

TECNICAS DE ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y SU APLICACIÓN EN SINTESIS Y EXTRACCIONES ORGANICAS

Propiedad de la Facultad de
Ciencias Químicas - UAQ

PROPIEDAD DE LA FACULTAD
DE QUIMICA DE LA U. A. Q.

PRACTICAS DE LABORATORIO PARA LA MATERIA
DE ESPECTROSCOPIA APLICADA

Q.B. MA. YOLANDA PÉREZ RETANA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERETARO
FACULTAD DE QUÍMICA

1996

No. Adq. J50890

No. Título _____

Clas. 543.085

P4384

REQUERIDO DE LA FACULTAD
DE QUIMICA DE LA U. N. C.

CONTENIDO

CAPITULO 1. TECNICAS

OPERACION DE LA INSTRUMENTACION I.R. Y TECNICAS BASICAS DEL MANEJO DEL MUESTRAS	3
Técnica 1. OPERACION DEL INSTRUMENTO	4
Técnica 2. CALIBRACION DEL INSTRUMENTO	5
PREPARACION DE MUESTRAS METODOS COMUNES	6
Técnica 3. MUESTRAS LIQUIDAS	6
Parte 1. Sin espaciadores	7
Parte 2. Celdas desmontables. Uso de espaciadores	8
Técnica 4. MUESTRAS SOLIDAS. METODO DE LA PASTILLA DE KBr	10
Parte 1. Preparación de un disco de KBr	10
Parte 2. Pulverización de muestra y preparación de pastilla de KBr	12
Técnica 5. TECNICAS DE SUSPENSION. MUESTRAS SOLIDAS	13

CAPITULO 2. SINTESIS ORGANICAS

SINTESIS DE COMPUESTOS ORGANICOS Y SU ANALISIS INFRARROJO PARA LA DETERMINACIÓN DE SU PUREZA	17
ÉSTERES AROMAS Y SABORES	18
Síntesis 1. ACETATO ISOAMILICO (aceite de plátano)	19
Síntesis 2. SALICILATO DE METILO	21
LAS DROGAS SULFA	24
Síntesis 3. SULFANILAMIDA	25
Parte 1. Síntesis de cloruro de p-acetamidabencensulfonilo	26
Parte 2. Síntesis de sulfanilamida	27

CAPITULO 3. EXTRACCIONES

EXTRACCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE PRODUCTOS NATURALES Y SU IDENTIFICACION POR ANALISIS INFRARROJO	29
ACEITES ESENCIALES DE ESPECIAS	30
Extracción 1. ACEITE DE CANELA	30
Extracción 2. ACEITE DE CLAVO	32
Extracción 3. LIMONENO (Investigación bibliográfica)	35

CAPITULO 4. MUESTRAS PROBLEMA

DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN MUESTRAS PROBLEMA	36
Muestra Problema 1. SOLIDO	37
Muestra Problema 2. LIQUIDO	37
Muestra Problema 3. POLIMERO	38

CAPITULO 1

TECNICAS

OPERACION DE LA INSTRUMENTACION INFRARROJA Y LAS
TECNICAS BASICAS DEL MANEJO DE MUESTRAS

La Química Orgánica moderna requiere del uso de sofisticados instrumentos científicos. Los de mayor importancia son dos instrumentos espectroscopios, el infrarrojo y el de resonancia magnética nuclear. Estos instrumentos son indispensables para; dar información sobre sustancias desconocidas, verificar que los productos de una reacción sean los que se han predecido y caracterizar compuestos orgánicos.

Técnica 1

OPERACION DEL INSTRUMENTO

El manejo descrito en este manual corresponde específicamente al instrumento Perkin Elmer Modelo 735, pero puede ser aplicado a cualquier otro instrumento de infrarrojo, por extrapolación, con las especificaciones de el instrumento a utilizarse.

PROCEDIMIENTO

Encienda el instrumento y coloque una hoja de papel sobre el registrador, como se indica en el manual de instrucciones del instrumento. Con cuidado, alinee el papel de registro (o carta), con la marca de inicio de la escala de registro, de tal forma que se ajuste, tanto el papel de registro como la lectura de frecuencia, a 4000 cm^{-1} . Ajuste el control de 100% de transmitancia, hasta que la pluma lea el 95% en la escala de transmisión.

Comience a registrar el espectro, presionando el interruptor de inicio de registro o barrido SCAN y grafique la línea base o lo como se muestra en la Fig. 1.1. Una vez terminado el barrido, el registro volverá a empezar en el 4000 cm^{-1} , después coloque la pluma en el 100%, y estará listo para usarse.

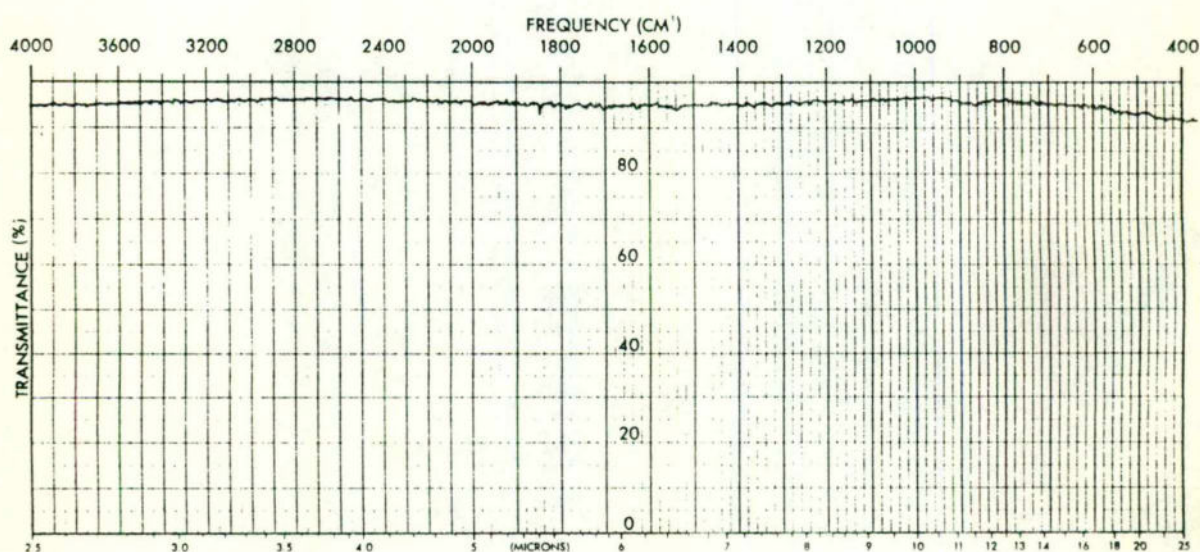


FIGURA 1.1

Técnica 2

CALIBRACION DEL INSTRUMENTO

Espectro de una muestra de poliestireno.

Para conocer con precisión la frecuencia o longitud de onda de cada pico de absorción, es necesario calibrar la escala de frecuencias del espectro. La calibración se lleva a cabo registrando el espectro de una sustancia estándar. Esta es siempre una película de poliestireno, que se coloca, normalmente, en un cartón previamente diseñado para colocarse en el portador de muestras del instrumento.

PROCEDIMIENTO

Haciendo uso de los interruptores del instrumento, correspondientes al avance o retroceso de la hoja de registro, y colocándola nuevamente a 4000 cm^{-1} , podremos imprimir este espectro en la misma carta utilizada para dibujar la gráfica de la línea base en la técnica anterior. Posteriormente, coloque el cartón con la película de poliestireno en el portamuestras, y presione el interruptor de inicio de registro.

El espectro de poliestireno presenta un buen grupo de bandas de absorción, que pueden ser usadas para la verificación de la calibración de la escala de frecuencias del instrumento. El espectro de poliestireno se muestra en la Figura 1.2. Quedando indicado en esta los picos más importantes. Los picos experimentales pueden tener una variación de más menos $8\text{ a }4\text{ cm}^{-1}$.

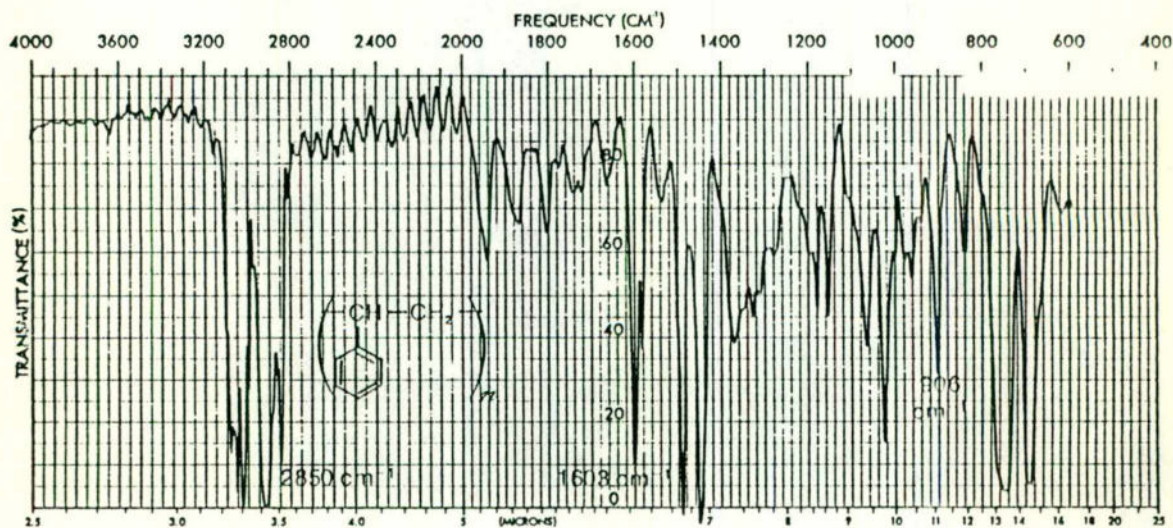


FIGURA 1.2

PREPARACION DE MUESTRAS. METODOS COMUNES

Para determinar el espectro infrarrojo de un compuesto, se debe colocar la muestra en un soporte o celda. En la espectroscopía infrarroja esto propone un problema. El vidrio, el cuarzo y los plásticos absorben fuertemente en la región infrarroja del espectro (usualmente cualquier compuesto con enlaces covalentes absorbe), y no pueden ser usados para construir celdas para muestras. Las sustancias iónicas pueden ser utilizadas para construirlas. Los haluros metálicos (cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de plata), se usan comúnmente para este propósito. Los cristales simples de cloruro de sodio son cortados y pulidos para formar láminas que son transparentes en la región infrarroja, y estas láminas se utilizan para fabricar celdas de muestra. Las desventajas son, que estas láminas se rompen fácilmente, con la presión, y que el cloruro de sodio es soluble en agua, por lo que las muestras deben de ser secadas, antes de que se pueda obtener el espectro, y puesto que el agua absorbe en el infrarrojo, deberá quitarse de las muestras. El cloruro de plata es insoluble en agua y puede usarse en soluciones acuosas, pero es muy caro.

Técnica 3

MUESTRAS LIQUIDAS

El método más simple para la preparación de la muestra, si es un líquido, es colocar la muestra entre un par de ventanas de cristal transparente. Este se coloca en el portador de muestras del instrumento y se obtiene el espectro y así observaremos las características del compuesto, evitando las interferencias e interacciones que se presentarían utilizando solventes, lo que dificulta la interpretación e identificación.

Para tomar un buen espectro de absorción infrarroja se debe de tener en cuenta, la intensidad de las bandas, y esta dependerá de la polaridad de los grupos en la molécula, y de la cantidad de muestra que se pone en las celdas por lo que sustancias con grupos más polares daran bandas más intensas y deberá de utilizarse menos muestra, y ocurrirá lo contrario con compuestos con grupos menos polares.

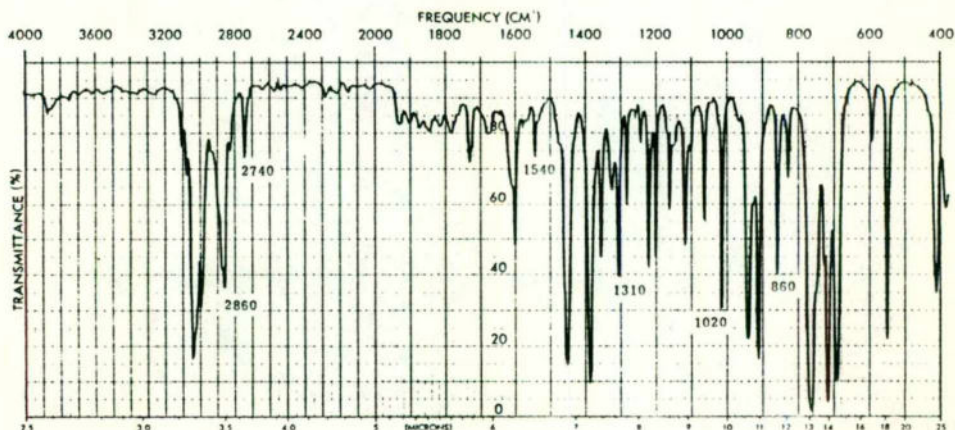


FIGURA 1.3A . Indeno

Un buen espectro de infrarrojo deberá de presentar bandas no tan intensas que se salgan o achaten en la carta, ni tampoco, que estos sean tan poco intensos que inclusive, existan algunas que no se observen. La Figura 1.3A, es un ejemplo de un buen espectro en donde se observan estas características.

OBJETIVO

Obtener el espectro de algunos líquidos puros, aprendiendo las técnicas requeridas para el manejo de las muestras en la determinación de espectros.

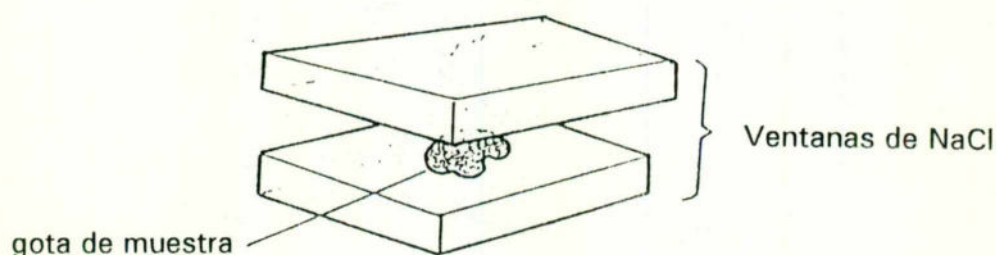
MATERIALES

Indeno, tetracloruro de carbono, Nujol (aceite mineral), cloroformo, celdas desmontables, 2 ventanas de cloruro de sodio, gotero, jeringa.

PROCEDIMIENTO

PARTE 1. Sin espaciadores

Coloque con el gotero, una gota le líquido de la muestra, (la cual deberá de tener un punto de ebullición superior a 100 C, pues con esta técnica puede volatilizarse fácilmente) en la superficie de una de las ventanas de cloruro de sodio, después ponga encima la otra ventana. La presión de esta segunda ventana, provoca que el líquido se esparza y forme una película muy delgada entre las dos ventanas.



Estas ventanas de cloruro de sodio son muy caras y se rompen fácilmente, por lo que deben manejarse con cuidado, y solamente deben de tomarse por sus bordes, la humedad de los dedos puede ocluir y estropear las superficies pulidas. Cualquier muestra que contenga agua, dañará las celdas. **Es necesario asegurarse que la muestra este libre de agua.**

Una vez que se tienen las celdas con la película de muestra, estas se colocan en el soporte de muestras del instrumento y se toma el espectro (como se indicó en la técnica anterior), si la muestra estuviera muy concentrada (los picos en el espectro estarán achatados), será necesario limpiar una de las celdas, para eliminar algo de muestra, y volverlas a empalmar, de manera que la película quede más delgada, o bien si la muestra no se volatiliza, separar las ventanas y elaborar el espectro solo con una ventana.

Cuando el espectro a sido determinado, las ventanas de cloruro de sodio se lavan con un solvente volátil, como el cloroformo o el tetracloruro de carbono. También puede usarse un pañuelo suave mojado con solventes.

Si la muestra es muy volátil o muy poco viscosa puede utilizarse la siguiente técnica.

PROCEDIMIENTO

PARTE 2. Celdas desmontables. Uso de espaciadores.

El espectro de líquidos muy volátiles o de muy baja viscosidad también puede correrse en las ventanas de cloruro de sodio, pero debe de ser determinado en un tipo especial de portaceldas. Esta se muestra en la Figura 1.3 B , y se monta utilizando dos ventanas de sal (NaCl), entre las que se coloca un espaciador de teflón, que controla el espesor de la muestra, pues según las características de la muestra (polaridad , viscosidad, etc), tendrá que utilizarse un espaciador más o menos grueso.

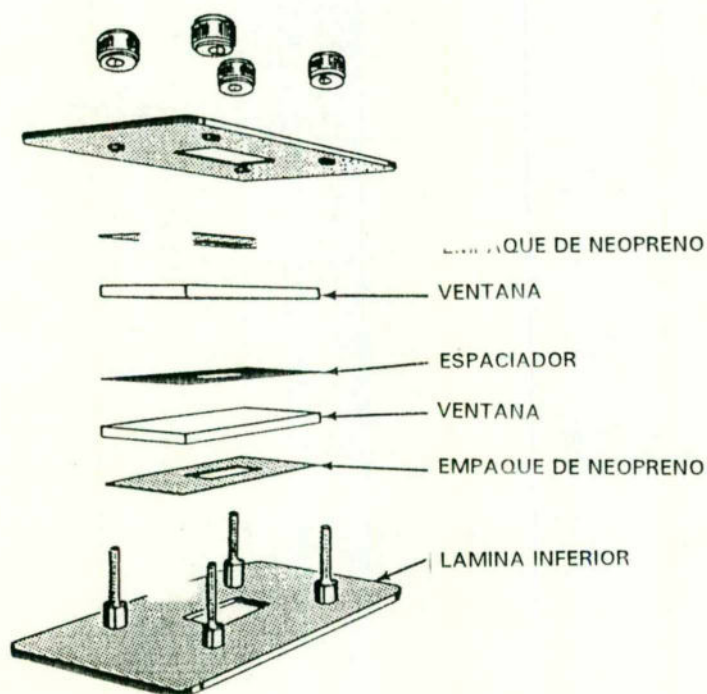


FIGURA 1.3 B

La ventana de cloruro de sodio superior, tiene dos orificios por donde se introduce la muestra dentro de la cavidad entre las dos ventanas, una vez armada la celda. Estos orificios se conectan a dos extensiones tubulares, por las que se inyecta la muestra, y los cuales se tapan para evitar la evaporación.

Ponga la lámina inferior con los pernos hacia arriba, como muestra la Figura 1.3B, coloque encima de esta el empaque de neopreno centrando la abertura de este en la de la lámina, coloque ahora la ventana de cloruro de sodio que no tiene orificios. **Maneje las ventanas con cuidado.** Ponga un espaciador de teflón sobre la ventana (puede ser por ejemplo de 0.25 mm para el indeno). Si el espaciador esta arrugado, alíselo presionando con la otra ventana. Retire la segunda ventana.

Con un gotero, ponga dos gotas de la muestra sobre la ventana inferior en la abertura del espaciador. Ponga la segunda ventana (la de los orificios), colocando primero uno de los lados sobre el espaciados, y bajándola sobre el otro lado. Si se hace correctamente, la muestra quedará en el espacio sin que aparezcan burbujas. Coloque el segundo empaque de neopreno y la tapa superior de marfil que quede nivelada, y apriete las cuatro tuercas. El exceso de presión o que se apriete desniveladamente puede **romper las ventanas**, por lo que es aconsejable apretar en forma de cruz 1 2 para evitar que se desnivele.



También se puede colocar la muestra, hasta que la celda esta completamente montada, y hacerlo con una jeringa, como se muestra en la Fig. 1.3C. También debe de evitarse que se formen burbujas, poniendo la celda en forma inclinada (por ejemplo, sobre un lápiz). Inyecte suavemente hasta que el líquido asome por el otro orificio, si se derrama algo, limpie con un pañuelo. Tape los orificios con las roscas y coloque la celda en el lugar indicado en el instrumento IR. Obtenga el espectro.

Al terminar desmonte la celda y límpiela.

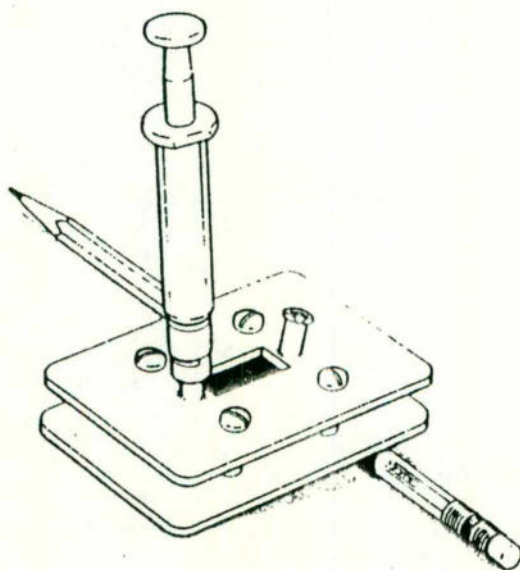


FIGURA 1.3 C

Técnica 4

MUESTRAS SOLIDAS. METODO DE LA PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO

El bromuro de potasio, puede comprimirse aproximadamente a 12 toneladas de fuerza, para obtener un disco fino o pastilla, la cuál es transparente en la región de 4000 a 400 cm^{-1} del infrarrojo. Para analizar la muestra, esta debe de mezclarse con el bromuro de K, en un rango de concentración de 0.1% al 2%, se hace la pastilla, y se obtiene el espectro. La muestra debe de estar pulverizada, para reducir pérdidas por dispersión y bandas de absorción distorsionadas. En esta técnica veremos un método de pulverización húmeda, que parece ser particularmente efectivo para reducir el tamaño de las partículas, tanto de los compuestos orgánicos como inorgánicos. La elección de pulverizado en seco (descrita en técnica 5) o en húmedo, depende de la muestra y de la calidad deseada del espectro. El bromuro de K debe de secarse y conservarse en un desecador pues es higroscópico.

Es necesario mencionar, que en esta técnica, pueden ocurrir modificaciones de los espectros de algunas muestras, debidos a cambios en la matriz para hacer la pastilla, efectos de presión (como cambios polimórficos), diferencias en la molienda, por lo que hay que ser prevenidos, al comparar los espectros obtenidos, con discos de KBr con espectros estandars conocidos, obtenidos con otras técnicas o con esta pero no en condiciones iguales.

En general una pastilla permite el examen de muestras sin bandas que interfieran, pero no todas las muestras presentan unas características buenas en forma de pastilla, por lo que veremos posteriormente la técnica en suspensión, pues se aconseja el empleo de ambas técnicas.

OBJETIVO

Obtener el espectro infrarrojo de un sólido preparado en una pastilla de bromuro de potasio y el aprendizaje de dicha técnica.

MATERIALES

Un mortero con mano, KBr grado espectro seco, etanol grado espectro, ácido benzoico, una matriz para hacer pastillas, prensa, microespatula, gotero, balanza electrónica, pinzas, pincel (pelos de camello).

PROCEDIMIENTO

PARTE 1. Preparación de un disco de KBr (Blanco)

El bromuro de K debe de estar **seco**, para esto debe de ponerse a secar 12 horas a 105 C y después colocarse en un desecador.

Tome la base de la matriz para hacer pastillas (Figura 1.4A), e inserte el pistón más pequeño (inferior) dentro de la abertura, con la superficie pulida hacia arriba. Ahora introduzca (dentro del orificio, sobre la superficie pulida) con ayuda del pincel, 300 mg de KBr grado

espectro. Inserte el pistón más largo (la superficie pulida hacia abajo) y rotulo suavemente para homogeneizar la muestra.

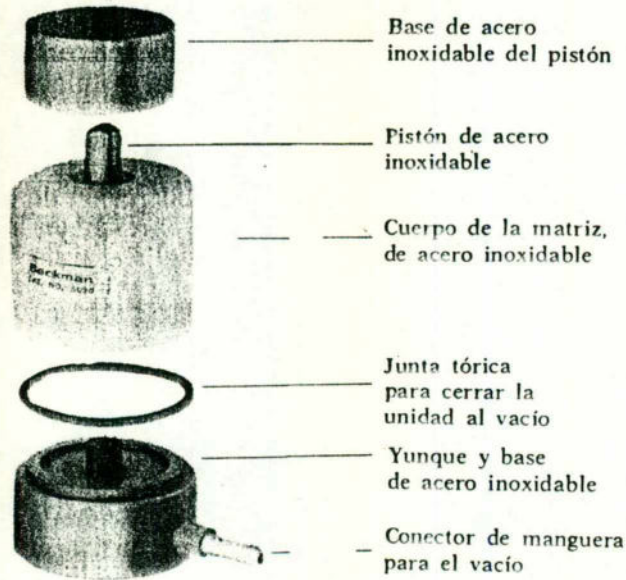


FIGURA 1.4 A

Conecte la matriz al sistema de vacío, a una presión de 1 o 2 mm de Hg, durante 2 minutos para que elimine agua y aire de entre las partículas de Kbr. Con el vacío conectado, ponga la matriz en la prensa, con la base y cabeza protectoras. Comprima de 3 a 4 minutos con de 10 a 12 toneladas de fuerza. Desconecte el vacío y tome la matriz. Invierta la matriz y quite la base, empuje el pistón más largo, hasta que aparezca el pistón más corto con la pastilla, quite este último con la mano y utilice las pinzas para tomar la pastilla y colocarla en el portador de pastillas. La pastilla deberá de tener un aspecto homogéneo y transparente. Inserte el portador de pastillas en el instrumento IR y obtenga en espectro.

Compare el espectro con el que se muestra en la Figura 1.4B

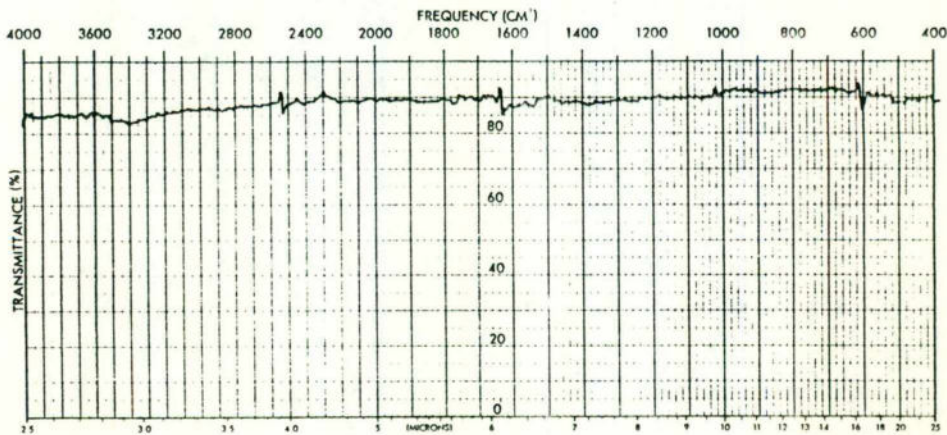


FIGURA 1.4B

PROCEDIMIENTO

PARTE 2. Pulverización de muestra y preparación de pastilla de KBr

Ponga de 10 a 15 mg de la muestra problema en el mortero. Con el gotero añada 10 a 15 gotas de etanol. Pulverice la muestra con un movimiento rotatorio firme, concentre la muestra lo más posible, sin que sobrepase la mitad del mortero, hasta que el etanol se evapore completamente. No continúe pulverizando después de que la muestra este seca. Si las muestras son muy duras, la pulverización puede repetirse. Raspe la muestra de los lados del mortero con la micro espátula y pese 1 mg. en una balanza apropiada. Coloque la muestra pesada en un mortero limpio. Pese 300 mg de KBr seco y añada de 5 a 10 mg al mortero que contiene la muestra. Utilice la mano del mortero para mezclar el KBr con la muestra con un suave movimiento de frotación. No pulverice el KBr durante el mezclado, no es necesario la reducción de partícula y puede provocar absorción de agua. Añada otros 10 mg y mezcle, y así sucesivamente hasta mezclar todo el KBr. Con este procedimiento se obtiene una mezcla homogénea y con muy poquita humedad. Si la muestra es estable cuando se calienta, la mezcla puede secarse por una hora a 105 C.

Transfiera toda la mezcla de mortero a la matriz, usando el pincel de pelos de camello, y comprima el disco como se describió en la parte 1. Saque la pastilla del dado, colóquela en el portapastillas y obtenga el espectro, que deberá parecerse al de la Figura 1.4C.

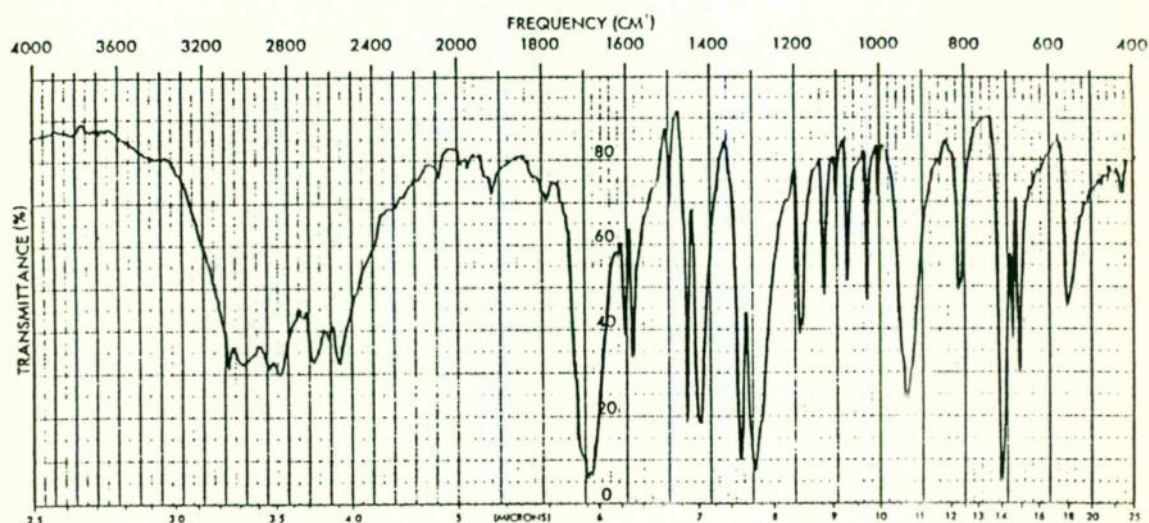


FIGURA 1.4 C

Si las bandas aparecen deformadas como en la Figura 1.4D, entonces el pulverizado no ha sido apropiado y deberá de prepararse de nuevo la pastilla. También si la concentración de la muestras no es la apropiada, y el espectro presenta bandas achatadas o muy pequeñas, la muestra deberá repetirse y poner más o menos muestra según sea el caso.

Es importante que la matriz para hacer pastillas quede limpia (puede limpiarse con un poco de alcohol), pues si quedara algo de la muestra podría dañarse.

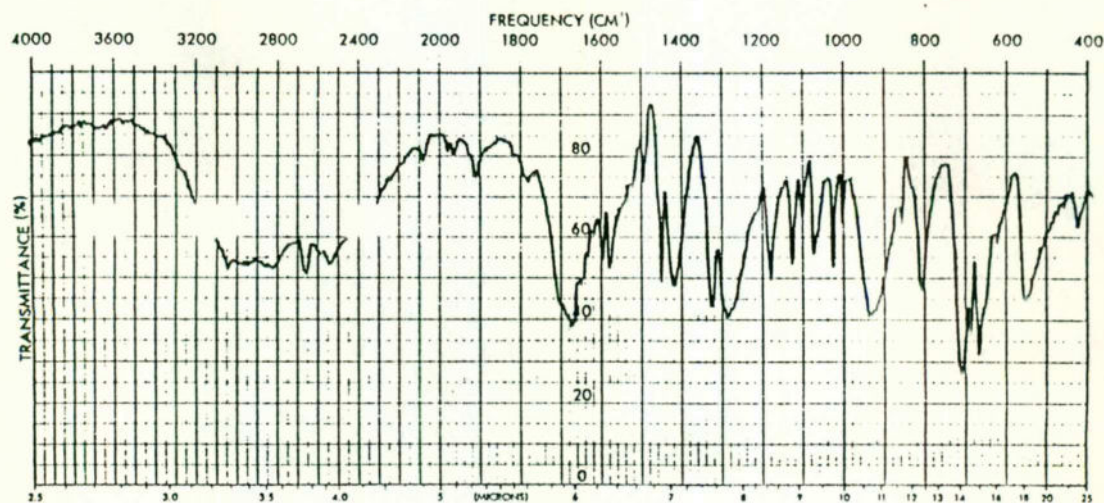


FIGURA 1.4D

Técnica 5

TECNICAS DE SUSPENSION. MUESTRAS SOLIDAS

Una de las técnicas más usadas para la preparación de muestras sólidas, para análisis infrarrojo, son las técnicas de suspensión. Para esto deberán reducirse las medidas de las partículas de la muestra, a 1 o 2 micras, esto se hace mediante pulverización. Después se le agrega de 1 a 2 gotas del agente suspensor, y se continua la molienda hasta que se obtiene una pasta uniforme, unas gotas de la pasta se intercalan entre las ventanas de cloruro de sodio y se obtiene el espectro.

El agente suspensor más común, es el aceite mineral refinado (Nujol), que es una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena lineal, que presenta solo 4 regiones de absorción, como se muestra en la Figura 1.5A. La desventaja del Nujol, es que no puede usarse cuando se requiere el estudio de vibraciones C-H, en este caso se puede sustituir el Nujol por hidrocarburos halogenados, como medio de suspensión. En general en estos casos se puede utilizar el Fluorolube (Perfluoroqueroseno) Figura 1.5B.

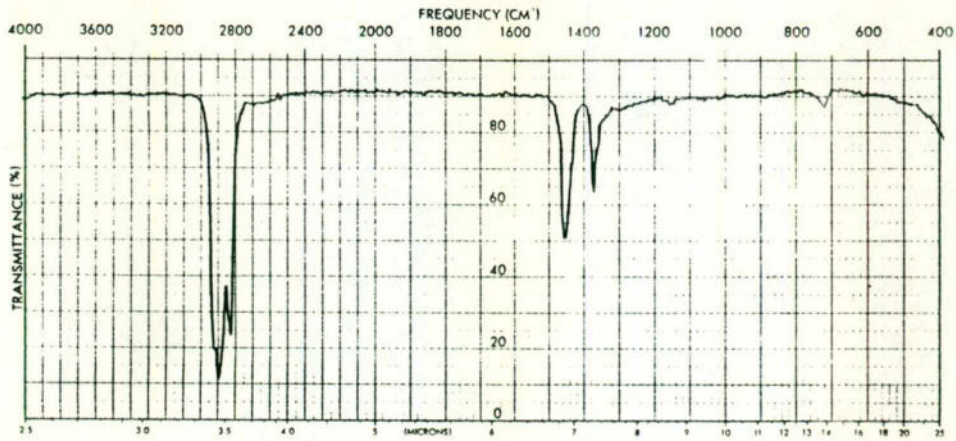


FIGURA 1.5A

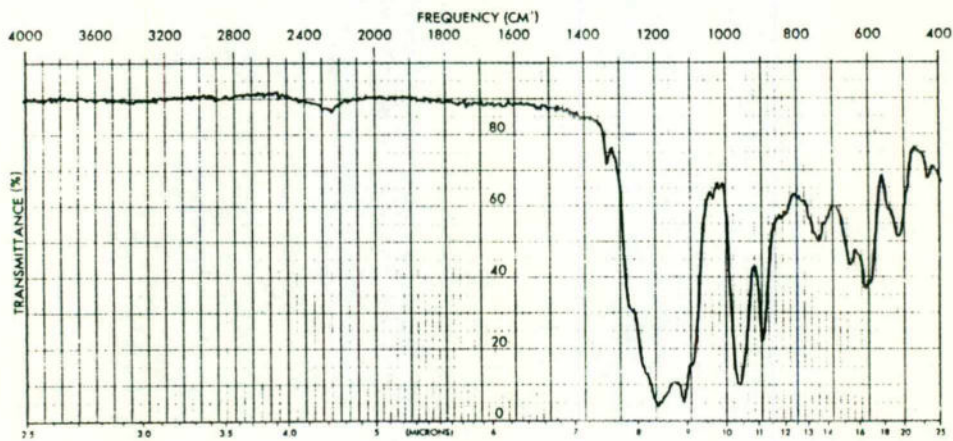


FIGURA 1.5B

OBJETIVO

Obtención del espectro de un sólido preparado en una suspensión con Nujol, y el aprendizaje de la técnica.

MATERIALES

Un mortero y mano, aceite mineral (Nujol), dos ventanas de cloruro de sodio, anhídrido ftálico y 2,4 dinitrofenil hidracina, espátula de goma, cloroformo o tetracloruro de carbono.

PROCEDIMIENTO

Para la preparación de la suspensión, lo más importante es la reducción de la medida de las partículas de la muestra. Para esto se requiere paciencia, diligencia y esfuerzo.

Hay dos técnicas de pulverización: en seco y húmedo. La húmeda la hemos visto en la técnica 4, y es un método que reduce el esfuerzo necesario para pulverizar. Ahora veremos la pulverización en seco, que se aplica a compuestos relativamente estables. Ambas técnicas pueden ser usadas, tanto para suspensiones, como para obtener pastillas de bromuro de K, dependerá de la estabilidad de la muestra y su tamaño.

Coloque aproximadamente de 10 a 15 mg de la muestra en el mortero. Grandes cantidades de muestra son más difíciles de pulverizar. Disperse el sólido en el mortero, con ayuda de la mano de este. Ahora, con un movimiento vigoroso, fuerte y empujando hacia los lados, pulverice la muestra con la mano del mortero. Hasta que la muestra este fuertemente adherida a las paredes del mortero, y tenga un aspecto satinado. Este proceso puede tomar de 2 a 10 minutos, dependiendo de la muestra y del operador.

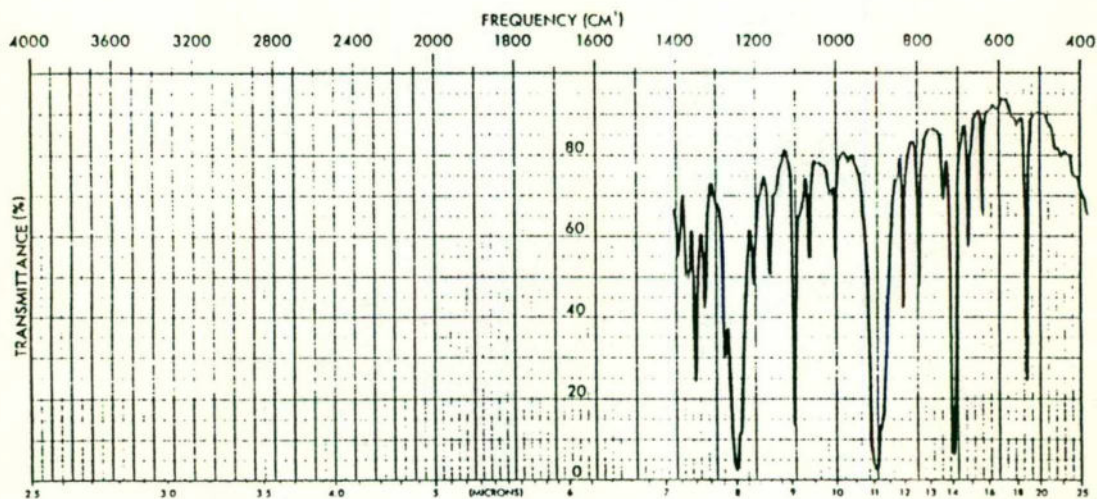
Ahora agregue una gota de Nujol, y muela la muestra con un movimiento circular vigoroso, hasta que toda la muestra este suspendida en el Nujol. Puede ser necesario agregar otra gota de Nujol y continuar la molienda. La consistencia ideal de la mezcla es como la de la Vaselina o la leche de Magnesia.

Ponga la suspensión en una ventana de cloruro de sodio, (puede ayudarse con una espátula de goma). Coloque la otra ventana encima y distribuya la muestra suavemente entre las dos celdas. Si la suspensión se preparo correctamente, esta deberá tener una apariencia ligeramente transparente.

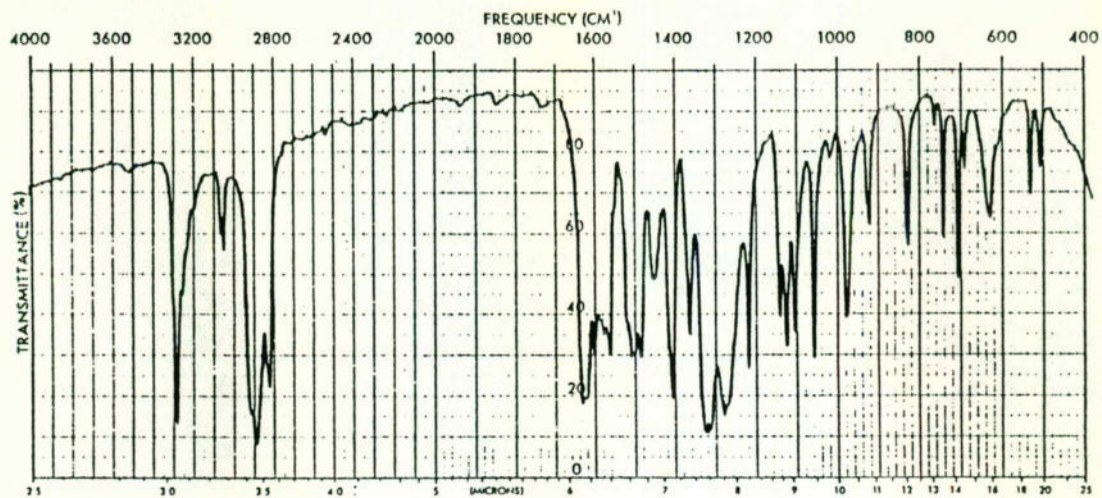
Coloque las ventanas en el instrumento IR, y obtenga el espectro. Si las bandas son demasiado intensas, debe adelgazarse la suspensión, esto puede hacerse apretando las ventanas, colocándolas en un portaceldas desmontable, o bien retirando una de las ventanas o solamente quitando algo de suspensión.

Si las bandas aparecen distorsionadas es que la pulverización no fue correcta y hay que repetirla.

Una vez obtenido el espectro limpie las celdas. Compare sus espectros con los que se muestran a continuación.



Anhídrido ftálico en Nujol



2,4 dinitro fenil hidrazina en Nujol

CAPITULO 2

SINTESIS ORGANICAS

SINTESIS DE COMPUESTOS ORGANICOS Y SU ANALISIS I.R.
PARA LA DETERMINACION DE SU PUREZA

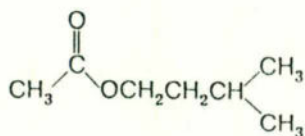
ESTERES- AROMAS Y SABORES

Los ésteres son una clase de compuestos muy distribuidos en la naturaleza, y tienen la siguiente fórmula general:

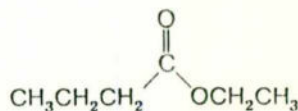


Los ésteres simples tienden a tener olores agradables. En muchos casos, aunque no exclusivamente, los sabores y aromas de las flores y frutas, se deben a compuestos que presentan el grupo funcional éster. Unas de las excepciones, es el caso de los aceites esenciales. Las características organolépticas (olores y sabores) de las frutas y flores pueden deberse a un éster simple, pero la mayoría de las veces el sabor y el aroma, es debido a una mezcla compleja en donde un éster simple predomina. Algunos principios de sabores comunes están en la Tabla 2.1. Muchas empresas de alimentos y bebidas los utilizan, aunque los sabores y olores no sean exactamente iguales a los naturales, la mayoría de la gente lo cree. Un solo compuesto rara vez da una buena calidad en la imitación de un sabor, por lo que generalmente se utilizan mezclas.

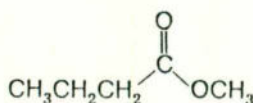
Tabla 2.1 ESTERES AROMAS Y SABORES



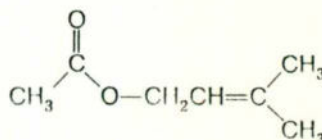
Acetato isoamílico
plátano



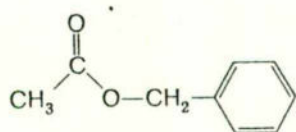
Butirato de etilo
piña



Butirato de metilo
manzana



Acetato de isopentilo
"jugo de fruta"



Acetato de bencilo
durazno

Fenil acetato de etilo
miel

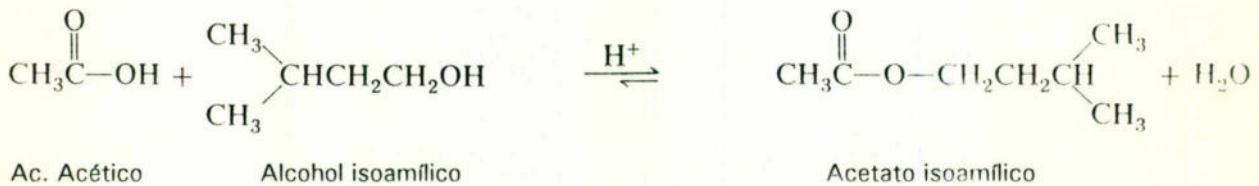
Síntesis 1

ACETATO ISOAMILICO (ACEITE DE PLATANO)

Algunos olores de frutas tienen la desventaja de atraer aves o insectos en busca de alimento. El caso del acetato isoamílico, llamado aceite de plátano, por tener el olor de esta fruta, es particularmente interesante. Este es idéntico a la feromona de alarma de la abeja obrera. Una feromona es el nombre aplicado a un químico, secretado por un organismo, el cual evoca una respuesta específica en otro miembro de la misma especie. Cuando una abeja obrera, pica a un intruso, una feromona de alarma, compuesta en parte por acetato isoamílico, se secreta junto con el veneno del aguijón. Este químico causa el ataque sobre el intruso de otras abejas, que forman un enjambre detrás de él.

OBJETIVO

En este experimento prepararemos un éster, mediante la reacción de esterificación:



Y determinaremos su pureza al comparar su espectro IR con el del estándar.

MATERIALES

alcohol isoamílico	ácido acético glacial	ácido sulfúrico
bicarbonato de sodio 5%	sol. Saturada de NaCl	sulfato de Mg anhidro
hielo	probeta 25 ml	matraz redondo 100 ml
pipetas 5 ml	piedras de ebullición	refrigerante
mangueras	soporte	aro
pinzas	baño de aceite o nido	mechero
embudo de separación	vasos de precipitado	matraces EM con tapón
termopozo	T de destilación	termómetro.

PROCEDIMIENTO

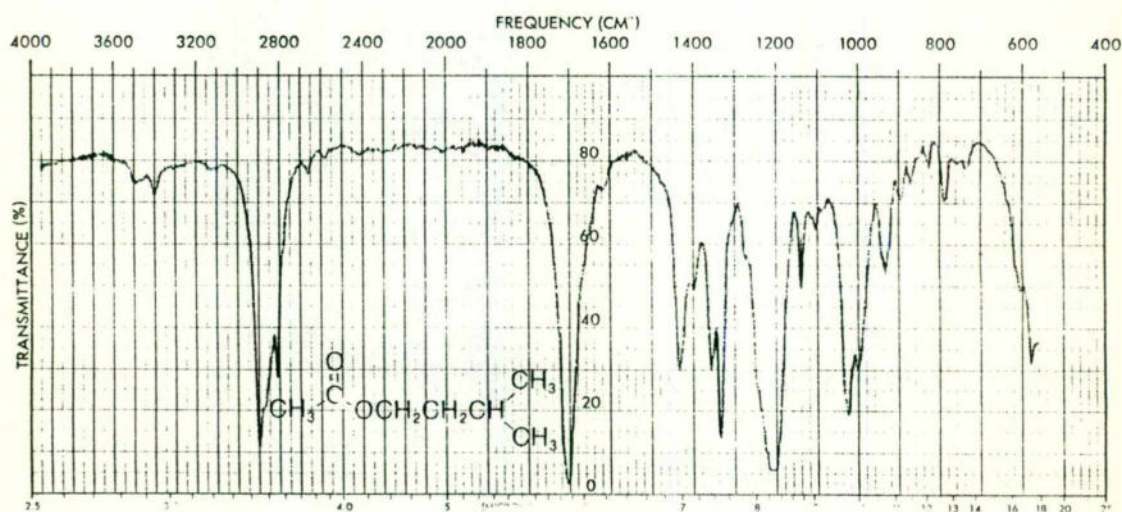
Ponga 18 ml (14.6 g, 0.166 moles) de alcohol isoamílico (también llamado alcohol isopentílico o 3 metil 1 butanol) y 24 ml (24 g, 0.4 moles) de ácido acético glacial dentro de un matraz redondo de 100 ml. **Con precaución** añada 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Adicione algunas piedras de ebullición a la mezcla. Acondicione un refrigerante en posición de reflujo y caliente a ebullición en baño de aceite o en un nido, durante una hora.

Deje enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Lave el matraz de reacción, con 10 ml de agua fría y vacíelo a un embudo de separación, mezcle el contenido con un agitador, tape el embudo y agítelo varias veces. Separe la capa inferior acuosa de la superior orgánica (densidad = 0,87 g/ml) Descarte la capa acuosa, después de que este seguro de que la capa correcta ha sido salvada.

El éster en la fase orgánica, contiene algo de ácido acético, que puede removerse por extracción, con una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 5%. Agregue con cuidado, 30 ml de la base al 5% a la capa orgánica en el embudo de separación, revuelva **con cuidado** sacando el gas (dioxido de carbono), repita la operación hasta que la capa acuosa este básica. Deseche los lavados básicos y extraiga la fase orgánica con una porción de 25 ml de agua. Añada 5 ml de una solución saturada de cloruro de sodio, para ayudar a la separación. Revuelva la mezcla **muy suavemente**. Remueva el agua, y coloque el éster en un matraz y añada 2 g de sulfato de magnesio anhidro para secar el éster. Tape el matraz y muévelo suavemente. Deje el éster quieto hasta que se aclare. Se requieren alrededor de 15 min para que se lleve a cabo el secado completamente. Si la solución esta todavía turbia después de este tiempo, agregue 1 g más del agente secante.

Monte un aparato de destilación simple, con cuidado decante el éster dentro del matraz de destilación, agregue unas piedras de ebullición y destile. El destilado se recibe en un matraz seco sobre un baño de hielo. Colecte la fracción que hierve entre 134 y 141 grados.

Obtenga un espectro de IR y compare con el que se reproduce aquí.



Espectro infrarrojo del acetato isoamílico

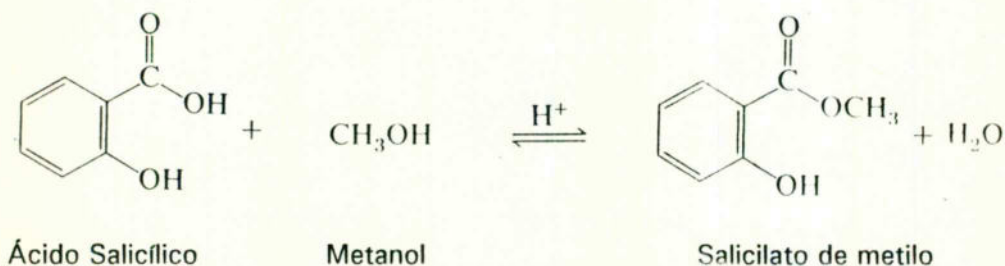
Síntesis 2

SALICILATO DE METILO

El salicilato de metilo fue aislado por primera vez, en 1843, por extracción de la planta *Gaultheria*. Se ha observado que este compuesto tiene carácter analgésico y antipirético, semejante a la aspirina, cuando se ingiere. Este carácter medicinal, es probablemente debido, a que el salicilato de metilo es fácilmente hidrolizable a ácido salicílico, dadas las condiciones alcalinas en que se encuentran en el tracto intestinal. El salicilato de metilo, puede ingerirse o absorberse a través de la piel, por lo que se utiliza para la preparación de linimentos. Cuando se aplica en la piel, produce un leve ardor o un efecto calmante, lo cual probablemente se debe a la acción de sus grupos fenólicos. Este éster tiene un olor agradable, y es usado en menor grado como un principio de condimento.

OBJETIVO

En este experimento prepararemos el salicilato de metilo por medio de una reacción de esterificación:



Y determinaremos su pureza al comparar su espectro de IR con el del estándar.

MATERIALES

ácido salicílico	metanol anhidro	ácido sulfúrico
hielo	bicarbonato de Na 5%	matraz redondo 100 ml
refrigerante	mangueras	soporte
aro	mechero	pinzas
baño de aceite o nido	embudo de separación	vaso de precipitado
embudo	papel filtro	adaptador p/vacío
alargadera de Claisen	T de destilación	termopozo
termómetro	manómetro (opcional)	trampa de vacío.

PROCEDIMIENTO

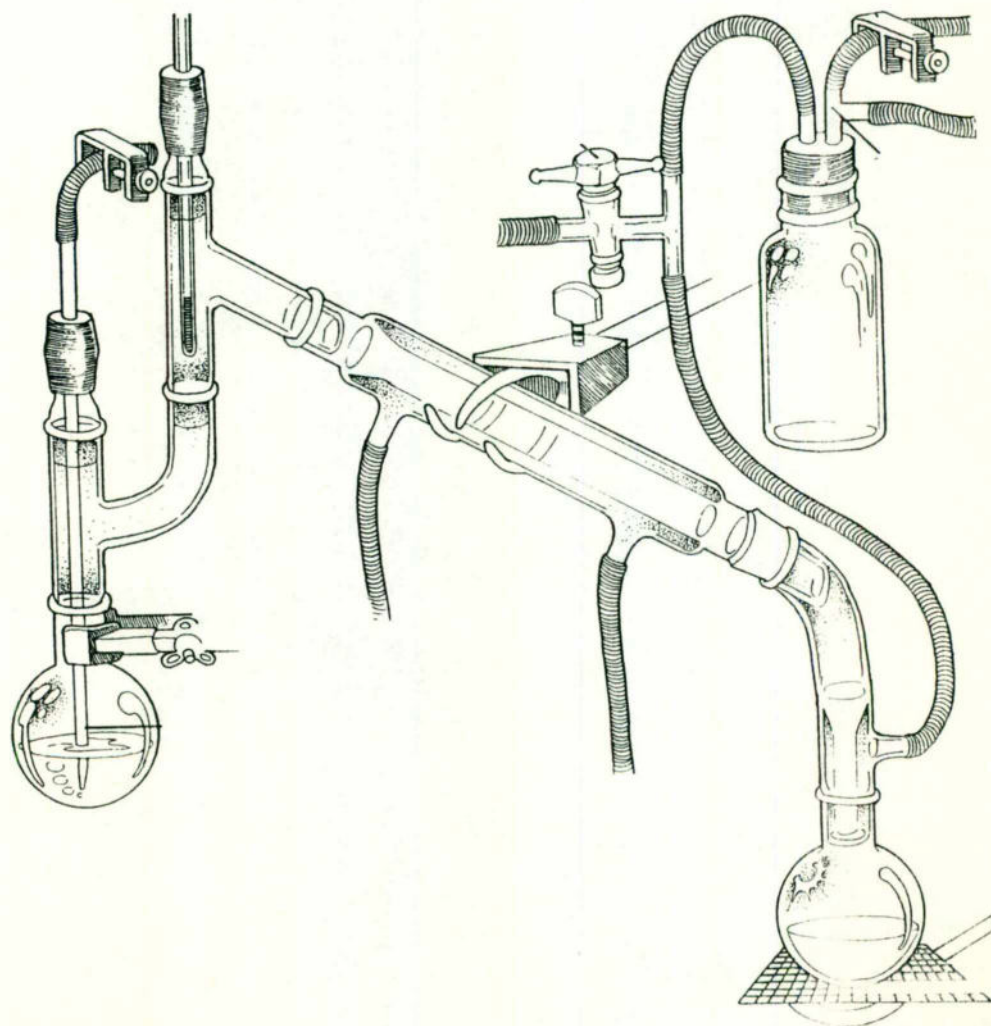
PRIMERA SESION.- Obtención éster crudo

En un matraz redondo de 100 ml, coloque 6.9 g (0.5 moles) de ácido salicílico y 24 g (30 ml, 0.75 moles) de metanol anhidro, **con precaución** añada 8 ml de ácido sulfúrico concentrado. Mueva el matraz suavemente, para mezclar los reactivos. Añada piedras de ebullición. Acondicione un refrigerante en posición de reflujo y caliente a ebullición en baño de aceite o con un nido, durante 2 a 2-1/2 horas.

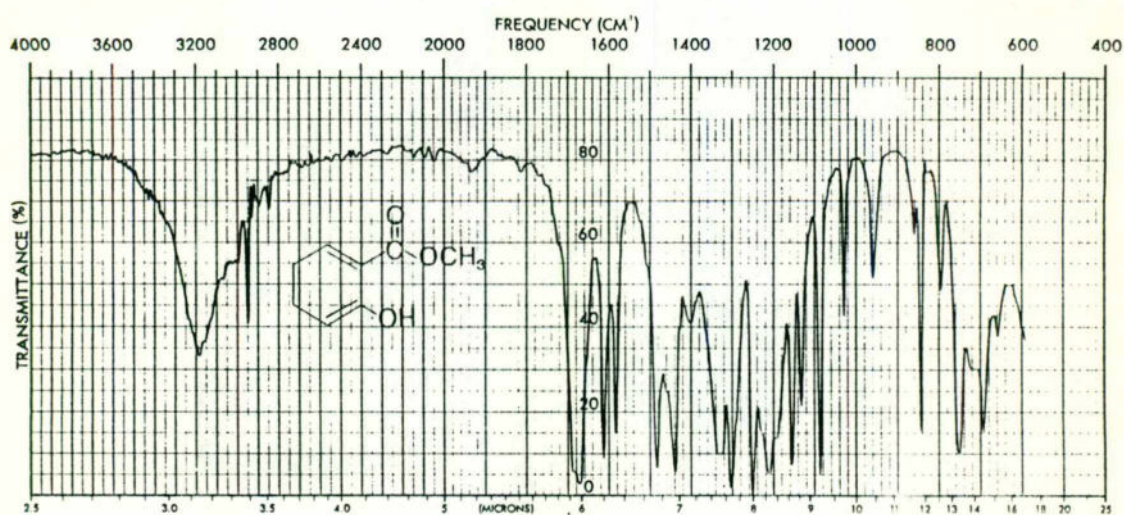
Enfríe la solución sumergiendo el matraz en un baño de agua fría, y agregue 50 ml de agua fría. Coloque la mezcla de reacción en un embudo de separación de 125 ml, separe la capa inferior (éster). Lave el éster con 50 ml de bicarbonato al 5%, en un embudo de separación, agitando la mezcla varias veces. Separe y descarte la fase acuosa. Lave el éster tres veces con 30 ml de agua. Separe, y transfiera el éster a una matraz EM de 25 ml. Seque el producto con cloruro de calcio anhidro o sulfato de sodio anhidro (aproximadamente 0.5g). Prosiga con la destilación a presión reducida, o bien guarde el producto hasta la próxima sesión de trabajo.

SEGUNDA SESION.- Destilación a presión reducida

Monte un aparato de destilación a presión reducida como el que se muestra a continuación, y si es posible instale un manómetro en el sistema. Debe de ponerse una trampa entre el aspirador y el aparato de destilación.



Es aconsejable juntar el producto de unos 4 equipos para la destilación. Es importante que todas las uniones estén perfectamente cerradas. Aplique vacío al aparato. Ajuste la pinza del tubo capilar burbujeador, hasta que salga un pequeño flujo de burbujas. Aplique calor con un baño de aceite o una manta de calentamiento. Colecte el líquido destilado a temperaturas de 100 grados o más. Si se utiliza un manómetro, registre la presión a la que destila el líquido. Cuando casi este destilado todo el líquido, pare el calentamiento, quite la manguera del aspirador o abra la válvula de la trampa, y cierre el agua. Siempre desconecte el vacío antes de cerrar el aspirador. Tome el espectro IR del producto y compare con el espectro del estándar que se muestra a continuación.



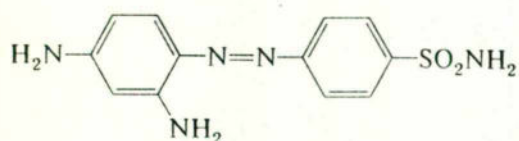
Espectro IR del Salicilato de Metilo

LAS DROGAS SULFA

La historia de la quimioterapia proviene del año 1909, cuando Paul Erlich usó por primera vez el término. La quimioterapia puede definirse, como el tratamiento para las enfermedades a través de reactivos químicos. Es preferente que estos reactivos químicos exhiban toxicidad hacia los organismos patógenos, en vez que al organismo donde se hospedan. Un agente quimioterapéutico, no será útil, si intoxica al paciente al mismo tiempo que cura la infección.

En 1909, una química alemana de colorantes, I.G. Farben, patentó una nueva droga, Prontosil. Que es un colorante, que en un principio fue preparado con este propósito. Curiosamente, se descubrió que el Prontosil presentaba una acción antibacteriana cuando se teñía la lana. El siguiente año, Prontosil fue utilizado para atacar la septicemia por estafilococos. En 1935, Gerhard Domagk, publicó los resultados de su investigación, los cuales indicaban que Prontosil era capaz de curar las infecciones por estreptococos en ratones y conejos.

Prontosil es un sustancia antibacteriana IN VIVO, es decir, cuando se inyecta en animales vivos. La actividad medicinal de Prontosil no ocurre, cuando la droga se prueba en IN VITRO, es decir, en un cultivo de bacterias que crece en el laboratorio. En 1935, un grupo de investigadores del instituto Pasteur en París, encontró que Prontosil es metabolizado en los animales a SULFANILAMIDA. Experimentos hechos con sulfanilamida, mostraron que presenta la misma acción que el Prontosil IN VIVO, pero que también es activo IN VITRO, donde el Prontosil es inactivo. Lo que concluyó en que la parte activa de la molécula de Prontosil, es la mitad sulfanilamida. Este descubrimiento originó una interesante explosión de derivados de la sulfonamida. Y a partir de entonces, alrededor de mil sustancias fueron obtenidas en los siguientes 5 años.



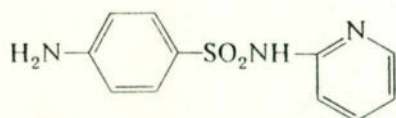
Prontosil



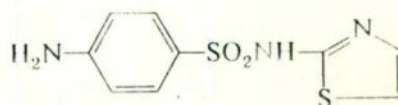
Sulfanilamida

De todos estos compuestos derivados de la sulfonamida que se prepararon, solamente unos pocos exhibieron propiedades antibacterianas útiles. Estas pocas medicinas sulfonamidas activas, o DROGAS SULFAS, tienden a ser menos tóxicas que el compuesto original.

Algunas de estas drogas sulfas se muestran a continuación.



Sulfapiridina



Sulfatiazol

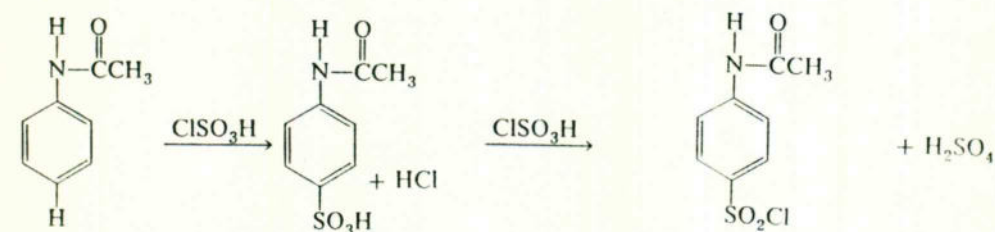
Con la aparición de los antibióticos, la importancia de las sulfas disminuyó. No obstante, las sulfas tienen bastante aplicación en el tratamiento de algunas enfermedades como la malaria, tuberculosis, lepra, neumonía, fiebre escarlata, infecciones respiratorias del tracto intestinal y urinario.

Síntesis 3

SULFANILAMIDA

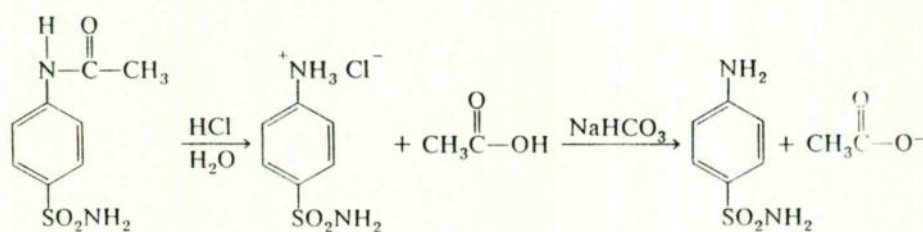
OBJETIVO

En este experimento prepararemos un droga sulfa, la sulfanilamida, por medio de dos etapas, llevando a cabo las siguientes reacciones:



Acetanilida

Cloruro de p-acetamida-
bencensulfonilo



Sulfanilamida

MATERIALES

Hidróxido de sodio
hielo
ác. Clorhídrico 6N
bicarbonato de sodio
mangueras
soportes
embudo Buchner

acetanilida
cloroformo
papel tornasol
matraces EM
tapón de hule
aros
matraz kitasato

ác. Clorosulfónico
hidróxido de amonio
carbón decolorante
vasos de precipitado
embudo
pinzas
mechero

baño maría

embudo de separación

papel filtro

pipetas

probeta

agitador

matraz redondo 50 ml

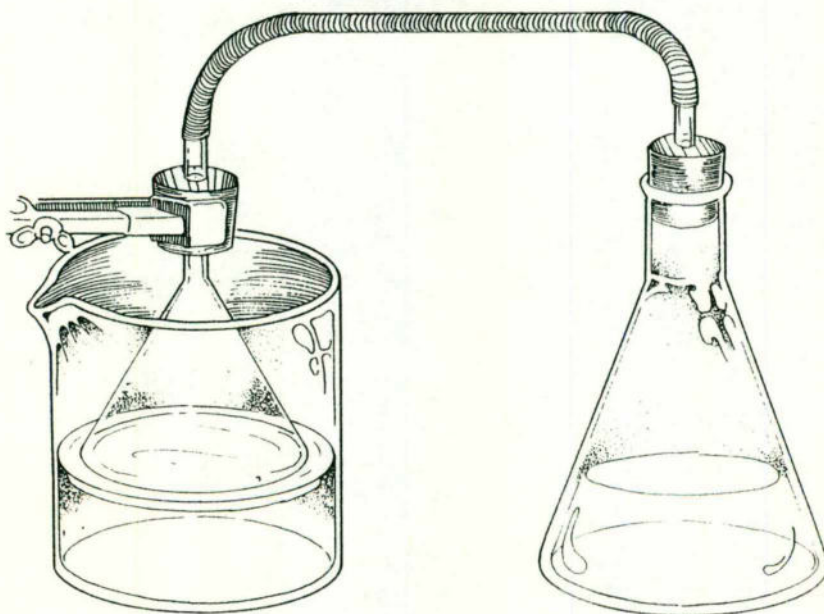
refrigerante

PROCEDIMIENTO

Parte 1. Síntesis del cloruro de p-acetamidabencensulfonilo.

INSTRUCCIONES ESPECIALES. El ácido clorosulfónico, debe de manejarse con mucho cuidado, pues es un líquido corrosivo. Use sólo material seco. Si salta a la piel enjuague inmediatamente con agua. Use gafas de seguridad. El cloruro de p-acetamidabencensulfonilo, debe de ser usado durante el mismo día en que se preparó o el siguiente día, pues es inestable.

Monte un aparato como el que se muestra en la figura, para atrapar el gas cloruro de hidrógeno, que se forma como producto de esta reacción. Inserte el tapón en el matraz, después de que la anilina y el ácido clorosulfónico han sido añadidos. Use un trozo de manguera, para que pasen los vapores que salen del matraz de reacción hacia un embudo invertido, colocado justo abajo de la superficie de un vaso de agua que contenga alrededor de un gramo de hidróxido de sodio



Coloque 12 gr. de acetanilida en un matraz EM seco. Funda la acetanilida mediante un calentamiento suave con la flama. Revuelva un poco, para que el aceite espeso se deposite uniformemente en el fondo y las paredes inferiores del matraz. Enfríe el matraz en un baño de hielo. A el material solidificado, añada en una porción, 33 ml de ácido clorosulfónico ($d = 1.77$ g/ml).

Quite el matraz del baño de hielo y revuelva. El gas cloruro de hidrógeno es despedido vigorosamente, asegúrese de que el tapón de hule este bien puesto en el cuello del matraz. La mezcla de reacción, normalmente no tiene que enfriarse. Pero sin embargo, si la reacción es demasiado vigorosa, enfríe un poco. Después de 10 min la reacción se habrá calmado y solo quedará un poco de acetanilida. Caliente el matraz por 10 min más, en un baño maría, para completar la reacción (continúe usando la trampa). Después de este tiempo, retire la trampa y enfríe el matraz en baño de hielo en la campana.

Las operaciones que se describen a continuación, deben de realizarse lo más rápido posible, puesto que el cloruro de p-acetamidabencensulfonilo reacciona con agua. **Lentamente** vierta la mezcla con agitación vigorosa (puede salpicar), dentro de un vaso con 200 ml de hielo molido. Enjuague el matraz con un poco de agua fría, y transfiera el contenido a el vaso que tiene el hielo. Agite el precipitado para desbaratar el hielo y filtre al vacío. Lave con un poco de agua fría. Disuelva el sólido en 150 ml de cloroformo hirviendo, en la campana, para evitar vapores tóxicos. El sólido puede disolverse lentamente. Reponga el cloroformo si se evapora algo. Transfiera la mezcla a un embudo de separación **caliente**. Separe rápidamente, pero con cuidado, la fase de cloroformo (abajo), de la del agua (arriba).

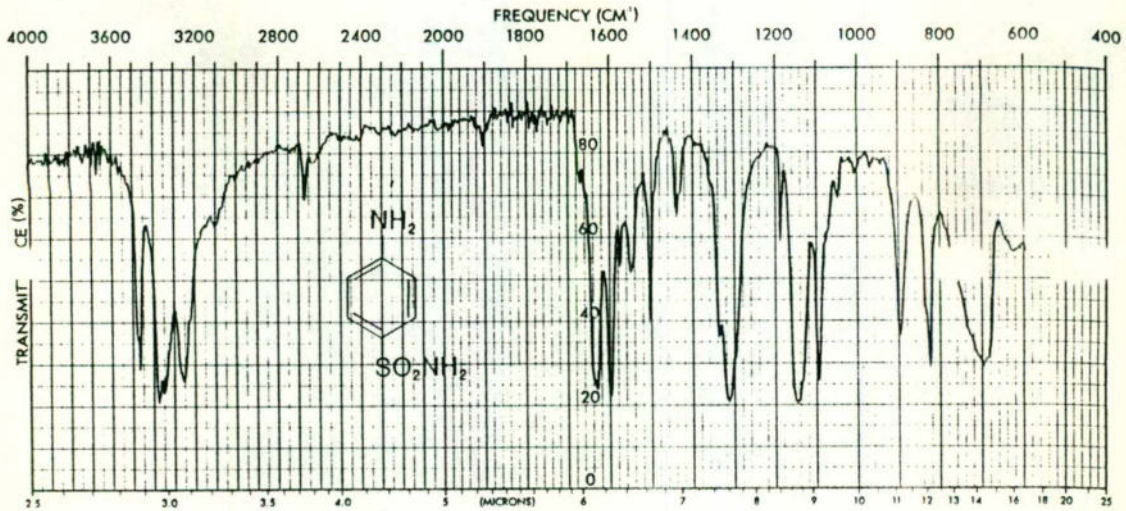
Enfríe la mezcla en un baño de hielo, y colecte los cristales de cloruro de p-acetamidabencensulfonilo, por filtración al vacío, utilizando un embudo Buchner. Deje pasar aire por el embudo para secar el producto. Pese y calcule porcentaje de rendimiento. Determine punto de fusión. El compuesto anhidro funde a 149 grados. Este debe de usarse inmediatamente, si no es así, lo más pronto posible y debe guardarse seco en un envase cerrado firmemente.

Parte 2. Síntesis de sulfanilamida

Ponga 5 g de cloruro de p-acetamidabencensulfonilo en un matraz EM de 125 ml y adicione (en la campana) 15 ml de hidróxido de amonio concentrado. Agite bien la mezcla con un agitador. Caliente a baño maría dentro de la campana durante 15 min, agitando regularmente. Durante este tiempo se formara una suspensión pastosa. Ahora coloque el matraz en un baño de hielo. Cuando la mezcla este bien fría, añada ácido clorhídrico 6N (de 5 a 10 ml) hasta que la mezcla este ácida (al papel tornasol). Continúe enfriando hasta que la mezcla este totalmente fría y filtre el producto al vacío. Lave el producto con 50 ml de agua fría. El producto puede usarse así directamente o dejarse secar al aire.

Transfiera el producto a un matraz redondo pequeño y adicione 3ml de ácido clorhídrico concentrado, 6 ml de agua y piedras de ebullición. Ponga la mezcla a reflujo hasta que se disuelva el sólido (aprox 10 min), y continúe el reflujo por 10 min más. Enfríe la mezcla a temperatura ambiente. Si aparece un precipitado, vuelva a calentar por algunos minutos más. Enfriando a temperatura ambiente no aparecerán sólidos. Agregue 5 ml de agua y una pequeña cantidad de carbón decolorante. Remueva la mezcla, y filtre por gravedad en un vaso de 200 ml (o más grande). Enjuague el matraz con 10 ml de agua, y filtre el líquido en el mismo vaso. Agregue al filtrado con cuidado y agitando, una solución de 4 g de bicarbonato de sodio (disuelto en la máxima cantidad de agua), hasta que la solución este neutra (al papel tornasol). Puede tornarse espumoso después de la adición de la solución de bicarbonato, por la formación de dióxido de carbono. La sulfanilamida precipitara durante el proceso de la neutralización. Enfríe la mezcla en baño de hielo y filtre al vacío. Seque la sulfanilamida lo más posible,

pasando aire a través del filtro., Recrístalice de agua, usando alrededor de 10 a 12 ml por gramo de producto. Deje secar el producto. Determine punto de fusión (163 a 164 grados). Determine el espectro de IR y compare con el del estándar que se presenta a continuación.



Espectro IR de sulfanilamida, pastilla de KBr

**PROPIEDAD DE LA FACULTAD
DE QUIMICA DE LA U. A. C.**

CAPITULO 3

EXTRACCIONES

EXTRACCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE PRODUCTOS
NATURALES, Y SU IDENTIFICACION POR ANALISIS I.R.

ACEITES ESENCIALES DE ESPECIAS

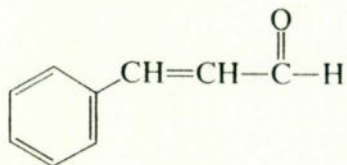
Cualquiera que haya caminado a través de un bosque de pinos o cedros, o cualquiera que ame las flores y las especias, sabe que muchas plantas y árboles tienen distintos olores agradables. Las esencias o aromas de las plantas se deben a **aceites esenciales** o volátiles, muchos de los cuales han sido valorados desde la antigüedad por sus olores característicos (por ejemplo, el olivano y la mirra). Pimienta, almendra, anís, basil, laurel, canela, clavo, comino, ajo, enebro, naranja, menta verde, tomillo y violeta, son unos pocos ejemplos conocidos de los aceites esenciales. Los aceites esenciales son usados principalmente por sus olores y sabores agradables, en perfumes, inciensos, esencias, especias, y como agentes saborizantes en alimentos. Unos pocos son también valorados por su acción antibacteriana o fungicida. Algunos son usados como medicinales (como el alcanfor y el eucalipto) y otros como repelentes de insectos.

Los componentes de los aceites esenciales se encuentran a menudo en las glándulas o espacios intracelulares en los tejidos vegetales. Pueden estar presentes en todas las partes de las plantas, pero generalmente se concentran en las semillas o en las flores. Muchos de los componentes de los aceites esenciales son volátiles, y pueden ser aislados por destilación al vapor. Otros métodos de aislamiento, incluyen la extracción por solventes y métodos de presión. En el capítulo anterior vimos que los ésteres son frecuentemente responsables de las características de olor y sabor de frutas y flores. En adición a los ésteres, los aceites esenciales pueden estar compuestos por mezclas complejas de hidrocarburos, alcoholes, y compuestos carbonilo. Estos componentes usualmente pertenecen a uno de dos grupos de productos naturales llamados **terpenos o fenilpropanoides**.

Extracción 1

ACEITE DE CANELA

El componente principal del aceite de canela, es el cinamaldehído (trans-3-fenil propenal). El cinamaldehído tiene un punto de ebullición de 252 grados.



Cinamaldehído

OBJETIVO

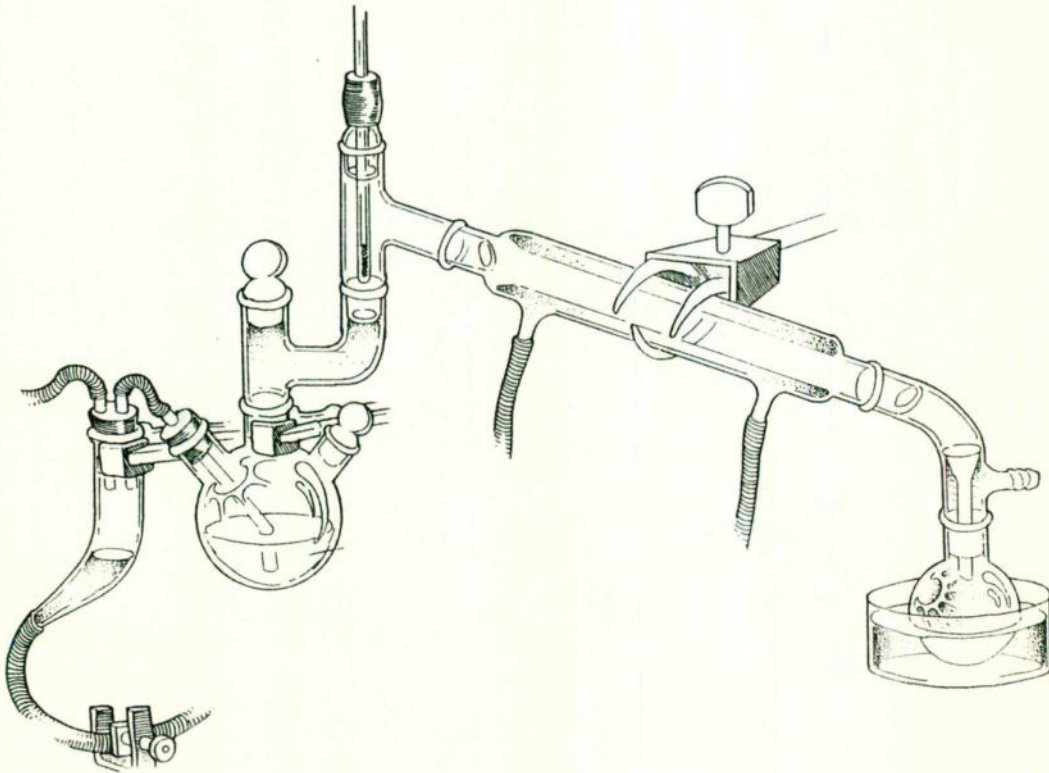
Por medio de una destilación al vapor, aislaremos el cinamaldehído a partir de la canela, y lo caracterizaremos mediante espectroscopia infrarroja.

MATERIALES

Canela	cloruro de metileno o	éter isopropílico
sulfato de Na anhidro	matraz EM 125 ml	tubo
Baño maría	mechero	soportes
aro	pinzas	matraz redondo 500 ml (2 o 3 bocas)
alargadera de Claisen	T de destilación	termopozo
termómetro	refrigerante	mangueras
trampa de vapor.		

PROCEDIMIENTO

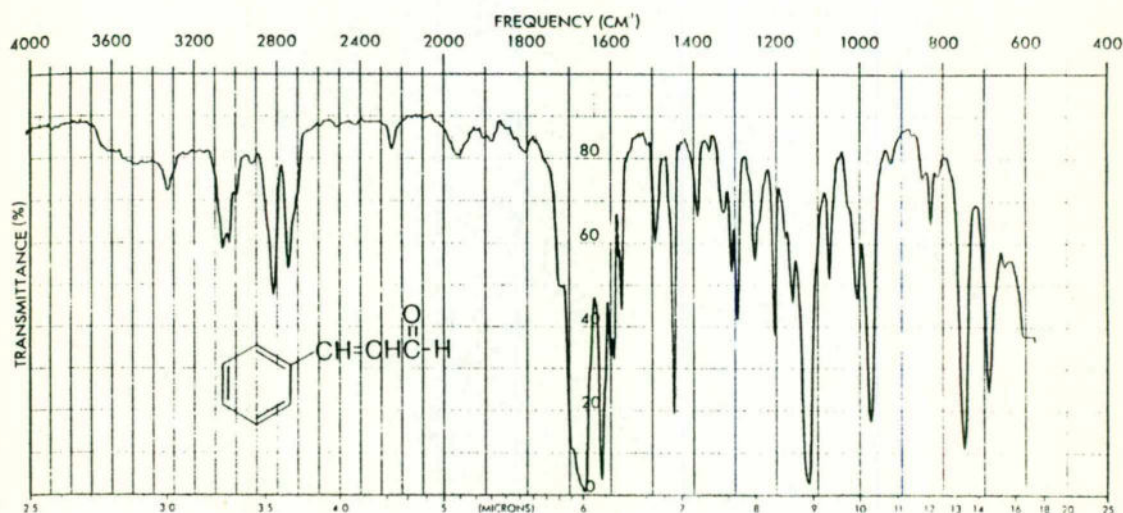
Monte un aparato de destilación al vapor, usando un matraz redondo de 2 o 3 bocas de 500 ml. Puede hacerlo como el que se muestra en la siguiente figura:



El matraz colector puede ser un matraz EM de 125 ml. Coloque de 15 a 20 g de canela (cáscara) en el matraz, adicione 100 ml de agua caliente. Deje pasar el vapor por la línea de vapor, hasta obtener una velocidad de destilación lenta pero constante. Continúe con la destilación al vapor hasta coleccionar aproximadamente 100 ml de destilado.

Coloque el destilado en un embudo de separación y extraiga el producto con dos o tres porciones de 10 ml de cloruro de metileno, o éter isopropílico o de petróleo. Separe las capas y descarte la fase acuosa (inferior). Los extractos se secan con una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro. Decante la solución y evapore la mayor parte del solvente en un baño maría. Transfiera el líquido sobrante a un tubo y evapore a baño maría hasta obtener un residuo aceitoso. (Si el solvente extractor fue éter, tal vez será mejor destilar al vacío).

Determine el espectro infrarrojo, compare con el que se muestra enseguida, y adjunte en su reporte una interpretación de los picos más importantes del espectro.

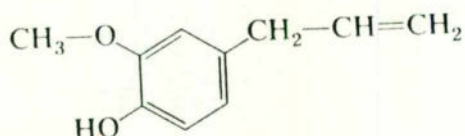


Espectro IR del cinamaldehido

Extracción 2

ACEITE DE CLAVO

El aceite de clavo, así como el de pimienta, son ricos en eugenol (4-alil-2-metoxifenol). El eugenol es un fenol con un punto de ebullición de 250 grados.



Eugenol

OBJETIVO

Por medio de una destilación al vapor aislaremos el eugenol a partir del clavo y lo caracterizaremos mediante espectroscopía infrarroja.

MATERIALES

Clavo de comer
sulfato de sodio anhidro
tubo

adaptador de Claisen
termómetro
matraz EM 125 ml
aro

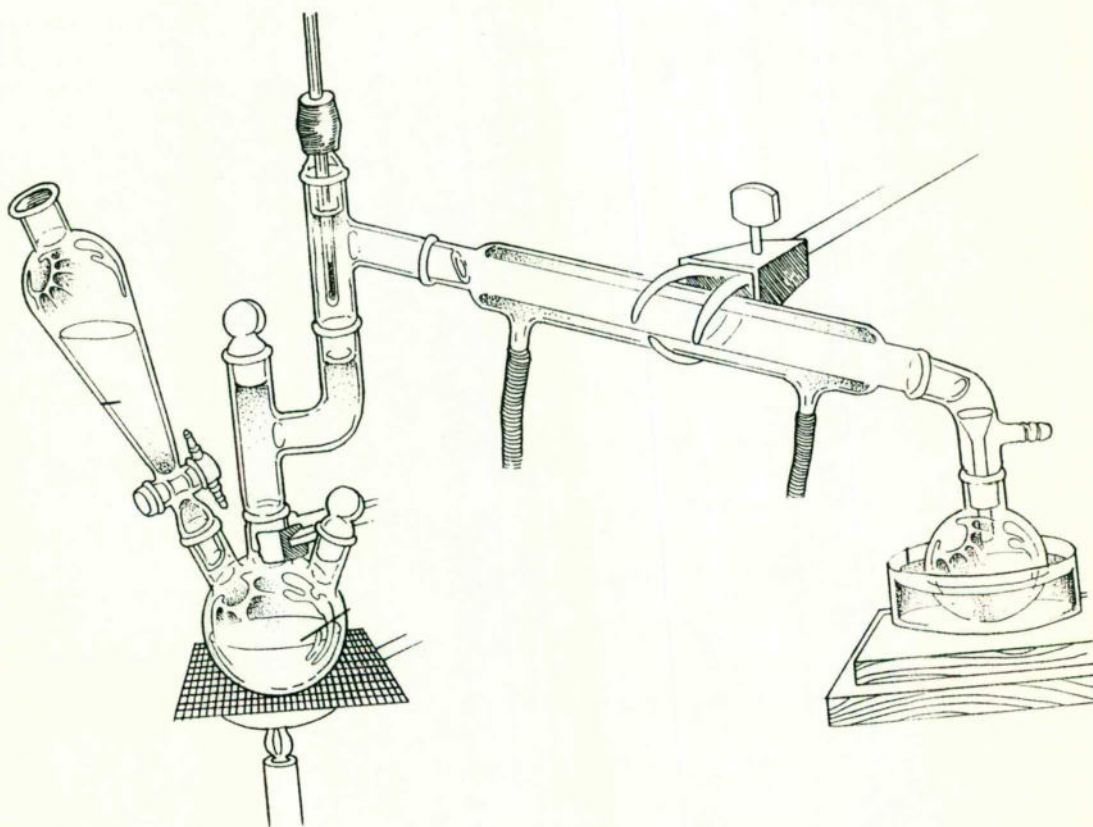
cloruro de metileno o
baño maría
embudo de separación

T de destilación
refrigerante
pinzas
mechero.

éter isopropílico
vasos de precipitado
matraz redondo 500 ml (2 o 3
bocas)
termopozo
mangueras
soporte

PROCEDIMIENTO

Monte un aparato de destilación al vapor como se muestra en la figura:

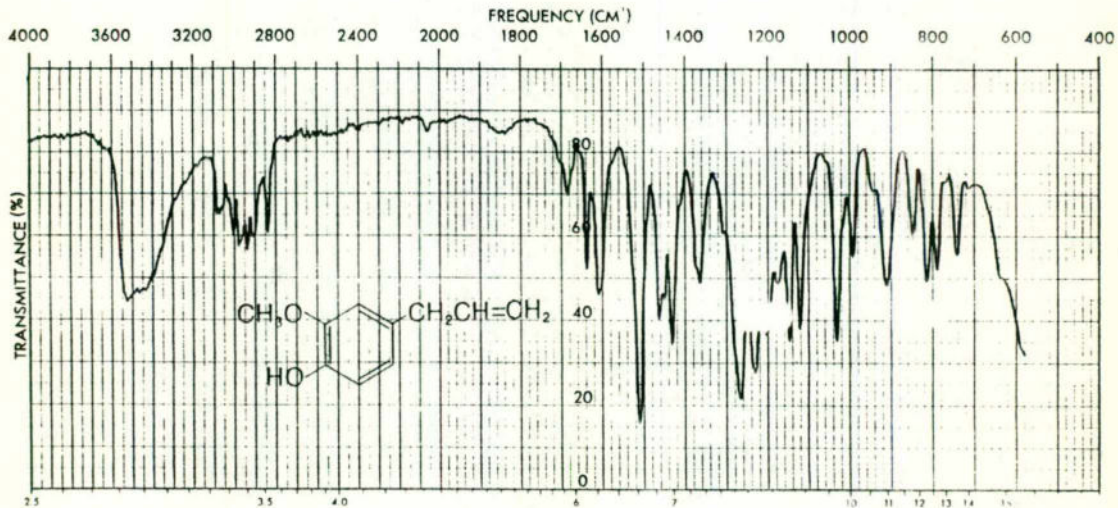


Utilizando un matraz redondo de 500 ml de 2 o 3 bocas. El matraz colector puede ser un matraz EM de 125 ml. La fuente de calentamiento puede ser un mechero Bunsen.

Coloque 15 gr. de clavo de comer en el matraz y agregue 150 ml de agua. Empiece el calentamiento del líquido en el matraz, hasta conseguir una velocidad de destilación suave pero constante. Durante la destilación continúe adicionando agua desde el embudo de separación a una velocidad tal, que se mantenga el nivel original del líquido en el matraz de destilación. Continúe la destilación a vapor hasta obtener 100 ml del destilado.

Coloque el destilado en un embudo de separación y extraiga con dos o tres porciones de 10 ml de cloruro de metileno o éter isopropílico o de petróleo. Separe las capas y descarte la fase acuosa. Los extractos se secan con una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro. Decante la solución y evapore la mayor parte del solvente en un baño maría en la campana. Transfiera el líquido sobrante a un tubo. Concentre el contenido del tubo mediante un calentamiento cuidadoso en un baño maría, hasta tener únicamente el residuo aceitoso.

Determine el espectro IR del aceite, compare con el que aquí se muestra, y adjunte a su reporte una interpretación de los picos más importantes del espectro.



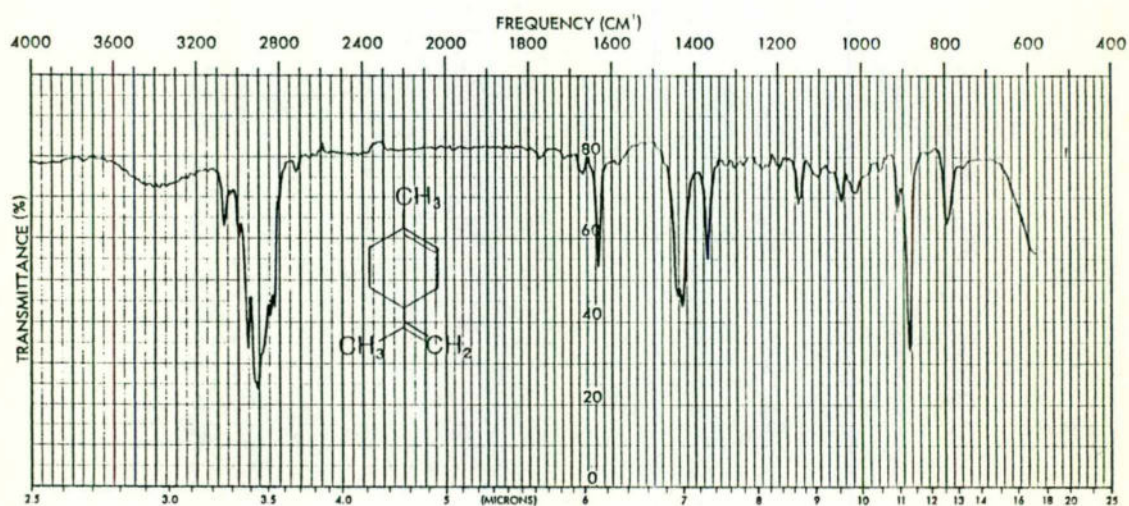
Espectro infrarrojo del eugenol

Extracción 3

LIMONENO

OBJETIVO

El alumno realizará una investigación bibliográfica sobre el limoneno, su usos, en donde se encuentra principalmente y el procedimiento para aislarse, Una vez realizada la extracción, tomará el espectro del producto obtenido y lo comparará con el que se presenta enseguida:



Espectro infrarrojo del limoneno

CAPITULO 4

MUESTRAS PROBLEMA

DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN MUESTRAS
PROBLEMAS

Muestra Problema 1

SOLIDO

OBJETIVO

El alumno obtendrá el espectro IR de la muestra problema, demostrando así que ha aprendido las técnicas para obtención de espectros de muestras sólidas.

El alumno determinará los grupos funcionales del compuesto problema, por el análisis del espectro IR.

PROCEDIMIENTO

Se procede según la técnica elegida por el alumno (ver procedimiento Capítulo 1).

Se determinan grupos funcionales a partir del análisis de espectro obtenido y se reportan los resultados junto con el espectro IR.

Muestra Problema 2

LIQUIDO

OBJETIVO

El alumno obtendrá el espectro IR de la muestra líquida problema, demostrando así que ha aprendido las técnicas para obtención de espectros de muestras líquidas.

El alumno determinará los grupos funcionales del compuesto problema, por el análisis del espectro IR.

PROCEDIMIENTO

Se procede según la técnica elegida por el alumno (ver procedimiento Capítulo 1).

Se determinan grupos funcionales a partir del análisis de espectro obtenido y se reportan los resultados junto con el espectro IR.

Muestra Problema 3

POLIMERO

OBJETIVO

El alumno obtendrá el espectro IR de un polímero a partir de una película plástica y determinará los grupos funcionales presentes en este por el análisis del espectro.

PROCEDIMIENTO

Colocar la película plástica en un cartón que pueda colocarse en el portador de muestras del aparato IR (ver la película de poliestireno que se utiliza para calibrar). Tomar el espectro IR de la muestra problema.

Se determinan grupos funcionales a través del espectro obtenido y se reportan los resultados junto con el espectro IR.

