

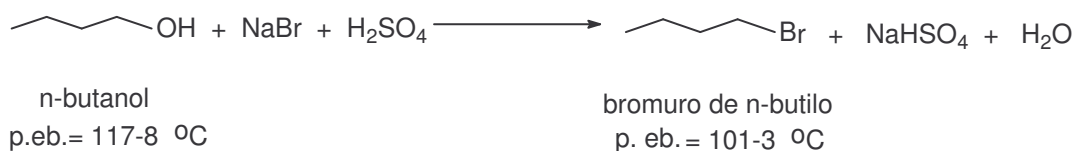
EXPERIMENTO ALTERNO

OBTENCIÓN DE BROMURO DE N-BUTILO DERIVADOS HALOGENADOS.

OBJETIVO

- Ejemplificar una reacción de sustitución nucleofílica alifática de segundo orden (S_N2).
- Obtener un halogenuro de alquilo a partir de un alcohol primario empleando ácido sulfúrico y bromuro de sodio.
- Identificar el halogenuro obtenido a través de reacciones sencillas.

REACCIÓN



MATERIAL

Matraz pera de dos bocas	1	Embudo de separación	1
Columna Vigreux	1	Tapón esmerilado p/Quickfit	1
"T" de destilación	1	Tubos de ensayo	9
Termómetro	1	Espátula	1
Porta termómetro	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Refrigerante c/mangueras	1	Vaso de precipitados 250 mL	1
"T" de vacío	1	Matraz Erlenmeyer 50 mL	1
Colector	1	Vidrio de reloj	1
Tela de alambre	1	Recipiente de peltre	1
Anillo metálico	1	Probeta de 25 mL	1
Mechero c/manguera	1	Pinzas d/tres dedos c/nuez	2
Matraz Erlenmeyer de 250 mL c/tapón horadado y tubo de vidrio.			1

SUSTANCIAS

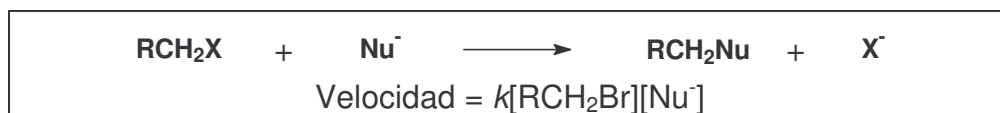
Sulfato de sodio anh.	10 g	Bromuro de sodio	9.4 g
Acido sulfúrico conc.	7 mL	n-butanol	7.5 mL
Etanol absoluto	3 mL	Carbonato de sodio 10%	3.0 mL
Ácido nítrico conc.	3 mL	Nitrato de plata	0.5 mL
Agua de bromo	1 mL		

INFORMACIÓN

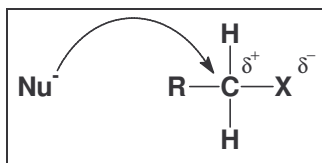
Los halogenuros de alquilo son todos los compuestos de fórmula general **R-X**, donde **R** es un grupo alquilo y **-X** es un halógeno.

Una técnica para obtener los halogenuros de alquilo es a partir de alcoholes primarios y secundarios. Entre los reactivos utilizados para realizar esta transformación se encuentran: el cloruro de tionilo o halogenuro de fósforo; también se puede realizar calentando el alcohol con ácido clorhídrico concentrado y cloruro de zinc anhidro, o bien usando ácido sulfúrico concentrado y bromuro de sodio.

La reacción entre un halogenuro de alquilo primario y un nucleófilo para dar el producto de sustitución sigue una cinética de segundo orden (S_N2), es decir, su velocidad depende de ambos reactivos:

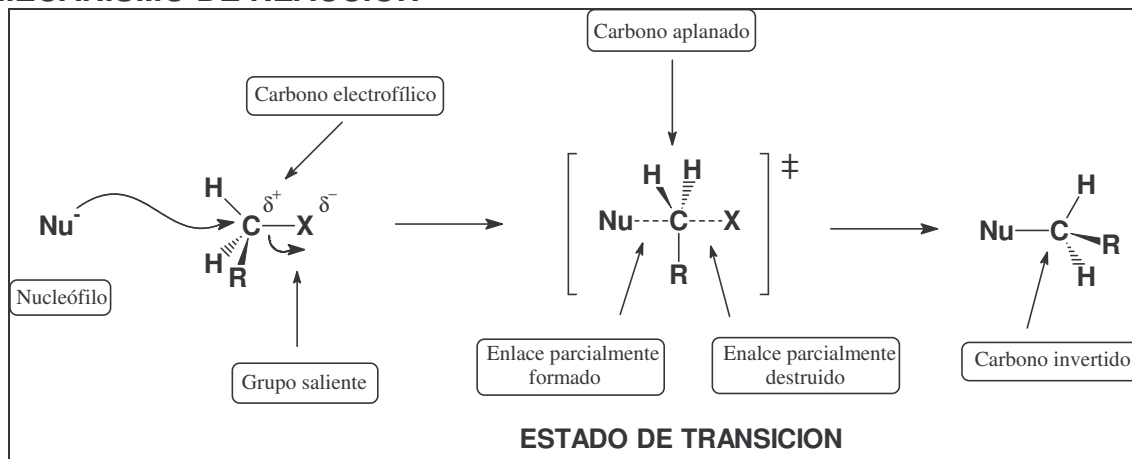


La forma más simple de explicar este concepto, es suponer que para que se lleve a cabo la reacción es necesario una colisión entre el nucleófilo y una molécula de halogenuro de alquilo. El átomo de carbono del halogenuro es electrofílico debido a que está unido al átomo de halógeno. La densidad electrónica es atraída por el halógeno, dejando el átomo de carbono con una carga parcial positiva de tal forma que pueda ser atacado por un nucleófilo:



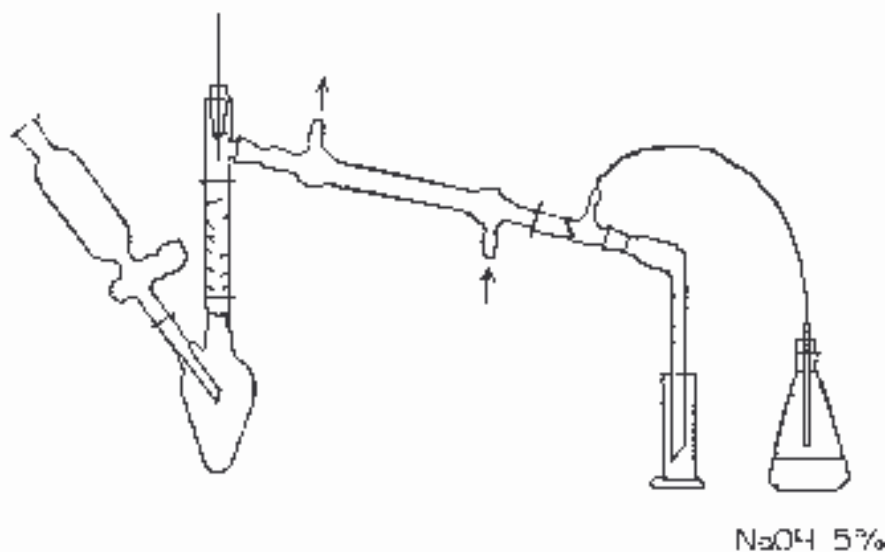
En el mecanismo S_N2 el nucleófilo entra por el lado de atrás del sustrato lo más alejado posible del grupo saliente (180°) lo que trae como consecuencia que la reacción sea muy sensible al impedimento estérico. Cuando los sustituyentes sobre el carbono son muy voluminosos el nucleófilo no se puede acercar y la reacción se hace más difícil. La reacción es un proceso concertado en una sola etapa, sin intermediarios. Hay un estado de transición donde el enlace con el nucleófilo está parcialmente formado y el del grupo saliente está parcialmente destruido. En este estado de transición el carbono se aplana hasta que quedan los sustituyentes en un mismo plano (carbono trigonal plano). En caso de que el carbono que sufre la sustitución sea quiral (con cuatro sustituyentes diferentes) su configuración es invertida, como se observa en el esquema.

MECANISMO DE REACCION



PROCEDIMIENTO

Mezcle en el matraz pera de dos bocas 12.4 g de bromuro de sodio, 12.5 ml de agua y 7.5 ml de n-butanol (agite y agregue piedras de ebullición). Monte un aparato de destilación fraccionada como el que se muestra a continuación.



Agregue gota a gota y con agitación 7 mL de H_2SO_4 concentrado a través del embudo de separación (la temperatura de reacción no debe pasar de $75\text{ }^\circ\text{C}$). Una vez terminada la adición caliente suavemente la mezcla de reacción en baño

de aire. Colecte la fracción que destila a 78 °C (aísle la columna con fibra de vidrio).

Transfiera el destilado a un embudo de separación y separe la fase acuosa (la densidad del bromuro de n-butilo es 1.286 g/cc a 24 °C). Lave la fase orgánica con 3 mL de solución de carbonato de sodio 10% y luego con 3 mL de agua. Seque la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro y determine el rendimiento del bromuro de n-butilo obtenido.

PRUEBAS DE IDENTIFICACIÓN

1. Identificación de Halógenos: En un tubo de ensayo limpio y seco, coloque tres gotas del halogenuro obtenido, adicione 0.5 mL de etanol y 5 gotas de solución de nitrato de plata al 5%. Agite y caliente en baño maría por 5 min. La prueba es positiva si se forma un precipitado blanco insoluble en ácido nítrico.

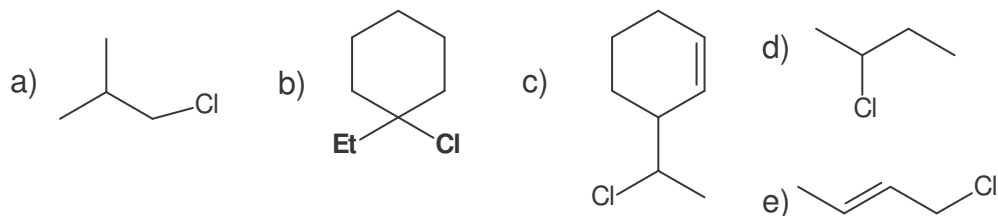
2. Presencia de insaturaciones: En dos tubos de ensayo limpios y secos coloque 5 gotas del haluro obtenido y adicione 1 mL de agua de bromo y agite, observe e interprete los resultados.

ANTECEDENTES

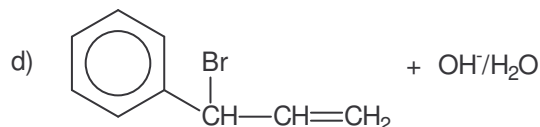
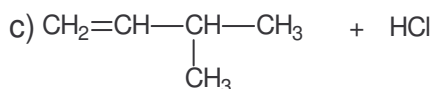
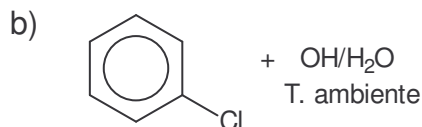
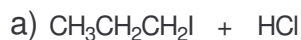
- Sustitución nucleofílica alifática.
- Reacciones de alcoholes con halogenuros de hidrógeno.
- Utilidad industrial de la sustitución nucleofílica alifática como método de síntesis de diferentes materias primas.
- Propiedades físicas, químicas y toxicología de reactivos y productos.

CUESTIONARIO

1. - Clasifique los siguientes haluros como primarios, secundarios, terciarios, alílicos o bencílicos.



2. - De las estructuras dé los productos de sustitución (si los hay) de las siguientes reacciones, y diga bajo que mecanismo proceden.

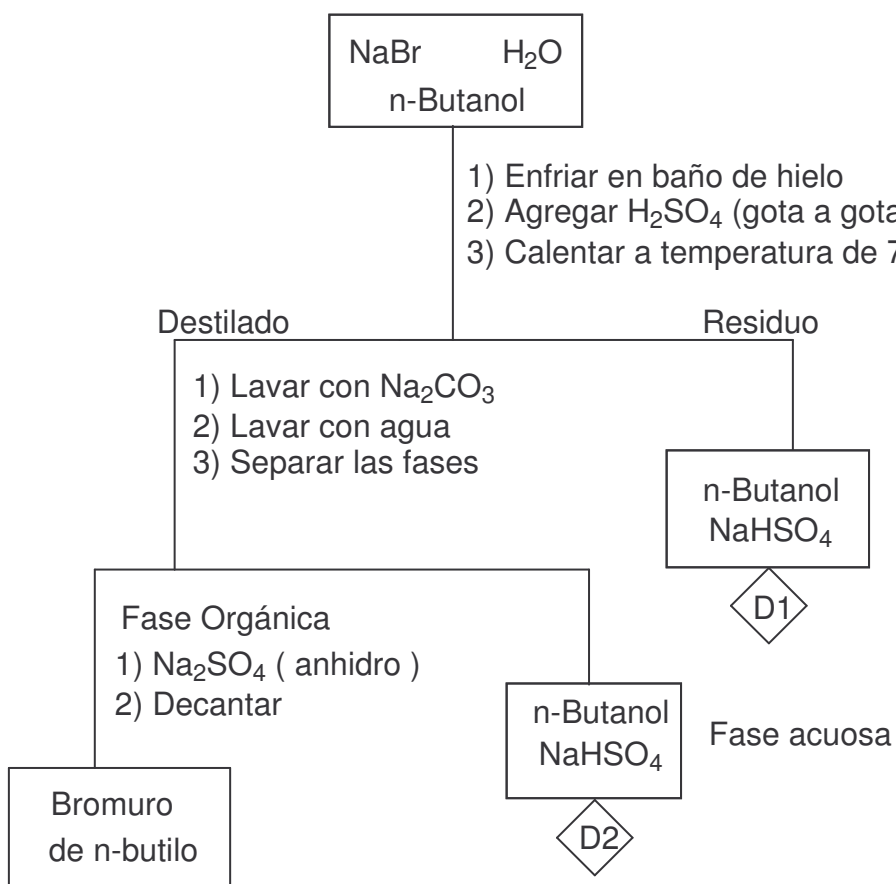


3. - Prediga cual de los siguientes alcoholes reaccionará más rápido frente a HBr
- Alcohol bencílico
 - Alcohol p-Me-bencílico
 - Alcohol p-nitrobencílico
4. - Escriba el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica entre el n-butanol y HBr.
5. - Escriba un cuadro comparativo de las reacciones tipo $\text{S}_{\text{N}}1$ y $\text{S}_{\text{N}}2$ respecto a:
- Orden de reacción
 - Estereoquímica
 - Condiciones de reacción
 - Sustrato
 - Reacciones en competencia.
 - Subproductos y productos orgánicos colaterales.
 - ¿Dónde se encontraba la fase orgánica cuando la separó de la mezcla de reacción, y cuando la lavó? ¿Cómo lo supo?
6. - ¿Qué sustancias contienen los residuos de este experimento?, ¿Qué tratamiento previo se les debe dar antes de desecharlos al drenaje?.

BIBLIOGRAFÍA

- Pine S. H. , Hendrickson J. B.
Química Orgánica.
Mc.Graw Hill. Book Co.
p. 405-407
- Morrison, R. and Boyd, R.
Química Orgánica
Addison-Wesley Iberoamericana
Boston Massachusetts (1987).
- Solomons , T. W. G.
Química Orgánica.
Limusa
México (1979)
- Brewster R. Q.
Curso Práctico de Química Orgánica.
2da. edición. Editorial Alhambra. Madrid (1979).

OBTENCION DE BROMURO DE N-BUTILO



D1 = Destilar el n-butanol que pueda existir, Neutralizar el agua y filtrar los residuos sólidos.

D2 = Neutralizar y desechar.