

PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCOHOLES

INTRODUCCION .- Las propiedades químicas generales de los alcoholes varían en su velocidad y en su mecanismo, según, si el alcohol sea - primario, secundario o terciario. Las que dependen del desplazamiento del H del grupo oxhidrilo son más rápidas con los alcoholes primarios, mientras que en las que se sustituyen H del grupo oxhidrilo de un alcohol secundario o terciario, el cual es más rápido en los alcoholes terciarios. Los tres grupos de alcoholes poseen propiedades químicas particulares, las cuales permiten distinguirlos y además -- usarlos para obtener diferentes tipos de compuestos orgánicos. En todos los casos, la velocidad disminuye con el incremento de la cadena. Así, los alcoholes primarios por oxidación dan aldehídos ó ácidos carboxílicos, mientras que los secundarios forman cetonas y los terciarios se oxidan en un medio básico o neutro, otras como la formación de haloformos, son características del etanol y todos los metilalquilcarbinoles y metilcetonas.

Los metales, principalmente los alcalinos, desplazan al H de los oxhidrilos formando alcóxidos. Con los ácidos orgánicos, los alcoholes forman esterres, usualmente con olores de frutas o flores.

Como el H de oxhidrilo es desplazado por el grupo acilo del ácido, los alcoholes primarios, son muy reactivos, y los terciarios son muy lentos, en cualquier forma es necesario añadir un catalizador (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, etc.) para acelerar la reacción.

MATERIAL Y REACTIVOS :

Matraz erlen meyer de 125ml	Alcohol etílico
Vaso de precipitado de 500ml.	Lugol
Mechero	KOH al 20%
Tripié	Octanol
Tela de asbesto	Alcohol isopropílico
Porta objeto	Alcohol n-ámilico

20 tubos de 18 x 150	Glicerina
Pinzas para tubos	Alcohol ter-ámilico
Papel indicador pH del 1-14	Etanol y metanol
Vaso precipitado de 100ml	Acido acético
Gradilla	Acido sulfúrico
8 Pipetas de 10ml	Acido salicílico
	Dicromato de sodio al 10%
	Etilenglicol
	Alcohol bencílico
	Alcohol butílico
	Alcohol atílico
	Reactivo de Lucas.

PROCEDIMIENTO.-

Esterificación .- En tres tubos de ensayo de 18 x 150, conteniendo el primero etanol, el segundo alcohol isopropílico y el tercero alcohol amílico en la misma cantidad de 3ml. posteriormente se les añade 3ml. de ácido acético y 0.5 ml. de ácido sulfúrico, éste último catalizador. La mezcla se calienta en baño maría hasta ebullición, continuándose calentando por 3 minutos más, después -- vierta la solución en 50ml. de de agua helada, contenida en un vaso precipitado, procure identificar el olor, observe si es agradable ó desagradable, si es de frutas o de flores. Por separado esterifique 3ml de etanol o metanol con 0.5ml de ácido salicílico añadiendo 1ml de ácido sulfúrico como catalizador. Huela el aroma de los productos obtenidos, procure identificarlo con el aroma de un producto medicinal, diferente o parecido al olor de los ésteres obtenidos en la primera parte del experimento.

Oxidación de alcoholes.- Ponga en un tubo de ensayo de 18 x 150 3ml de una solución acuosa de dicromato de sodio al 10% , añádale 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado y 3ml de etanol, con precaución caliente la mezcla, anote los cambios de color y olor de la solución. Repita el experimento usando alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerina, alcohol ter-butílico y octanol.

Diferenciación de alcoholes primarios, secundarios y terciarios con el reactivo de Lucas.- Este experimento sólo se puede llevar a cabo con alcoholes de 6 ó menos carbonos. Para aquellos alcoholes con 6 ó más carbonos se sigue otro método.

Tome 6 ml. del reactivo de Lucas y colóquelos en un tubo de ensayo y se le agrega 1 ml. de alcohol y se agita bien. Esto se hace a temperatura ambiente. Repítase con los demás alcoholes. Si el alcohol, con el que estamos trabajando fuese terciario éste reaccionará muy rápidamente; se forma una capa de cloruro terciario insoluble.

El alcohol, secundario con el ácido clorhídrico concentrado permanece claro.

RESULTADOS.-

1.- Esterificación

Alcohol	Olor (en la esterificación)

2.- Oxidación de alcoholes

Alcohol	Observaciones

3.- Reactivo de Lucas

De los alcoholes utilizados, mencione cuáles son alcoholes primarios, secundarios ó terciarios.

Alcohol	Tipo	Observaciones

CONCLUSIONES.-

PREGUNTAS.-

- 1.- Escriba y balancee las ecuaciones correspondientes a un ejemplo de cada uno de los experimentos realizados.
- 2.- Explique qué es un catalizador inorgánico y dé un ejemplo de ellos.
- 3.- Dí los usos y aplicaciones de los alcoholes más comunes.

BIBLIOGRAFIA.-

PROPIEDADES QUIMICAS DE ALDEHIDOS Y CETONAS

INTRODUCCION:- Los aldehídos y cetonas, son sustancias muy reactivas. Se polimerizan, se condensan, forman derivados de adición se pueden reducir y los aldehídos se oxidan con mucha facilidad - (las alfa oxicetonas también). Los aldehídos y cetonas se condensan con la hidracina y sus derivados, fenilhidracina, nitrofenilhidracina, etc., lo mismo que con las semicarbácidas, tiosemicarbácidas y la hidroxilamina, dando compuestos sólidos de puntos de fusión definidos, los cuales son empleados para identificarlos.

MATERIAL Y REACTIVOS.

12 tubos de ensayo de 13 x 100

Vaso precipitado de 500ml.

Tripié

Gradilla

4 Pipetas de 1 ml.

Mechero

Tela de asbesto

Formaldehido (formol)

Butiraldehido

Acetona

Ciclohexanona u otra cetona

Permanganato de potasio

Acido sulfúrico

Reactivo de shiff

Reactivo de fehling

Reactivo de tollens

PROCEDIMIENTO: Con reactivos de shiff.- En cuatro tubos de ensayo de 13 x 100 coloque en el tubo No. 1 1ml de solución de formaldehido (formol), en el tubo No. 2, 1ml de butiraldehído, en el No.3 1ml. de acetona, y en el No. 4, 1ml de ciclohexanona o cualquier cetona, agregue a cada tubo una o dos gotas del reactivo shiff - (incoloro).

Reducción del reactivo de Fehling.- Coloque en tres tubos de ensayo, 1ml de la solución "A" del reactivo de fehling y 1ml. de la solución "B" de fehling. Agregue al primer tubo 0.5 ml. de formaldehido, al segundo tubo 0.5ml de butiraldehido o acetaldehido y al tercer tubo 0.5ml. de acetona. A un vaso de 500ml. añádale la mitad de agua y caliéntela para poner los tubos en baño

maría durante 10 minutos, saque los tubos y observe en cual ha aparecido un precipitado rojizo y en cual no.

Espejo de Plata reactivo de Tollens.- En dos tubos de ensayo por separado, se ponen 0.5ml. de acetaldehido, 0.5 ml. de acetona, se le agrega 1ml. de reactivo de Tollens.

Los dos tubos de ensayo se introducen en el baño de agua caliente y se calienta por 10 minutos. Observe...

Oxidación con permanganato de potasio diluído.- en tres tubos de ensayo, ponga por separado 0.5ml. de formaldehído, 0.5 ml. de acetaldehído y 0.5ml. de acetona. Agreguele 1ml. de una solución diluída de permanganato de potasio (2-4%), y acidulela con unas gotas de ácido sulfúrico diluído. (1:10).

RESULTADOS.-

1.- Anote las observaciones de cada una de las pruebas realizadas.

PRUEBA DE SHIFF.

Tubo	Solución	Reactivo	Observaciones.
1.-	_____	_____	_____
2.-	_____	_____	_____
3.-	_____	_____	_____

PRUEBA DE FEHLING

Tubo	Solución	Reactivo	Observaciones
4.-	_____	_____	_____
5.-	_____	_____	_____
6.-	_____	_____	_____

PRUEBA DE TOLLENS

Tubo	Solución	Reactivo	Observaciones
7.-	_____	_____	_____
8.-	_____	_____	_____
9.-	_____	_____	_____

PRUEBA CON PERMANGANATO DE POTASIO

Tubo	Solución	Reactivo	Observaciones
10.-	_____	_____	_____
11.-	_____	_____	_____
12.-	_____	_____	_____

CONCLUSIONES.-

PREGUNTAS:

1.- Escriba y balancee las ecuaciones correspondientes de cada una de las reacciones efectuadas en la práctica.

2.- Mencione los aldehidos y cetonas importantes desde el punto de vista biológico.

3.- Indique los usos más importantes del formal dehído y acetona.

BIBLIOGRAFIA.-

METODO DE SEPARACION Y PURIFICACION
(CROMATOGRAFIA)

Hasta ahora hemos trabajado con compuestos orgánicos relativamente puros. Esto no significa que sea la situación típica en un laboratorio orgánico, puesto que muchos reactivos químicos comerciales - deben purificarse antes de usarlos. Después de realizar una reacción, la mayor dificultad es la separación y purificación del producto deseado. Afortunadamente, ha habido una revolución, tanto - en las técnicas como en el análisis instrumental. Antiguamente -- los métodos de purificación conocidos eran procesos de destilación, cristalización y sublimación. Todos ellos requieren grandes cantidades de producto y fallan, totalmente, cuando las sustancias que se van a separar tienen propiedades físicas muy semejantes. Dentro de las técnicas modernas de separación tenemos la CROMATOGRAFIA.

La Cromatografía se define como un método de separación basado en la distribución selectiva de los diferentes compuestos entre dos - fases inmiscibles. Por fase se entiende una de las tres formas diferentes en que se presenta la materia, sólido, líquido o gas. En la cromatografía las dos fases deben estar en contacto, pero no mezcladas. Arena con agua constituyen dos fases (sólido, líquido).

Hay dos tipos básicos de cromatografía: Cromatografía de reparto. y Cromatografía de absorción.

En la Cromatografía de absorción, una de las fases es un sólido como alumina, la otra es generalmente un fluido.

En la cromatografía de reparto tenemos dos líquidos inmiscibles, uno de ellos soportado, generalmente por algún tipo de sólido para que permanezca fijo. La segunda fase móvil, puede también ser un gas.

De las varias combinaciones de fases posibles, las cuatro más usadas son: Cromatografía de Columna (absorción ó reparto), Cromatografía en capa fina (adsorción ó reparto), Cromatografía de gases (reparto) y la Cromatografía sobre papel (adsorción ó reparto)

Con la Cromatografía en capa fina y sobre papel se asocia un término cualitativo y cuantitativo conocido como el valor R_f . Se define como la razón entre la distancia recorrida por la - mancha y la recorrida por el disolvente.

$$R_f = \frac{D. \text{ mancha}}{D. \text{ disolvente}}$$

Estos valores serán reproducibles en condiciones idénticas, la distancia reconocida por la mancha se mide desde la línea inicial hasta el centro donde haya llegado la mancha; la del oluente se - mide de la línea inicial hasta donde llegue éste.

1.- CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL.

Este tipo de Cromatografía es por distintas causas la más conveniente, se necesita sólo una pequeña cantidad de producto, que se aplica en el borde inferior de una hoja de papel filtro, por donde se sumerge en un recipiente que contiene un disolvente.

En éste caso el papel de filtro, actúa como adsorbente sobre -- papel. Este método es particularmente, útil para ciertos compuestos muy polares, tales como azúcares o aminoácidos. La identificación se hace por comparación con muestras, tipos o por reacciones coloreadas características con reveladores adecuados.

El principal inconveniente del procedimiento es que se los puedan cromatografiar cada vez pequeñas cantidades de productos; no obstante, el método es inmejorable, cuando se dispone solo de pequeñas cantidades, como en los extractos de sustancias naturales - presentes en baja concentración. El disolvente puede también correr hacia abajo del papel, desde una cubeta.

En éste caso, se conoce como cromatografía de papel descendente.

MATERIAL Y REACTIVOS.-

Mortero con brazo	Eter etílico
Pipeta con 10 ml.	Propanol
Embudo de filtración rápida	Acetato de etilo

Vaso Precipitado de 100 ml..	Acido acetico glacial
Vaso Precipitado de 250 ml.	Acido clorhídrico metanoico
Capilares	Petalos de flores rojas ó azúles no pálidas.
Cuba cromatográfica ó vaso de precipitación 100ml.	Corta-pluma
Regla	Hilo
Lápiz	Papel Wathman # 1

PROCEDIMIENTO.-CROMATOGRAFIA SOBRE PAPEL DE PIGMENTOS DE FLORES

Córtese una tira de papel filtro wathman # 1 de 15cm. dibújese una línea de 2cm del borde inferior. Se prepara fácilmente un extracto de pigmentos de flores colocando los pétalos en un pequeño recipiente que contenga 10 ml. de ácido clorhídrico metanoico. Los pétalos se machacan en el mortero.

NOTA:

(El ácido clorhídrico metanoico, se prepara pasando ácido clorhídrico anhidro a través de una botella con metanol durante 10 minutos) Se deja reposar la mezcla 10 minutos, se filtra la solución y se evapora hasta casi sequedad. No debe emplearse calor, ya que los pigmentos se descomponen fácilmente. Se añadirán varias porciones de 10ml. de éter etílico a la solución metanoica para precipitar las sales de los pigmentos (será aceitosa). Se aplicarán 4 veces el extracto concentrado con el capilar sobre la línea dibujada en el papel cromatográfico (colocando la mancha siguiente hasta que se seque la anterior). Se aplicarán diferentes extractos preparados por diferentes equipos (5).

El papel con la mancha se colocará en una cuba cromatográfica o en un vaso de precipitado de 1000ml. se cubrirá con un vidrio o papel de aluminio. La cuba cromatográfica o el vaso precipitado contendrá otro más pequeño con ácido clorhídrico concentrado. El papel se deja en contacto con los vapores durante 2 minutos. Se quita entonces el ácido clorhídrico y se le agrega el eluyente al recipiente que contiene el cromatograma, quedando las manchas por encima del nivel alcan

zado del disolvente. El cromatograma se desarrollará hasta que el disolvente llegue a unos 1.5 cm. del borde, lo cual se marcará con un lápiz hasta donde llegue el eluyente para poder obtener los R_f . El eluyente es una mezcla de acetato de etilo, propanol, agua, ácido acético glacial en la relación 5:4:1:1. Mídase el R_f de las diferentes manchas.

RESULTADOS

1.- Mídase el R_f de las diferentes manchas.

CONCLUSIONES.-PREGUNTAS.-

- 1.- Compárense los valores R_f calculados con los reportados en la tabla 2
- 2.- ¿Qué otras sustancias se pueden separar por Cromatografía en papel?
- 3.- Señale las ventajas y desventajas de éste método.

BIBLIOGRAFIA.-

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA

La separación de mezclas es una de las más importantes operaciones en el laboratorio de Química Orgánica; y la Cromatografía es probablemente el método más versátil para efectuar estas separaciones.

La Cromatografía en Capa Fina involucra:

- (1) La preparación de una placa con un material adsorbente en una capa delgada sobre un vidrio.
- (2) Cargar la placa con una pequeña cantidad de muestra que va a ser separada con un disolvente apropiado.
- (3) El desarrollo del Cromatograma y
- (4) La coloración del cromatograma y observando los componentes separados.

La separación Cromatográfica, depende de la partición o distribución de una sustancia entre dos fases. La partición se efectúa cuando una fase es un sólido o un líquido disperso sobre un material sólido. Es conveniente dividir la Cromatografía en dos áreas: Cromatografía de partición y de Adsorción.

En la Cromatografía de capa delgada una pequeña cantidad de un material disuelto apropiado cerca de los bordes con una placa cubierta de una fina capa de adsorbente.

La muestra es separada en sus componentes cuando se desarrolla con el solvente por la ascensión capilar sobre el adsorbente desde un borde de la placa.

Después de poco tiempo, la placa se remueve del solvente se seca y se examina.

Esta técnica de separación desarrollada ampliamente desde 1958, es más sensitiva que el papel cromatográfico. El equipo necesario, es simple e inespecífico y dá muy buenos resultados.

MATERIAL Y REACTIVOS:

6	Portaobjetos	Silica Gel
	Capilares	Metanol
2	Vasos de precipitado	Pentano ó hexano
1	Agitador	Cloroformo
1	Probeta	Etanol

TECNICA DE CAPA DELGADA

La mayoría de los sólidos absorbentes frecuentemente usados en TLC son sílica gel ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), frecuentemente llamado ácido silícico y el óxido de aluminio. Cuando se usa sílica gel una mezcla de adsorbente en un líquido orgánico o agua, es distribuida sobre una placa de vidrio para obtener una capa uniforme delgada.

La placa puede ser deshidratado añadiéndole -- un fijador -- (usualmente CaSO_4) para asegurar que se fije a la superficie de la placa.

Aplique una solución de la mezcla, cual debe ser colocada cerca de 3/4 de pulgada del borde. El número de muestras aplicadas a los cromatogramas es fundamental en la cromatografía de capa delgada. En este experimento la solución de pigmentos es suficientemente diluída para ser aplicada directamente a la placa, siempre que se separen mezclas orgánicas o en la determinación de la pureza de un compuesto sencillo una solución diluída de la sustancia debe ser preparada usando un solvente tal como el benceno o cloroformo.

La mancha de la solución aplicada a el cromatograma debe ser lo más pequeño posible, si la solución es concentrada o si la mancha es muy grande, los componentes de la muestra pueden ser acomodadas pero no separadas. Una gota de un tubo capilar (5ml) es usualmente una aplicación suficiente de una solución aproximadamente un volumen de 1%.

Al aplicar la solución, el diámetro de la mancha no debe tener más de 0.5cm de diámetro. Después de secar la muestra, el cromatograma se coloca en la cuba cromatográfica. La cámara debe ser apropiada

damente saturada con los vapores del solvente para asegurar una buena solución cromatográfica.

La pureza del solvente, es un factor importante en la cromatografía, por ejemplo: Los hidrocarburos no polares pueden ser eluidos con solvente hidrocarbonados, pero una mezcla de un alcohol y un Eter pueden ser eluidos con una mezcla de benceno y cloruro de metileno.

Después que el solvente se ha movido sobre la placa aproximadamente 3 pulgadas, retírese la placa de la cuba y marque hasta donde llegó el solvente. Cuando los compuestos orgánicos son incoloros, se pueden utilizar métodos de visualización o revelado.

La placa seca, puede ser colocada en un baño de vapor de yodo, se prepara colocando 0.5 gr. de cristales de yodo en un frasco de 250 ml. Las manchas aparecen gradualmente al reaccionar los compuestos con el yodo. Después de 10 min. la placa se remueve de la cámara de yodo. Las manchas coloreadas desaparecen rápidamente y deben ser delineadas rápidamente con un lápiz. Las manchas reaparecen si las placas se colocan nuevamente en el yodo. La evaluación del cromatograma se hace usando un número llamado valor del R_f . El valor del R_f es característica de un compuesto específico bajo condiciones específicas (adsorbente y eluyente), y es definido por la ecuación NO. 1. Los datos implantados que se deben considerar en la cromatografía son: Los adsorbentes usados, su espesor y las condiciones de activación, el eluyente, el tamaño de la muestra, el método de visualización y el valor del R_f , incluyendo el valor del R_f de un estandar.

$$R_f = \frac{\text{Distancia recorrida por cada una de las muestras recorridas por el eluyente.}}{\text{Distancia recorrida por el eluyente.}}$$

La cromatografía en capa delgada, es ampliamente utilizada en separaciones cualitativas rápidas de mezclas orgánicas.

PROCEDIMIENTO: Objetivo .- Separación de pigmentos vegetales mediante TLC.

Preparación de placa.- Separarán mezclas complejas de pigmentos obtenidos por extracción de las hojas de espinacas o acelgas. Los pigmentos incluyen carotenos, clorofila y xantófilas. Se usarán portaobjetos, como placas; un frasco erlenmeyer como cubo y como adsorbente sílica gel.

Preparación de la placa TLC:

Prepare 6 portaspor el siguiente procedimiento, lávelas con jabón y agua, enjuáguelas bien, con abundante agua y séquelas. Se escogerán solo las que tengan bordes regulares no se debe -- tocar la superficie.

Agite una suspensión de 4 gr. de sílica gel en 10 ml. de una mezcla de dos partes de cloroformo y una parte de metanol por volumen por un minuto. Introduzca dos portaobjetos empalmados, dentro de la -- suspensión de sílica gel; lentamente sepárelas y deje que el sol_vente se evapore. La suspensión debe ser almacenada, perfectamen_ te cerrada, Cuando se hacen cromatografías en placas más grandes, -- ésto método no dá muy buenos resultados.

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Muela 15 gramos de espinacas o acelgas en un mortero y agregue 40ml de metanol y deje la extracción durante 3-4 y agite de vez en cuan_ do. Filtre el extracto lo más posible de metanol y descártelo. Extraiga nuevamente por 2 veces con 50 ml. de una mezcla de pentano (o) Hexano-Metanol.

Filtre ambos extractos al vacío. Lave los extractos combinados con 50ml. de H₂O para eliminar el metanol evapore la solución de -- Pentano de color verde, hasta un volumen de 5ml. a baño maría o -- una parrilla eléctrica. Aplique la muestra en la placa de sílica gel con una micropipeta.

La muestra se coloca a 1.5cm. del borde inferior de la placa, corra la cromatografía hasta que el eluyente llegue aproximadamente a 1.5cm

del borde superior.

Las placas pueden correr con cloroformo o bien una mezcla de clo_ roformo-etanol 97:3. El eluyente se coloca minutos antes en el fras_ co para que se sature completamente.

Observe los pigmentos siguientes:

Verdes	=	Clorofilas
Naranjas	=	Carotenas
Grises	=	Feofitinos

RESULTADOS.-

Dibuje la placa obtenida y los Rf de cada mancha.

OBSERVACIONES.-

CONCLUSIONES.-PREGUNTAS.-

1.- ¿ Qué factores afectan la separación de los compuestos de una muestra ?.

2.- ¿ Cómo seleccionaría el eluente para separar una mezcla determinada?.

3.- ¿ Cómo cuantificaría las muestras obtenidas?

4.- ¿ Cómo determinaría muestras no coloreadas?

BIBLIOGRAFIA.-

CROMATOGRAFIA EN COLUMNA

INTRODUCCION.- Este tipo de cromatografía se caracteriza porque la fase estacionaria se coloca en una columna vertical; generalmente es un material inerte finalmente dividido y húmedo. La muestra es separada cuando es llevada hacia abajo de la columna por el eluente, o sea la fase móvil. El coeficiente de distribución, con respecto a las dos fases es diferente para cada componente de la muestra, por lo tanto, cada uno viaja independientemente a través de la columna, separándose en tiempos relativamente cortos. Si la mezcla contiene sustancias coloreadas, los compuestos aparecen en el empaado de la columna, como bandas de diferentes colores. La adición continua del eluente, finalmente fluye cada uno de los componentes, quedando como soluciones coloreadas, la recuperación de los compuestos puros solo es posible, por simple evaporación del solvente. Este tipo de cromatografía se cataloga dentro de la CROMATOGRAFIA DE PARTICION.

Quando la columna se empa con el material de soporte humedecido con el mismo eluente, se incluye en el tipo de cromatografía de adsorción. La velocidad de separación en éste caso depende del grado de adsorción que tengan los compuestos con el soporte. En ambos casos, las propiedades de solubilidad de adsorción están en función de la estructura molecular de los diferentes compuestos por separado.

OBJETIVO.- Separar dos pigmentos o colorantes de una mezcla de Sudan III y azul de metileno.

MATERIAL:

1 Soporte	2 Pinzas para soporte
1 Embudo de separación	3 Vasos de precipitado de 150ml.
1 Agitador	1 Espátula