

PRÁCTICA 1

REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN. SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO.

Objetivo

En esta práctica se trata de sintetizar, mediante una reacción de condensación como la esterificación, el acetato de isoamilo, resultante de la reacción del ácido acético con el alcohol isoamílico.

Procedimiento

En un matraz de fondo redondo de 50 cm³ se colocan 12.5 cm³ (210 mmol) de ácido acético seguido de 10 cm³ (92.5 mmol) de alcohol isoamílico. Se agita para mezclar ambos compuestos y a continuación se añaden lentamente 2.5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado mientras se agita el matraz. Se desprende calor, por lo que se debe tener cuidado.

A continuación, se agregan unos trozos de porcelana porosa y se acopla el refrigerante de reflujo con las juntas ligeramente engrasadas. Se calienta a ebullición sobre la placa calefactora, manteniendo el reflujo durante una hora.

Finalizado este periodo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se transfiere todo el líquido a un embudo de decantación con 25 cm³ de agua. Se agita suavemente, se deja decantar y se separa la capa inferior acuosa. Se añade otra porción de 15 cm³ de agua, se agita y se decanta, separando de nuevo la capa acuosa inferior.

La capa orgánica resultante se lava con tres porciones de 15 cm³ de disolución saturada de bicarbonato sódico, para eliminar el exceso de ácido acético. En este proceso de extracción se debe tener cuidado porque se desprende CO₂, lo que provoca una sobrepresión en el interior del embudo. Por ello, se agitará muy lentamente al principio. El último extracto se ensaya con papel indicador de pH y si no es básico la capa orgánica se lava con otras dos porciones de 15 cm³ de disolución de bicarbonato sódico.

Una vez eliminado el ácido acético, se lava la capa orgánica con dos porciones de 10 cm³ disolución saturada de cloruro sódico, se pasa a un erlenmeyer y se seca sobre sulfato sódico anhidro, que es utilizado para eliminar los posibles restos o partículas de agua.

Después del secado (el líquido debe ser transparente), la capa orgánica se decanta a un matraz esférico de 25 cm³ y se acopla a un aparato de destilación sencillo. Se añaden unos trozos de porcelana porosa y se destila sobre la placa eléctrica. El matraz colector se mantiene frío por medio de un baño de hielo y se recoge la fracción que destila entre 135 y 143°C.

El líquido incoloro así obtenido, de un fuerte olor característico, se pesa y se calcula el rendimiento obtenido a partir de la cantidad de alcohol utilizada. Finalmente, el producto es caracterizado mediante sus propiedades espectroscópicas.

Resultados y observaciones

El líquido incoloro que hemos obtenido en esta práctica posee un fuerte y característico olor a plátano.

Al ensayar el último extracto con papel indicador de pH, hemos observado que era básico, por lo que nos hemos ahorrado el lavado de la capa orgánica con otras dos porciones de 15 cm³ de disolución de bicarbonato sódico.

Después, al decantar la capa orgánica y acoplarla al aparato de destilación, hemos recogido la fracción obtenida entre 135 y 143°C pero teniendo en cuenta estos detalles: al llegar a 135°C hemos dado la vuelta al adaptador de destilación, comúnmente llamado *cerdito*, para que el producto de la destilación se recogiese sin impurezas en uno de los dos matraces que habíamos acoplado al adaptador. De esta manera, en un matraz quedarán las impurezas obtenidas hasta los 135°C y en el otro, el matraz de fondo cónico, el producto a partir de esa temperatura. A continuación pesamos el producto en el matraz, que había sido pesado vacío anteriormente, y la diferencia entre las dos cantidades será el peso del producto obtenido.

Cuestiones:

- *¿Cuál es el nombre sistemático del alcohol isoamílico?*

3-metil-1-butanol

- *Formúlese un mecanismo detallado de la reacción de esterificación de Fischer.*

La esterificación de Fischer consiste en la transformación de un ácido carboxílico en su correspondiente éster con agua, y en presencia de un exceso de ácido y un catalizador como el ácido sulfúrico.

Este es el mecanismo detallado de nuestra reacción:

La reacción transcurre en un medio ácido debido a la presencia del catalizador (ácido sulfúrico) presente en la disolución. El medio ácido facilita la salida de un protón del grupo carboxílico del ácido acético.

A continuación, el protón (H⁺) ataca al grupo hidroxilo, produciéndose así una molécula de agua.

Las dos especies que resultan del proceso se unen para formar el producto deseado que es el acetato de isoamilo.

- *¿Por qué las cantidades en moles de ácido y de alcohol no son iguales?*

Si las cantidades fuesen iguales, la reacción estaría en equilibrio. No son iguales. Dependiendo de la cantidad de alcohol y de ácido el rendimiento de la reacción aumenta o disminuye.

- *¿Qué papel desempeña el ácido sulfúrico?*

El ácido sulfúrico en esta reacción actúa como catalizador.

- *Indíquese el rendimiento y demás datos obtenidos.*

Peso teórico del producto = **8.153 g.**

Peso del producto obtenido = **5.643 g.**

Rendimiento en % = **69.2%**

Intervalo de ebullición = **135–143°C**

PRÁCTICA 2

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL BENZALDEHIDO.

Objetivo

En esta práctica se pretende estudiar las propiedades químicas de un compuesto carbonílico aromático: el benzaldehído.

Concretamente, se pretenden estudiar el comportamiento químico del benzaldehído frente a agentes oxidantes y reductores, y su reactividad debida al grupo carbonilo en reacciones de condensación.

El benzaldehído es un aldehído que no posee hidrógenos en α , por tanto, en las reacciones de condensación en las que participa es el grupo carbonilo el centro de reactividad.

Procedimiento

• Ensayo de solubilidad

En tres tubos de ensayo se pondrá 1 mL de benzaldehído y se ensayará su solubilidad con agua, etanol y éter.

• Oxidación al aire

Sobre un vidrio de reloj se ponen unas gotas de benzaldehído dejándolo expuesto al aire durante unas horas observando el cambio que se produce.

• Reacción con fenilhidrazina

En un tubo de ensayo se ponen 5 mL de etanol y se disuelven unas gotas de benzaldehído. A continuación se añaden unas gotas de fenilhidrazina formándose un precipitado amarillo.

• Condensación con acetona

En un matraz erlenmeyer se ponen 20 mL de etanol, 2 mL de acetona y 10 mL de hidróxido sódico al 5 por ciento. La mezcla se agita unos minutos y se añaden 6.5 mL de benzaldehído gota a gota mientras se agita con la varilla hasta que se forman cristales. Una vez enfriado los cristales de dibenzalacetona se recogen por filtración en un Büchner y se recrystalizan en etanol. Punto de fusión 111°C.

• Poder reductor

Preparación del reactivo de Tollens: a 20 gotas de AgNO_3 acuoso, se añaden 20 gotas de NaOH al 10%, lo que le da una tonalidad marrón y cada vez más oscura. Finalmente se añade NH_4OH (6N) gota a gota, agitando constantemente hasta que desaparece el precipitado de AgOH , y la disolución queda transparente.

El procedimiento consiste en disolver 2 gotas de benzaldehído en la mínima cantidad de etanol. Añadir la disolución de la muestra gota a gota sobre el tubo que contiene el reactivo de Tollens. Se observará lo ocurrido en el tubo.

Resultados y observaciones

• Ensayo de solubilidad:

Observamos que el benzaldehído es soluble tanto en etanol como en éter, pero no lo es en agua.

• Oxidación al aire:

Después de la exposición del benzaldehído al aire durante aproximadamente 24 horas hemos obtenido unos cristales blanquecinos en forma de aguja y copos de nieve.

- Reacción con fenilhidrazina:

Se forma un precipitado amarillo en forma de cristales.

- Condensación con acetona:

Obtenemos unos cristales amarillos de dibenzalacetona que filtramos en Büchner a continuación. Después recristalizamos en etanol, dejamos secar los cristales hasta el día siguiente y así hallaremos el punto de fusión. Los resultados de esta práctica son:

Gramos de dibenzalacetona teóricos = **5.6 g.**

Moles de dibenzalacetona teóricos = $5.6/162=0.034$ moles

Gramos de dibenzalacetona impuros obtenidos = 13.715 g.

Gramos de dibenzalacetona puros obtenidos = **4.72 g.**

Moles de dibenzalacetona obtenidos = $4.72/162=0.029$ moles

Rendimiento obtenido = $4.72/5.6=84.28\%$

Punto de fusión de dibenzalacetona obtenida (intervalo) = **111.3 – 114.8°C**

Punto de fusión de la dibenzalacetona (bibliografía) = 111°C

- Poder reductor:

Lo que ocurre en el tubo es que sus paredes adquieren un tono plateado semejándose a un espejo de plata. Se forma un precipitado de plata con amonio y agua.

El método seguido es el ensayo de Tolens, para la esterificación de aldehídos:

Ejercicios

- *¿Se puede decir que el benzaldehído tiene carácter reductor?*

Sí, porque se oxida de aldehído a una sal ácida, el permanganato de amonio.

- *Formular el mecanismo de la condensación del benzaldehído con la acetona.*

El mecanismo cataliza la reacción con una base (NaOH). El grupo hidróxido (OH) del NaOH reacciona con el hidrógeno (H) del grupo carbonilo, aumentándole un protón. El grupo aromático con el carbanión reacciona con la acetona formando la dibenzalacetona.

PRÁCTICA 3

PREPARACIÓN DE LA ASPIRINA

Objetivo

En esta experiencia utilizaremos la reacción del ácido salicílico (*o*-hidroxibenzoico) con anhídrido acético para sintetizar el ácido acetilsalicílico, o aspirina.

Procedimiento

En un matraz pequeño se echan, por el siguiente orden 5 gramos de ácido salicílico (obtenido de la práctica2) recristalizado y seco, 10 mL de anhídrido acético y 1–2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Al agitar la mezcla suavemente, la temperatura se eleva hasta 70–80°C y todo el ácido salicílico se disuelve. La reacción exotérmica continúa manteniendo la temperatura de la solución por encima de 70°C durante varios minutos. En doce o quince minutos la solución se habrá enfriado a 35–40°C y el contenido del matraz será casi una masa sólida de cristales de aspirina.

Se añaden 20mL de agua fría, se agita la suspensión bien y los cristales se recogen por filtración sobre un büchner. Se presiona el producto sobre el filtro para eliminar la mayor cantidad posible de agua, y la muestra de aspirina se extiende sobre un papel de filtro para secarla al aire; cuando el producto esté seco se puede recristalizar de etanol al 10%. El agua caliente no es un disolvente de recristalización adecuado porque en la solución caliente la aspirina experimenta una hidrólisis parcial a ácidos salicílico y acético. El rendimiento es de unos 4 gramos. El punto de fusión de la aspirina varía entre 130 y 135°C porque se descompone parcialmente.

Unos 0.1 gramos del producto preparado se suspenden en un poco de agua y se añaden 1–2 mL de solución de cloruro férrico.

Resultados y observaciones

- *¿Era de esperar que la aspirina diese alguna coloración con cloruro férrico?.*

El ácido salicílico, como la mayor parte de los fenoles, forma un complejo fuertemente coloreado con el ion Fe^{3+} del tricloruro de hierro. La aspirina o ácido acetilsalicílico, que tiene este grupo acetilado, no dará esta reacción.

- *Si con cloruro férrico aparece alguna coloración, ¿a qué es debida?.*

Será debida a la presencia de una impureza en el producto final. La impureza más común es el propio ácido salicílico que no ha sufrido una acetilación completa, poseyendo el grupo hidroxilo del segundo carbono libre.

- **Peso de ácido acetyl salicílico impuro = 3.1g.**

Peso de ácido acetyl salicílico puro = 2.56 g.

Punto de fusión = 126.8°C

Moles de aspirina = $2.56/181=0.014$ moles

Gramos de ácido acetilsalicílico teóricos = 6.52 g.

Rendimiento de la reacción = $2.56/6.52 \cdot 100=39.26\%$

1º FARMACIA

