentación de sus aspectos más importantes y de la forma en la que debe operarse dicha técnica en el laboratorio. Por ello, se recomienda a los estudiantes repasar cada técnica cuando esta sea requerida en una determinada Práctica de laboratorio.

Buscando armonizar el desarrollo de las Prácticas de Laboratorio con el avance de las clases (teóricas) del curso (ver syllabus del curso, Anexo N°1) se seleccionaron prácticas apropiadas para ilustrar sus capítulos, lo que dio como resultado el siguiente desarrollo de las prácticas:

1. Las dos primeras prácticas (Aislamiento de la trimiristina y purificación de la trimiristina) están en relación directa con el Cap. 2 (Estructura y Propiedades).
2. La Práct. Labo. N° 3 (Isomería) con el Cap. 3 (Alcanos) y el Cap. 4 (Isomería)
3. Las Práct. Labo. N° 4, 5 y 6 (Síntesis de halogenuros de alquilo y alquenos a partir de alcoholes) corresponden a reacciones que se estudian en el Cap. 5 (Alcoholes) y en el Cap. 6 (Halogenuros de alquilo).
4. La Práct. Labo. N° 7 (Aislamiento de carotenos y purificación por cromatografía) guarda relación con el Cap. 7 (Alquenos) y con el importante tema de cromatografía que se presenta en este capítulo.

5. La Práct. Labo. N° 8 (Extracción de aceites esenciales del eucalipto, que contiene el éter 1,8-cineol), guarda relación con el último capítulo del curso, Éteres (Cap. 8).

Se ha incluido como Guía de Práctica de Laboratorio el estudio de la isomería (isomería estructural y estereoisomería), ya que se requiere utilizar modelos moleculares para comprender los distintos conceptos que se presentan en dicho capítulo. Esta práctica (Práct. Labo. N° 3) se realiza antes de la presentación en las clases (teóricas), el estudio de los mecanismos de reacción (Cap.5, Alcoholes), para lo cual se requiere que los estudiantes estén familiarizados con los términos “inversión de la configuración”, “impedimento estérico”, etc., los que son tratados en el capítulo de isomería.

PRIMERA PARTE

PRÁCTICAS DE LABORATORIO

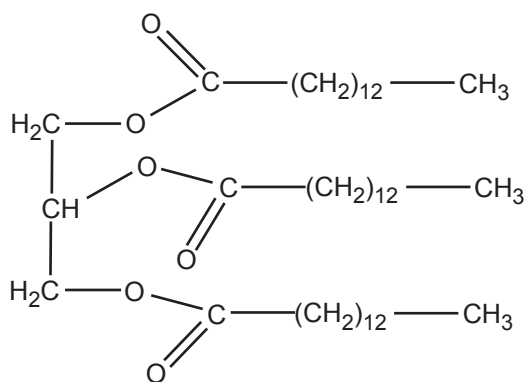
PRÁCTICA DE LABORATORIO N° 1

Aislamiento de la trimiristina de la nuez moscada

A. INTRODUCCIÓN

Este experimento ilustra el aislamiento de una sustancia química pura a partir de su fuente natural. Frecuentemente, tales procesos son tediosos y difíciles; sin embargo, en algunos casos la fuente natural es suficientemente rica en la sustancia deseada y sus propiedades son tales, que su aislamiento resulta relativamente fácil.

Esto se cumple en el caso de la trimiristina, la principal grasa natural de la nuez moscada (Nota 1).

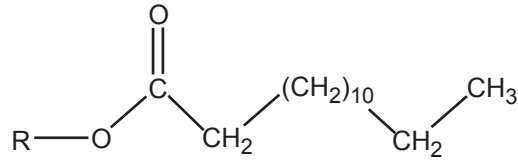


P.f. = 56 °C

P.eb. = 311 °C

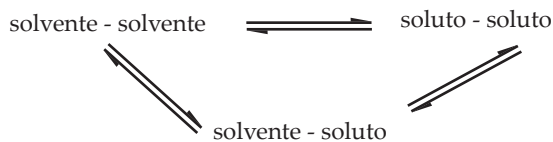
Trimiristina

La estructura simplificada de la trimiristina puede representarse como:



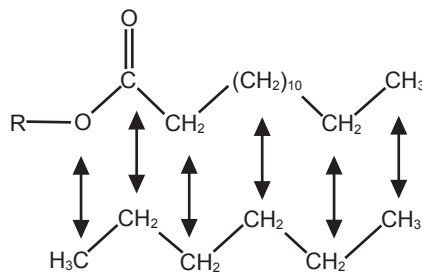
El aislamiento de una sustancia pura de su fuente natural involucra tres procesos: la extracción por solventes, la separación y la purificación.

La extracción es un proceso de disolución de un compuesto químico (en este caso la trimiristina), a partir de su fuente natural (nuez moscada) por medio de un solvente (n-hexano). Durante la disolución (o extracción), tal como en la ebullición, debe suministrarse la energía necesaria para vencer las fuerzas intermoleculares tanto entre las moléculas del soluto como entre las moléculas del solvente, respectivamente. Esta energía es aportada por las nuevas interacciones entre moléculas de soluto y moléculas del solvente: las fuerzas atractivas antiguas son reemplazadas por nuevas. Es decir, la disolución es una competencia entre tres clases diferentes de interacciones intermoleculares:



Y la disolución de un soluto (sólido o líquido) en un solvente es posible, solo si las nuevas interacciones solvente-soluto son equivalentes a aquellas de solvente-solvente y a las de soluto-soluto, respectivamente.

Así, es posible realizar la extracción de la trimiristina con el n-hexano, y la disolución de esta grasa en el solvente se explica porque las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas de trimiristina entre sí, así como a las de n-hexano entre sí, son reemplazadas por otras muy similares, las que unen las moléculas de n-hexano a la trimiristina:



Fuerzas de van der Waals

En esta práctica de laboratorio se ilustrarán los dos primeros procesos del aislamiento de una sustancia pura de su fuente natural:

- i) **Extracción.** Extracción sólido-líquido de la trimiristina contenida en las semillas de nuez moscada mediante un solvente orgánico apolar, el n-hexano (Nota 2), seguido de la destilación simple del solvente y de la obtención de la solución orgánica concentrada (Extracto Bruto Orgánico) que contiene la mezcla de compuestos orgánicos no polares presentes en el producto natural.
- ii) **Separación.** La separación por precipitación de la trimiristina ocurre luego de que a la disolución del Extracto Bruto Orgánico en n-hexano (un solvente apolar) se le adiciona un solvente polar, el metanol CH_3OH , debido al cambio de polaridad de la disolución.

El tercer proceso del aislamiento, la **purificación**, se realizará en la Práctica de Laboratorio N° 2 por medio de la recristalización del producto obtenido en esta práctica.

Estos tres procesos se resumen en el Diagrama del Proceso Químico que se presenta en el Anexo 2.

B. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (Nota 3) (1, 2)

1. Primera parte del aislamiento. Extracción (sólido-líquido)

- i) Se rayan 7,5 gramos de nuez moscada, con un rayador limpio y seco, y se introducen las partículas rayadas en un frasco Erlenmeyer de 125 mL.
- ii) En seguida, se vierten lentamente 20 mL de n-hexano teniendo cuidado de lavar las paredes laterales del frasco, de modo que no queden partículas de nuez adheridas a ellas. Se tapa el frasco con un tapón limpio y se agita su contenido durante 30 minutos.
- iii) Se filtra la mezcla, decantando la solución orgánica a través de un embudo de vidrio (limpio y seco) provisto de un papel de filtro rápido (Nota 4) y luego se recibe la solución orgánica en un frasco Erlenmeyer de 50 mL. Esta solución orgánica contiene principalmente trimiristina, así como otras sustancias orgánicas (Nota 1).
- iv) Se lavan los residuos de la nuez moscada retenidos en el frasco con 10 mL de n-hexano; se agita el frasco unos 5 minutos y, finalmente, se filtra la solución orgánica.
- v) Se agregan unos pocos miligramos de sulfato de sodio anhidro (Nota 5) al frasco que contiene los filtrados orgánicos; se protege el frasco con un tapón limpio y se deja en reposo durante cinco minutos.

2. Destilación simple (Nota 6)

- i) Se construye un equipo de destilación simple a partir de un balón de destilación de 100 mL, utilizando como fuente de calentamiento un baño María (Nota 7).

- ii) Se filtra la solución orgánica, directamente al balón de destilación, a través de un embudo de vidrio provisto de un papel de filtro rápido.
- iii) Se introduce en el balón una barra magnética o dos trozos de vidrio limpios (astillas de ebullición) (Nota 8).
- iv) Se destila el solvente hasta concentrar el volumen de la disolución orgánica en unos 5 a 10 mL, recuperando el n-hexano que se elimina por destilación (Nota 9).

3. Segunda parte del aislamiento. Separación (por precipitación)

- i) Se vierte esta solución concentrada en un vaso de 50 ml, limpio y seco. Luego, se agrega, en porciones, 20 mL de metanol, enjuagando previamente con este solvente el balón de destilación, donde se obtuvo la solución concentrada. Se cubre el vaso con una luna de reloj y se deja en reposo durante una hora a hora y media aproximadamente. En el transcurso de este tiempo la trimiristina precipitará de la disolución (Nota 10).
- ii) Se dispone un embudo de filtración por vacío (kitasato), limpio y seco, y luego es colocado sobre él un papel de filtro lento (Nota 4).
- iii) Una vez dada por concluida la precipitación de trimiristina se procede a filtrar todo el producto sólido (Nota 11). Para secar el producto se continúa haciendo vacío, permitiendo que pase el aire del ambiente a través del filtro durante unos minutos.
- iv) En seguida, se coloca el papel de filtro con el producto sobre una luna de reloj y se coloca el conjunto en la estufa, tomando la precaución de que su temperatura interior no exceda los 45 °C (Nota 12); y luego se deja secar durante 30 minutos.
- v) Finalmente, se pesa el producto obtenido y se determina el rendimiento obtenido (Nota 13).

4. Pruebas de solubilidad de la trimiristina y de los solventes utilizados

- i) Ensaye la solubilidad de la trimiristina en los siguientes solventes: éter de petróleo, éter etílico, acetona, etanol, metanol y agua. Para ello disponga 7 tubos de ensayo pequeños, limpios y secos, vierta en ellos unos cuantos miligramos de trimiristina y, en seguida, agregue gota a gota, a cada tubo de ensayo, uno de los solventes anteriores.
- ii) Asimismo, ensaye la solubilidad entre diferentes solventes:

n-hexano / éter de petróleo	n-hexano / éter etílico	n-hexano / acetona
n-hexano / etanol	n-hexano / agua	etanol/ etanol
		metanol/ agua

Para ello disponga de 7 tubos de ensayo pequeños limpios y secos, vierta en ellos 10 gotas (o 0,5 mL) de cada solvente involucrado y observe si se produce disolución de un solvente en el otro.

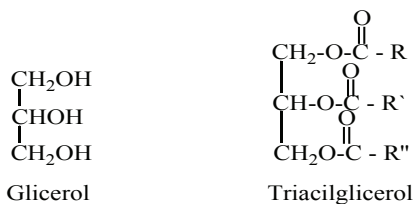
Indique sus observaciones de la manera siguiente:

Muy soluble: +++ soluble: ++ poco soluble: + insoluble: -

NOTAS

- ¹ Al realizar la extracción de un producto natural, vegetal o animal, con un solvente apolar se extraen diversos constituyentes orgánicos (no polares), entre los que se encuentran principalmente ácidos grasos, grasas, fosfolípidos, ceras, triterpenos y esteroides.

Las grasas y los aceites son triacilgliceroles; es decir, ésteres del glicerol que contienen grupos alquílicos (R) de cadena larga. Estos incluyen sustancias tan comunes como el aceite de oliva, el aceite de soya, la mantequilla. Los triacilgliceroles que son líquidos a temperatura ambiente se conocen como aceites; los que son sólidos se conocen como grasas.



- ² En este experimento se utilizará n-hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; sin embargo, puede utilizarse éter de petróleo (Anexo N° 3).
- ³ Ponga a secar en la estufa el equipo de destilación (balón de destilación, condensador, adaptador), 2 frascos Erlenmeyer y un embudo de vidrio. Todo el equipo que será usado en la operación de destilación deberá estar seco.
- ⁴ Los papeles de filtro utilizados comúnmente en el laboratorio de Química Orgánica UNI para las prácticas de laboratorio son de dos tipos:
Papel de filtro rápido o poroso para filtraciones rápidas.
Papel de filtro lento (número 100) para filtraciones de productos cristalinos de grano fino.
- ⁵ Los principales desecantes empleados para secar productos orgánicos líquidos o soluciones de compuestos orgánicos en un solvente son:
Sulfato de sodio, Na_2SO_4 - da $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a 30 °C.
Sulfato de magnesio, MgSO_4
Sulfato de calcio, CaSO_4 - da $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
La cantidad requerida de desecante anhidro dependerá de la cantidad de agua dispersa en el extracto orgánico. La formación de grumos indicará la adsorción de agua por el desecante. La movilidad de las partículas de desecante en la disolución orgánica indica que ya no hay agua en el medio, y que la cantidad agregada es suficiente.
- ⁶ Leer la técnica de laboratorio respectiva en las páginas 46 y siguientes.
- ⁷ El baño María es un baño de agua calentado entre 30 y 90 °C de acuerdo con el solvente que se requiera calentar y/o destilar.
- ⁸ Las astillas de ebullición son trozos pequeños de vidrio, plato poroso o porcelana que facilita la destilación de solventes. Se utiliza cuando no se dispone de agitación con una barra magnética.
- ⁹ La fracción del solvente que se destila es recibida en un frasco Erlenmeyer limpio y seco, enfriado exteriormente con un baño de hielo. Después de dar por concluida la etapa de destilación se vierte el n-hexano en la botella de recuperación de este solvente.
- ¹⁰ En caso de que el horario de prácticas esté por concluir, puede dejar que esta precipitación ocurra en más horas (o días), debiendo continuar el procedimiento posteriormente.

- ¹¹ La mezcla de solventes que se filtra (n-hexano y metanol), se vierte en la botella de recuperación de Hex-Met, para la reposición posterior de dichos solventes.
- ¹² La manera de asegurarse de ello es colocar un termómetro en el interior de la estufa, junto al producto que se coloca a secar.
- ¹³ El cálculo del rendimiento, Rn, en el proceso de extracción de un producto orgánico de su fuente natural es como sigue:

$$Rn = \frac{\text{Peso del producto extraído}}{\text{Peso total de materia prima}} \times 100\%$$