

EXPERIMENTO ALTERNO

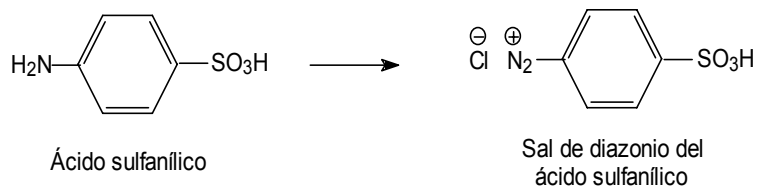
ANARANJADO DE METILO

OBJETIVO

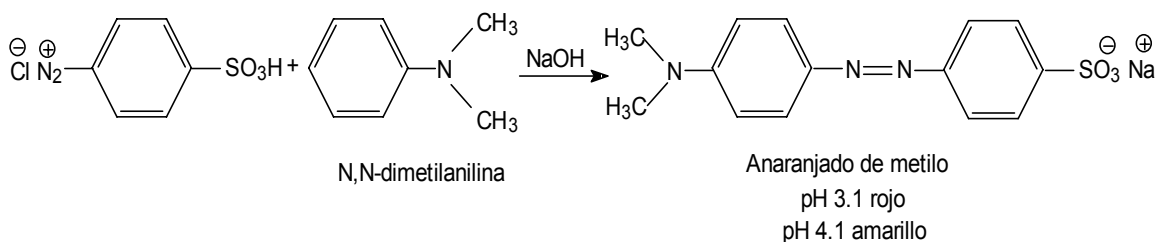
- Ilustrar en el laboratorio las reacciones de copulación de las sales de diazonio.
- Obtener colorantes azoicos, a partir de las reacciones de diazoación y copulación, del ácido sulfanílico.
- Aplicar las propiedades químicas de los compuestos obtenidos para la tinción de diferentes fibras.

REACCIÓN

Diazoación



Copulación



MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Espátula	1
Probeta 25 mL	1	Recipiente p/baño maría	1
Buchner c/alargadera	1	Kitasato 250 mL c/manguera	1
Vaso de pp. 125 mL	2	Anillo de fierro	1
Matraz Erlenmeyer 125 mL	2	Pipeta de 10 mL	1
Mechero c/manguera	1	Tela de asbesto	1

SUSTANCIAS

Ácido sulfanílico	1 g	Nitrito de sodio	0.4 g
Ácido clorhídrico conc.	2.5 mL	N,N-dimetilanilina	0.6 mL
Hidróxido de sodio	1.2 g	Cloruro de sodio	20 g
Etanol de 96°	5 mL	(industrial)	

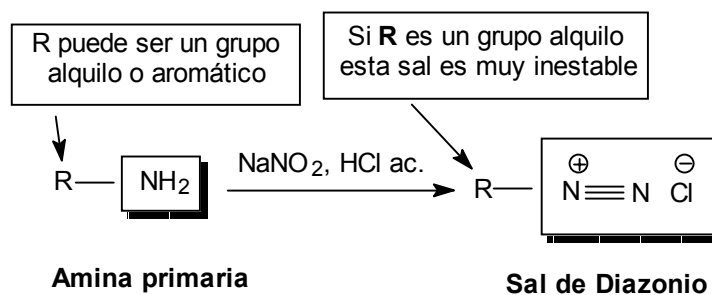
INFORMACIÓN

Las aminas primarias aromáticas con ácido nitroso forman sales de diazonio relativamente estables, estas pueden actuar como electrófilos débiles y reaccionar con anillos aromáticos activados, produciendo reacciones de sustitución electrofílica aromática.

Los fenoles y las aminas aromáticas poseen un anillo activado que permite que las sales de diazonio reaccionen con ellos; produciendo compuestos coloridos que pueden ser usados como colorantes.

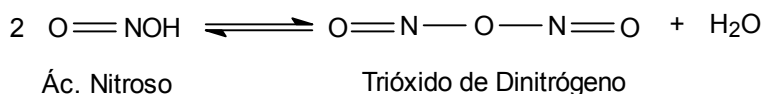
REACCIÓN DE DIAZOACIÓN

La reacción de diazoación es una de las más importantes en química orgánica y es la combinación de una **amina primaria** con ácido nitroso para generar una **sal de diazonio**. El ácido nitroso como tal es gaseoso, pero se pueden preparar soluciones acuosas diluidas, haciendo reaccionar nitritos alcalinos como el nitrito de sodio (NaNO_2) con algún ácido mineral como el ácido clorhídrico acuoso, o el ácido sulfúrico, perclórico o fluorobórico. Cuando se trata de una amina primaria alifática la sal de diazonio que se genera es muy inestable y regularmente se descompone inmediatamente, por lo que esta reacción no se considera sintéticamente útil. En contraste, cuando se utiliza una amina primaria **aromática**, la sal que se genera, es relativamente estable en solución y a temperaturas menores de $5\text{ }^\circ\text{C}$, con lo cual, se tiene oportunidad de manipularlas y convertirlas en una variedad de grupos funcionales diferentes, dándole a la reacción una gran aplicación sintética.



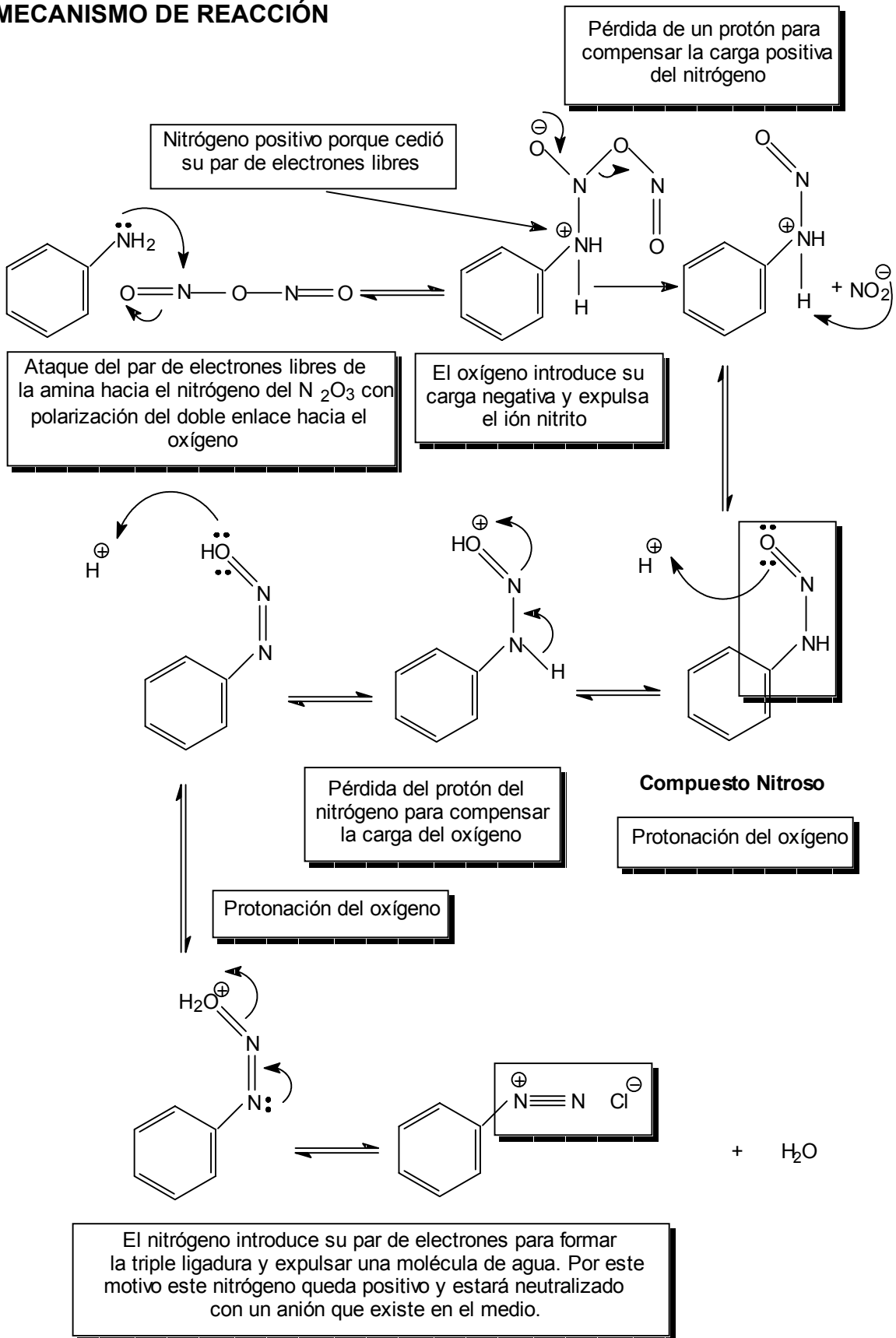
Las sales de diazonio aromáticas son inestables, cuando se secan son muy sensibles por lo que pueden estallar al tocarlas. Algunas sales de diazonio como los trifluoroboratos, $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ son relativamente estables. Estos compuestos rara vez se pueden aislar, por lo que las soluciones en las cuales se preparan se emplean en forma directa.

El ácido nitroso en solución acuosa se encuentra en equilibrio con especies tales como el trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), también llamado anhídrido nitroso.



En la reacción de diazoación el reactivo es en realidad el N_2O_3 . La reacción se inicia con el ataque de la amina, con sus pares de electrones libres, al agente de nitrosación. El intermediario así formado expulsa un ión nitrito y forma un compuesto N-nitroso, el cual a través de una serie de transferencias rápidas de protones y finalmente por pérdida de una molécula de agua, genera la sal de diazonio.

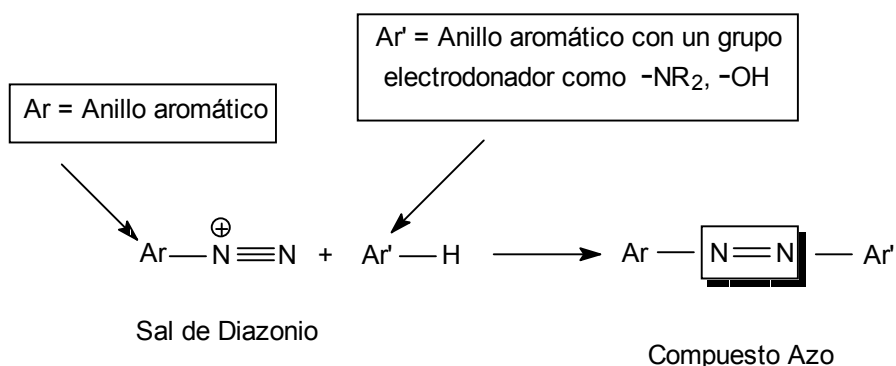
MECANISMO DE REACCIÓN



REACCIÓN DE COPULACIÓN

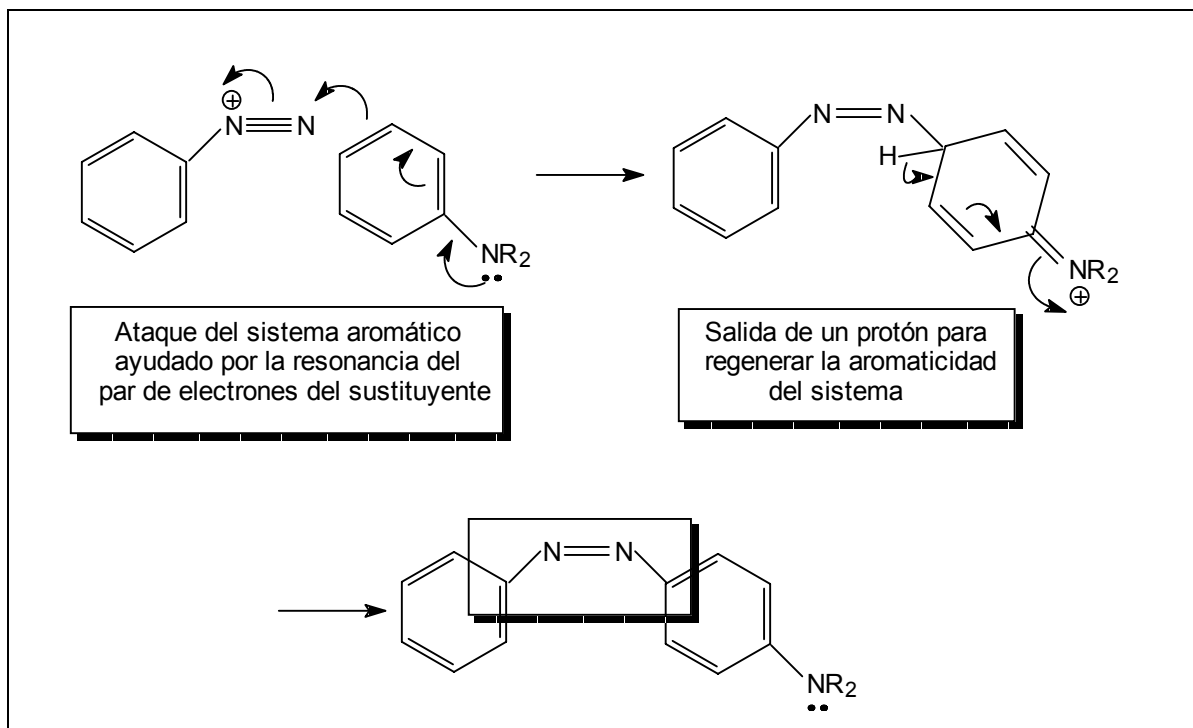
En condiciones apropiadas las sales de diazonio pueden reaccionar como reactivos electrofílicos en sustituciones aromáticas para dar productos llamados **compuestos azo**. A esta reacción se le conoce como reacción de copulación. Los compuestos azo tienen una gran importancia industrial debido a que son sustancias intensamente coloridas, por lo que una gran variedad de ellas, se utilizan como colorantes artificiales. Las coloraciones pueden ser amarillas, naranjas, rojas, azules e incluso verdes, dependiendo de la estructura del compuesto.

Las sales de diazonio son poco electrofílicas por lo que reaccionan solo con compuestos aromáticos ricos en electrones, en otras palabras, que tengan grupos fuertemente electrodonadores, como $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$ o $-\text{NH}_2$. Por lo común, la sustitución se realiza en la posición *para* con respecto al grupo activante.



Mecánicamente la reacción se inicia con el ataque del enlace π del anillo rico en electrones a la sal de diazonio, la cual por polarización de uno de los enlaces, neutraliza la carga positiva del nitrógeno central, generando de esta manera directamente el compuesto Diazo.

MECANISMO DE REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

En un vaso de precipitados de 125 mL coloque 1 g de ácido sulfanílico, 0.6 mL de N,N-dimetilanilina y 0.5 mL de HCl conc. Agite y agregue 5 mL de agua y enfríe la mezcla en baño de hielo hasta una temperatura de 5 °C.

Manteniendo esta temperatura adicione con agitación 0.3 g de nitrito de sodio a la solución preparada anteriormente. Una vez terminada la adición retire el matraz del baño de hielo y continúe agitando hasta que la mezcla llegue a temperatura ambiente (la mezcla adquiere una coloración rojo oscuro). Agregue gota a gota y agitando una solución de sosa al 10% hasta obtener un pH = 10. Caliente la mezcla de reacción con agitación constante, retire el recipiente en el momento que se inicia la ebullición. Enfríe en hielo e induzca la cristalización. Filtre al vacío y lave con agua helada. Seque el producto en el desecador o en la estufa para poderlo pesar y obtener el rendimiento (el anaranjado de metilo precipita como sal sódica).

Pruebas de Tinción

En un matraz o vaso pequeño, coloque 10 mL de solución al 1% del colorante, agregue cortes pequeños de diferentes telas: algodón, lana o seda (de preferencia blancos) y ponga a hervir durante 5 min. Los cortes de la tela deben lavarse con agua, observe y anote sus resultados.

ANTECEDENTES

- Formación de las sales de diazonio.
- Estabilidad de las sales de diazonio aromáticas.
- Sales de diazonio como agentes electrofílicos.
- Condiciones de reacción de sustitución electrofílica de las sales de diazonio con fenoles y con aminas.
- Efecto del pH en la copulación de las sales de diazonio con aminas y con fenoles.
- Características estructurales de los colorantes.
- Métodos para la aplicación de colorantes en distintos tipos de fibras.

CUESTIONARIO

- ¿Cuál es la razón por la cual las sales de diazonio aromáticas son relativamente estables?
- ¿Cómo evita que se descompongan las sales de diazonio?
- Compare los dos métodos de obtención de los colorantes preparados durante el curso e identifique sus diferencias.
- ¿En la obtención del anaranjado de metilo, la sal de diazonio proviene del ácido sulfanílico o de la N,N-dimetilanilina?
- ¿Qué pH se requiere en la mezcla de reacción para que la copulación de las sales de diazonio sea óptima con aminas y fenoles?
- ¿Qué es un colorante y como imparte color a la tela?
- ¿Cómo debe tratar los residuos acuosos antes de eliminarlos por el drenaje?

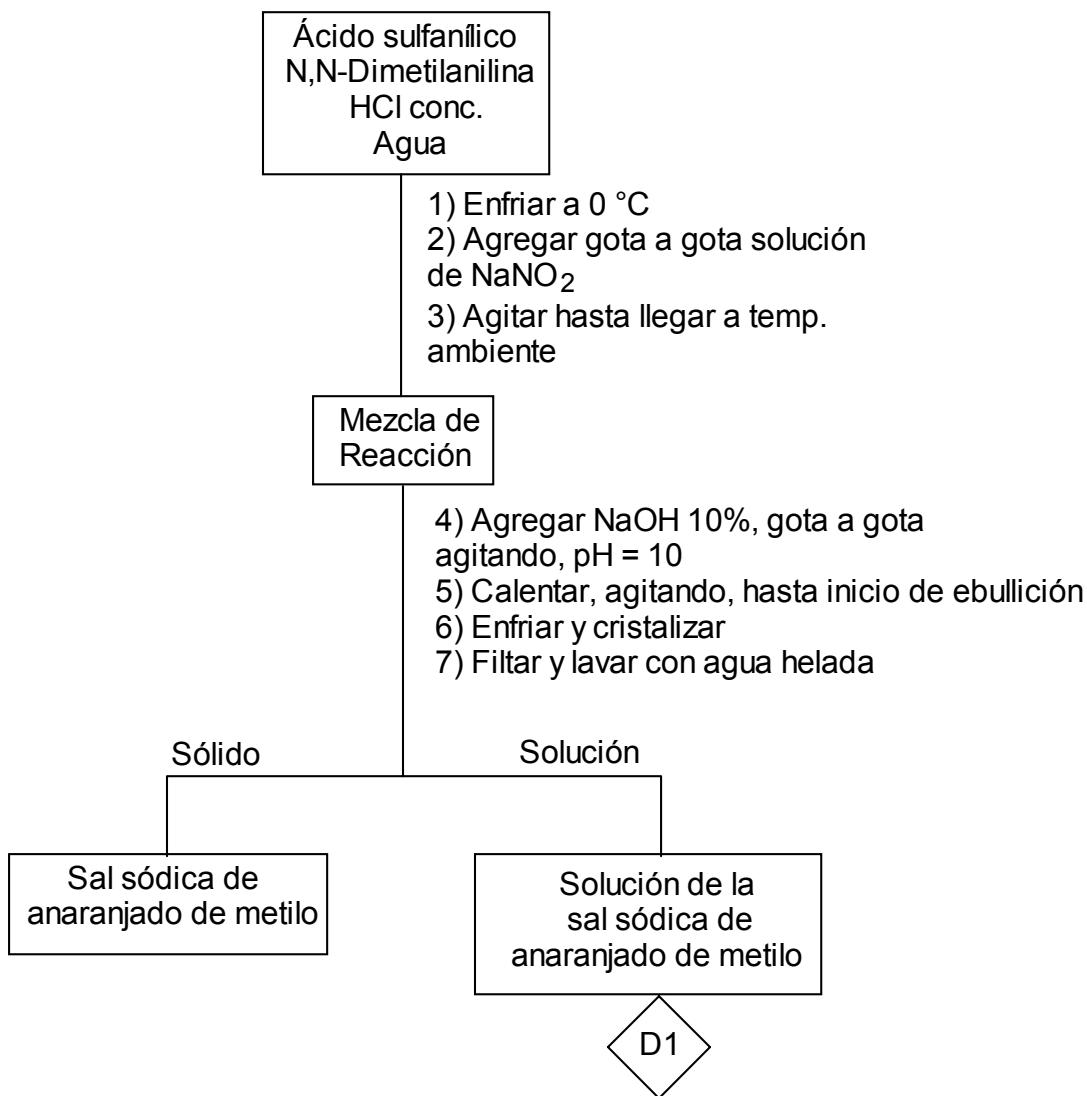
BIBLIOGRAFÍA

A. I. Vogel. *Elementary Practical Organic Chemistry, Part 1, Scale Preparations*. Longmans, 2da. edición. Londres, 1970.

R. Q. Brewster. *Curso Práctico de Química Orgánica*. Alhambra. España, 1970.

J. D. Caseiro y M. C. Caseiro. *Basic Principles of Organic Chemistry*. W. A. Benjamin. Estados Unidos, 1965.

OBTENCIÓN DE ANARANJADO DE METILO



D1 : Destilar a sequedad. Almacenar el sólido para su posterior uso, incineración o confinación.

RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS

Los experimentos presentados en este manual, han sido diseñados y optimizados gracias a la entusiasta colaboración y acertados comentarios de los profesores que imparten la Química Orgánica II (1405).

M en C Rosa María Domínguez
M en C Mauro Cruz
M en C Jaime Medina
Dra. Elena I. Klimova
M en C Federico Jiménez Cruz
M en C Katia Solorzano

Toda la información que se ha adicionado a los experimentos, con el fin de facilitar a los alumnos un mejor entendimiento de los fundamentos de cada uno de los experimentos, fue investigada bibliográficamente, redactada y revisada por el Dr. Luis Demetrio Miranda y la M en A Rosa Luz Cornejo R.

El manual fue recopilado y reescrito en su totalidad con la colaboración de los estudiantes de servicio social Arturo Sánchez Vázquez, Víctor Gerardo Ortiz Gallardo y Rosendo Díaz Mendoza.

Segunda edición: El manual ha sido revisado y nuevamente reescrito para imprimir y subirlo a la red de internet por: M en A Rosa Luz Cornejo, Oswaldo Martínez, Arturo Medina, Roberto Salazar con el apoyo del Dr. Carlos Rius.

M en A Rosa Luz Cornejo Rojas
Jefa de laboratorio de Química Orgánica II