

Objetivos:

1. Sintetizar a partir de ácido nítrico y fenol los isómeros o-nitrofenol y p nitrofenol, separándolos por la técnica del destilado por arrastre de vapor.
2. Identificar por el punto de fusión el o-nitrofenol y el p-nitrofenol.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS.

Compuesto	Peso Molecular	Densidad	Pto.Ebull. °C	Solubilidad	Aspecto
HNO ₃	63.02	1.5027	83	m s.	líq. incoloro
Fenol	94.11	1.0576414	181.8	6.7 aq, 8.2 bz, m s alc, cl, et alk	
o-nitrofenol	139.11	1.495	214	lig s aq, s alc, bz, et, alk	cristales amarillos
p-nitrofenol	139.11	1.495	279	s aq, ms alc, cl, et, alk	cristales ligeramente amarillos

OBSERVACIONES EXPERIMENTALES.

1. Al agregar el fenol al erlenmeyer que contenía el ácido nítrico la temperatura del mismo se incrementa , pudiéndose detectar por el sentido del tacto.
2. Dicha mezcla se torna de color marrón oscuro, luego de que ambas eran incoloras (fenol y ácido nítrico). Detectando luego de ser transferida al embudo de separación la existencia de dos capas, una marrón oscura abajo, el cual no era gran cantidad y otra marrón claro arriba de un volumen mucho mayor que la anterior.
3. Al tiempo de comenzar el destilado se notó que el balón que contenía el agua destilada, se tornó de color amarillo.
4. La primera gota de destilado aparece a los 78 °C , sin embargo, el mayor volumen del destilado se obtiene a los 98 °C . El color del líquido destilado era amarillo y el residuo del balón se tornó color rojizo a medida que transcurre la destilación notando claramente esta coloración al finalizar la misma.
5. A pesar que el erlenmeyer recolector del destilado estaba sometido a una camisa de enfriamiento con hielo, la cantidad de cristales que se observaron en el mismo fue muy escasa.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

- 1.- Añadir 12 ml de ácido nítrico concentrado en 40 ml de agua destilada en un beaker de 500 ml.
2. Medir 15 ml de fenol y agregar lentamente (en porciones de 3 ml) sobre la solución de ácido nítrico, agitando continuamente y enfriando la mezcla con una camisa de hielo tratando de mantener la mezcla a una temperatura de 45 a 55 °C.
3. Una vez añadido todo el fenol, agitar la mezcla por unos 5 minutos y disminuir la temperatura entre 25 y 30

°C.

4. Transferir el contenido del beaker a un embudo de separación y esperar a que se separen las capas.
5. Decantar la capa inferior a un balón, para ser sometida a una destilación en corriente de vapor (ver figura 1). Utilizando como recolector un erlenmeyer pequeño enfriado en hielo. Destile hasta que observe que los cristales y el color amarillo haya desaparecido del refrigerante.
6. Si el o-nitrofenol no solidifica en el erlenmeyer añada un poco de hielo y luego filtre al vacío. dejar secar los cristales y determinar luego el punto de fusión.
7. Al residuo del balón de arrastre añada agua destilada y una pequeña cantidad de carbón decolorante , calentando luego por unos segundos a ebullición.
8. Filtre la mezcla por gravedad en caliente sobre un papel de filtro en pliegues.
9. Separe una pequeña cantidad de la solución madre en un beaker y enfríe en hielo.
10. Somete la solución a un proceso lento de enfriamiento, primero bajo un chorro de agua, a continuación con agua fría y por último en hielo directamente.
11. Añada la una pequeña porción de la solución que se separó de la solución madre a la misma para que precipiten los cristales.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

Uno de los mecanismos de mayor importancia en la reacción de los compuestos aromáticos, es la sustitución electrofílica. Siendo sumamente curioso el comportamiento de dichas reacciones de acuerdo al tipo de sustituyente que posee el anillo; en la orientación de posición que poseen los productos y el nivel de activación que proporcionan al anillo aromático.

Los fenoles son compuestos con fórmula general ArOH , donde Ar es fenilo. El grupo hidroxilo presente en la molécula a través del oxígeno estabiliza el complejo sigma ; ya que los electrones no enlazantes del mismo adyacentes a un carbocatión estabilizan la carga positiva mediante resonancia, hecho por el cual se le denomina al oxígeno *donador de resonancia o donador pi* activando así solo las posiciones orto y para más que la meta para la sustitución electrofílica.

Por lo tanto se puede decir que el grupo fenólico activa fuertemente los anillos aromáticos en la sustitución electrofílica. Los intermediarios casi no pueden considerarse carbocationes, sino iones oxonio (como a y b), en los que cada átomo (salvo el hidrógeno) tiene un octeto de electrones completo, estos iones se forman muchísimo más rápido que los carbocationes que se derivan del benceno.

(a) (b)

Sin embargo es necesario tomar precauciones especiales para evitar la polisustitución y oxidación. La molécula de fenol es tan fácilmente oxidable que se forman en mayor proporción sustancias alquitranadas coloreadas de estructura molecular compleja, con el consiguiente desprendimiento de óxido de nitrógeno, a menos que el fenol y el ácido nítrico estén muy diluidos con ácido sulfúrico.

El ácido nítrico concentrado convierte al fenol en 2,4,6-trinitrofenol., sin embargo esta nitración va acompañada de una oxidación extensa. Por esto para obtener mononitrofenoles es preciso usar ácido nítrico diluido y temperaturas bajas, pero aún así los rendimientos son bajos.

TOXICIDAD.

Ácido nítrico: puede ser fatal si es inhalado, ingerido o absorbido por la piel. Causa quemaduras. Material extremadamente destructivo de los tejidos y membranas mucosas, vías respiratoria, ojos y piel. La inhalación puede ser fatal y puede causar espasmos, inflamación y edema en la laringe y bronquios, neumonitis y edema pulmonar. Los síntomas de su exposición incluye sensación de quemaduras, tos, ronquera, laringitis, deficiencia respiratoria, dolor de cabeza, náusea y vómitos.

- **Fenol:** puede ser fatal si es inhalado, ingerido o absorbido por la piel. Causa quemaduras. Material extremadamente destructivo de los tejidos y membranas mucosas, vías respiratoria, ojos y piel. La inhalación puede ser fatal y puede causar espasmos, inflamación y edema en la laringe y bronquios, neumonitis y edema pulmonar. Los síntomas de su exposición incluye sensación de quemaduras, tos, ronquera, laringitis, deficiencia respiratoria, dolor de cabeza, náusea y vómitos.
- **o-Nitrofenol :** dañino si es inhalado, absorbido continuamente por la piel o ingerido. Los vapores pueden causar irritación en los ojos, piel, membranas mucosas y vías respiratorias. La absorción interna al cuerpo origina la formación de metahemoglobina la cual en concentraciones suficientes causa cianosis. Los efectos pueden ocurrir de 2 a 4 horas o mas. Dependiendo de la intensidad y duración de la exposición, los efectos pueden ser perjudicial produciendo irritación severa y destructiva de los tejidos . El contacto prolongado puede causare daño a los ojos y severa irritación o quemaduras.
- **p-Nitrofenol:** dañino si es inhalado, absorbido continuamente por la piel o ingerido. Los vapores pueden causar irritación en los ojos, piel, membranas mucosas y vías respiratorias. La absorción interna al cuerpo origina la formación de metahemoglobina la cual en concentraciones suficientes causa cianosis. Los efectos pueden ocurrir de 2 a 4 horas o mas. Dependiendo de la intensidad y duración de la exposición, los efectos pueden ser perjudicial produciendo irritación severa y destructiva de los tejidos . El contacto prolongado puede causare daño a los ojos y severa irritación o quemaduras.
- **Carbón:** puede causar daños si es tomado, inhalado. Causa irritación en los ojos. Material irritante de las mucosas y vías respiratorias.

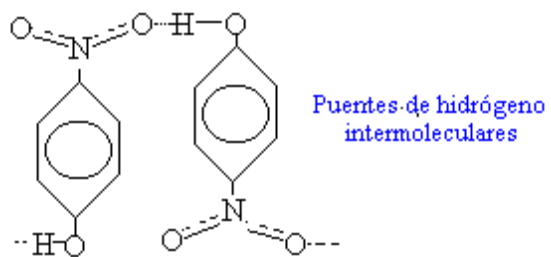
DISCUSION DE RESULTADOS.

El grupo hidróxido de la molécula del fenol activa las posiciones orto y para de su núcleo aromático, por lo que en la nitración del fenol con ácido nítrico diluido se obtiene fácilmente una mezcla de o-nitrofenol y p-nitrofenol, además de productos de oxidación del fenol.

Si se comparan las solubilidades de los nitrofenoles isómeros veremos que:

	Solubilidad
	g/100 g H ₂ O
o-nitrofenol	0.2 Volátil en vapor
m-nitrofenol	1.35 No volátil en vapor
p-nitrofenol	1.69 No volátil en vapor

El o-nitrofenol tiene un punto de ebullición mucho más bajo y una solubilidad en agua mucho menor que sus isómeros; es el único de los tres que puede destilarse con vapor. Los isómeros meta y para. Tienen puntos de ebullición muy elevados, debido a sus puentes de hidrógeno intermoleculares:



Por lo que de igual manera son solubles ligeramente solubles en agua, pues forman puentes de hidrógeno con moléculas de agua: