

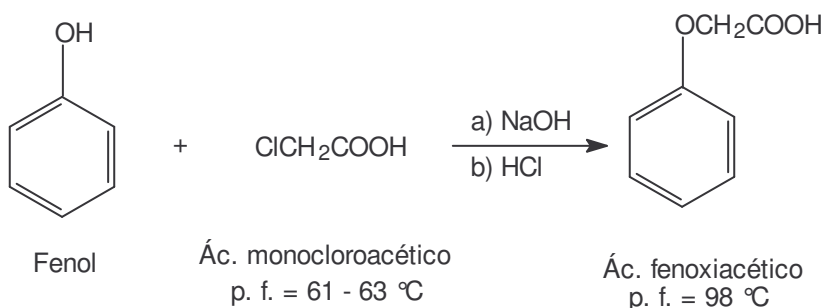
EXPERIMENTO V

SÍNTESIS DE WILLIAMSON OBTENCIÓN DEL ÁCIDO FENOXIACÉTICO

OBJETIVOS

- Preparar mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular un éter.
- Purificar el producto obtenido por el método de extracción selectiva.
- Distinguir las propiedades ácido-base de fenoles y ácidos carboxílicos.
- Observar el cambio que ocurre en el rendimiento al variar las concentraciones de reactivos y el tiempo de reflujo.

REACCIÓN



MATERIAL

Recipiente de peltre	1	Matraz Erlenmeyer 50 mL c/corcho	1
Resistencia eléctrica	1	Vaso de precipitados 250 mL	1
Agitador de vidrio	1	Embudo Buchner c/alargadera	1
Probeta graduada 25 mL	1	Matraz Kitasato c/manguera	1
Matraz Erlenmeyer 125 mL	1	Embudo de separación c/tapón	1
Pinza de 3 dedos c/nuez	1	Espátula	1
Vidrio de reloj	1	Refrigerante c/manguera	1
Pipeta 10 mL	1	Matraz pera de una boca	1
Vaso de precipitados 150 mL	1		

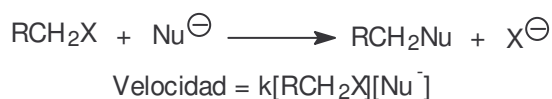
SUSTANCIAS

Fenol	0.5 g	Solución de NaOH 33 %	2.5 mL
Ácido monocloroacético	0.75 g	HCl concentrado	7.5 mL
Éter etílico	15 mL	Sol. de carbonato de sodio 15%	7.5 mL

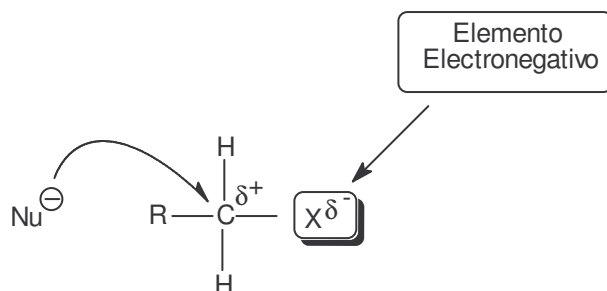
INFORMACIÓN: SÍNTESIS DE ÉTERES DE WILLIAMSON

La reacción entre un alcóxido y un halogenuro de alquilo primario produce un éter R-O-R. Los alcoholes (R-OH) son ácidos débiles, por lo que pueden perder su protón ácido para formar los alcóxidos correspondientes. La manera en que ocurre la reacción de formación del éter, es a través de una *Sustitución nucleofílica bimolecular*.

En este caso la reacción de sustitución sigue una cinética de segundo orden (S_N2), entre un nucleófilo y un halogenuro de alquilo para generar el producto, es decir, su velocidad depende de la concentración de ambos reactivos.



La forma más simple de explicar la bimolecularidad es suponer que para que se lleve a cabo la reacción es necesaria una colisión entre una molécula de nucleófilo y una del sustrato. El átomo de carbono unido a un átomo electronegativo es electrofílico debido a que la densidad de la nube electrónica es atraída hacia el elemento electronegativo, dejando al átomo de carbono con una carga parcial positiva, de tal forma que puede ser atacado por un nucleófilo.

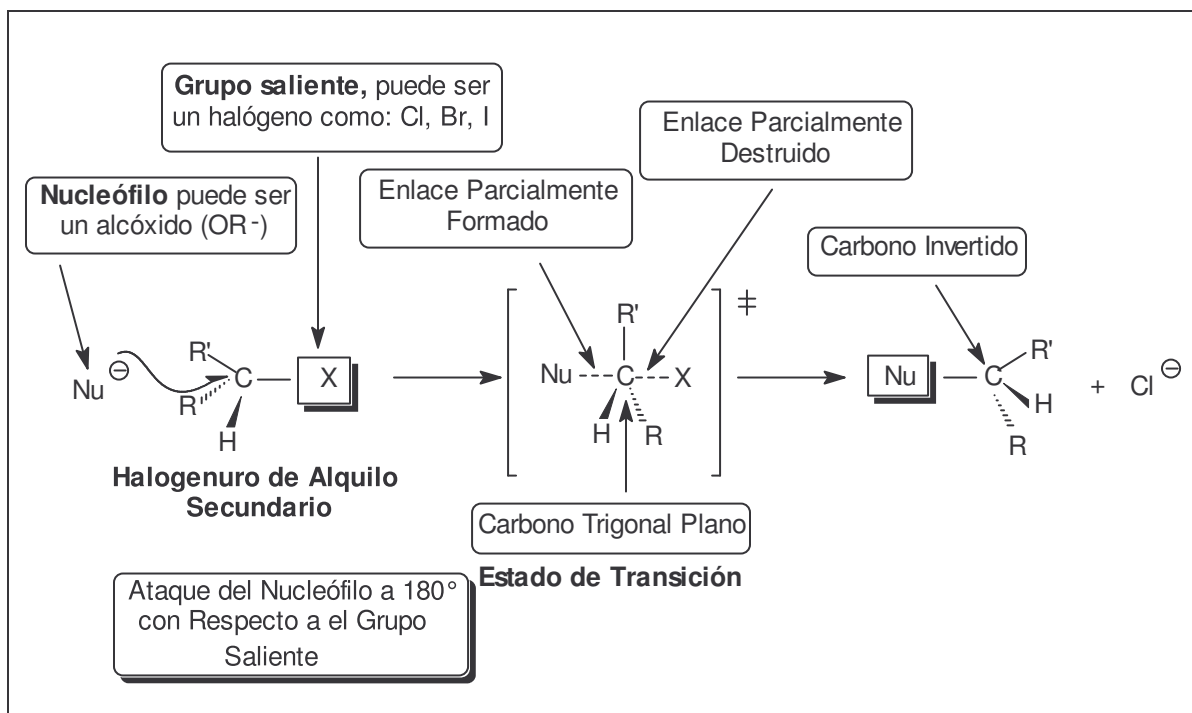


En el mecanismo S_N2 el nucleófilo entra por atrás del sustrato, lo más alejado posible del grupo saliente (180°) lo que trae como consecuencia que la reacción sea muy sensible al impedimento estérico. Cuando los sustituyentes sobre el átomo de carbono son muy voluminosos el nucleófilo no se puede acercar y la reacción se hace más difícil.

El mecanismo de reacción es un proceso concertado que se realiza en una sola etapa, sin intermediarios. En él, hay un estado de transición donde el enlace del carbono con el nucleófilo está parcialmente formado y el del grupo saliente

parcialmente destruido. En este estado de transición el carbono y los sustituyentes quedan en un mismo plano (carbono trigonal plano). En el caso de que el carbono que sufre la sustitución sea quiral (con cuatro sustituyentes diferentes) su configuración se invierte, como se observa en el esquema.

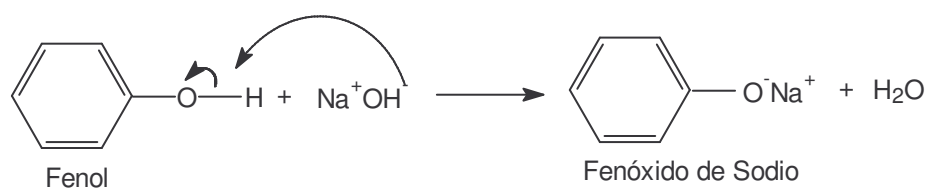
MECANISMO DE REACCION



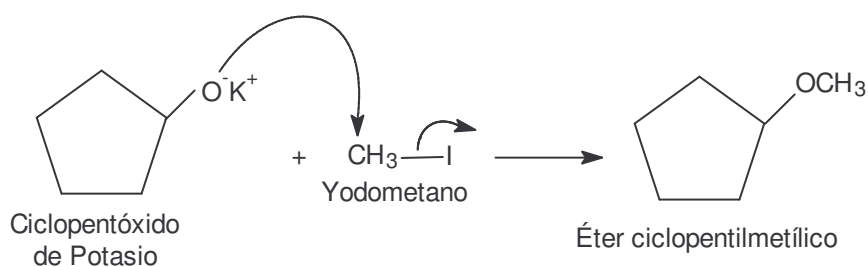
Los alcoholes ($R-OH$) son ácidos débiles, por lo que pueden perder su protón ácido para formar los alcóxidos correspondientes. La manera de realizar esta reacción es colocando el alcohol en presencia de sodio o potasio, o bien con los hidruros metálicos correspondientes (NaH ó KH). La acidez relativa de los alcoholes es *terciario* < *secundario* < *primario* < *metanol*. Por lo tanto el alcohol *ter*-butílico es menos ácido que el metanol, y consecuentemente, el *ter*-butóxido es una base más fuerte que el metóxido. Los alcoholes alifáticos no reaccionan con sosa o potasa.



Los fenoles son considerablemente más ácidos que los alcoholes alifáticos y a diferencia de estos el anión fenóxido puede ser preparado fácilmente por la reacción de fenol e hidróxido de sodio en solución acuosa.

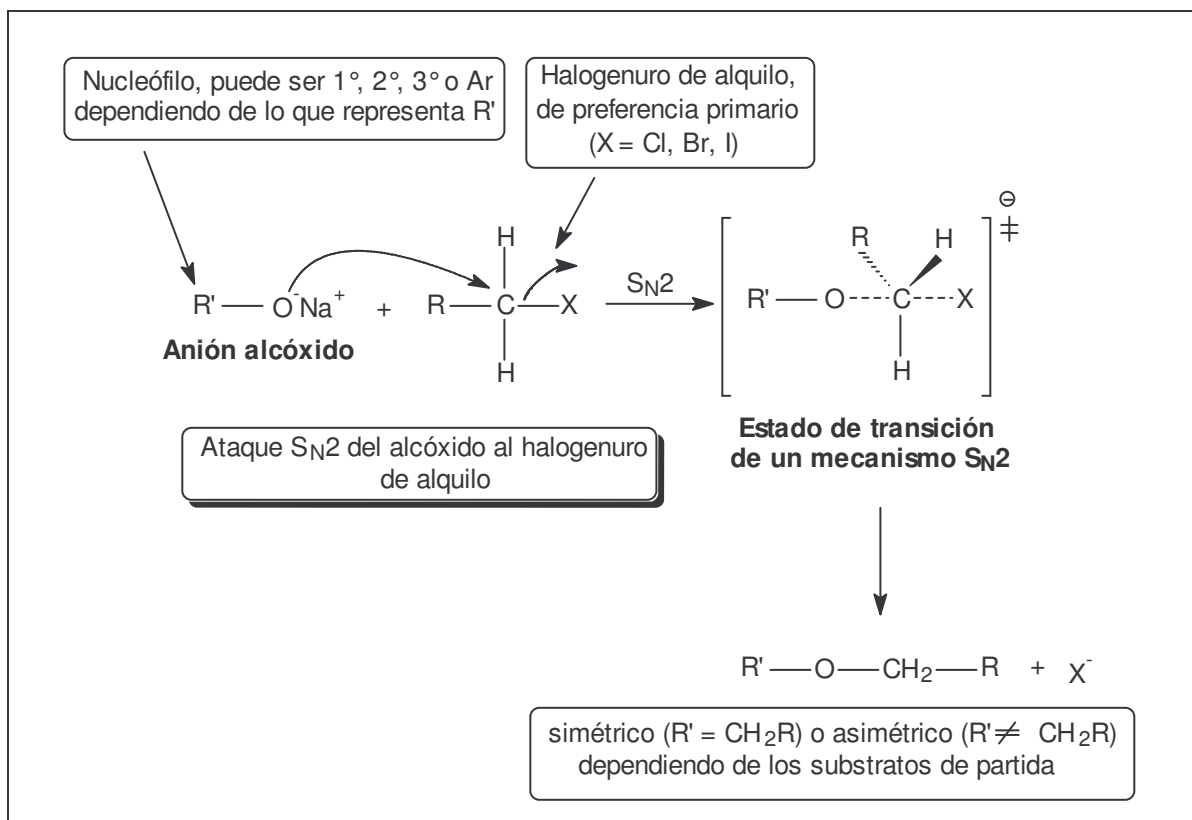


Estos alcóxidos reaccionan con halogenuros de alquilo primarios mediante un mecanismo S_N2 para producir éteres, proceso conocido como síntesis de Williamson. Aunque se descubrió en 1850, la síntesis de Williamson sigue siendo el mejor método para preparar éteres simétricos y asimétricos.



En términos mecanísticos esta reacción es simplemente un desplazamiento S_N2 del ión halogenuro por un anión alcóxido, que actúa como nucleófilo. De esta manera, la síntesis de Williamson está sujeta a todas las restricciones normales de las reacciones S_N2 . Se prefieren halogenuros primarios ya que con sustratos más impedidos, pueden ocurrir reacciones de eliminación de HX, debido a que los alcóxidos también se pueden comportar como bases. Por esta causa, los éteres asimétricos deben sintetizarse a través del alcóxido más impedido y el halogenuro menos impedido, y no a la inversa.

MECANISMO DE REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

Con el fin de observar el efecto de la cantidad de hidróxido de sodio y del tiempo de reflujo sobre el rendimiento de la reacción, la obtención de ácido fenoxiacético se llevará a cabo en diferentes condiciones de reacción de acuerdo con el siguiente cuadro:

Tiempo de reflujo	10 min.	20 min.	30 min.
Sol. NaOH (33%)			
Cantidades estequiométricas.			
1 mL			
3 mL			
4 mL			

En un matraz pera de una boca disuelva 0.5 g de fenol (**PRECAUCIÓN** es muy irritante) en () ml de NaOH 33% (determine la alcalinidad de la solución con papel pH), tape el matraz con tapón de corcho y agite vigorosamente durante 5 min. , agregue 0.5 g de ácido monocloroacético, vuelva a tapar el matraz y agite otros 5 min., (si la mezcla se hace pastosa puede agregar de 1 a 3 mL de agua, si se agrega en exceso puede disolverse el producto).

Quite el tapón y coloque el matraz en un baño maría con un sistema de reflujo durante () min. Enfríe la solución y diluya con 5 mL de agua, acidule con HCl conc. hasta pH = 1. Coloque la mezcla en el embudo de separación y extraiga con:

- (a) Éter etílico usando tres porciones de 5ml c/u. Junte los extractos orgánicos y colóquelos en el embudo de separación.
- (b) Lave la fase orgánica tres veces con 5ml de agua cada vez. Separe las fracciones acuosas que, se desecharán al final del experimento
- (c) La fracción orgánica se extrae con Na₂CO₃ 15% tres porciones de 2.5 mL c/u.

El extracto acuoso alcalino se acidula con HCl concentrado, (**PRECAUCIÓN** la adición debe ser gota a gota), hasta la precipitación de todo el producto. Separe el sólido por filtración al vacío. Determine el rendimiento y punto de fusión.

Registre sus resultados en el cuadro y a través de la graficación de sus resultados determine la mínima cantidad de sosa y el mínimo de tiempo necesarios para obtener el máximo rendimiento.

ANTECEDENTES

- a) Reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular.
- b) Métodos de obtención de éteres.
- c) Síntesis de Williamson, condiciones de reacción.
- d) Acidez de fenoles y ácidos carboxílicos.
- e) Propiedades físicas y químicas de reactivos y productos.
- f) Usos del ácido fenoxiacético.
- g) Extracción con disolventes activos.
- h) Escriba un diagrama de separación que nos indique el proceso de purificación del ácido fenoxiacético.
- i) Diferencia entre las operaciones lavar y extraer.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué reacción ocurre entre el hidróxido de sodio y el fenol?
2. ¿Qué reacción ocurre entre el hidróxido de sodio y el ácido monocloroacético?
3. ¿Qué sucede si la mezcla de reacción no contiene la suficiente cantidad de hidróxido de sodio al iniciarse la reacción?
4. Registre los datos en el cuadro y gráfíquelos.
5. Determine el efecto de la cantidad de hidróxido de sodio y el tiempo de reacción sobre el rendimiento de la reacción.
6. ¿Cuáles son las condiciones de reacción necesarias para obtener el mejor rendimiento?

BIBLIOGRAFÍA

R. Q. Brewster, C. A. Vanderwerf y W. E. Mc. Ewen. *Curso práctico de Química Orgánica*. Alhambra, 3ra. Edición. España, 1979.

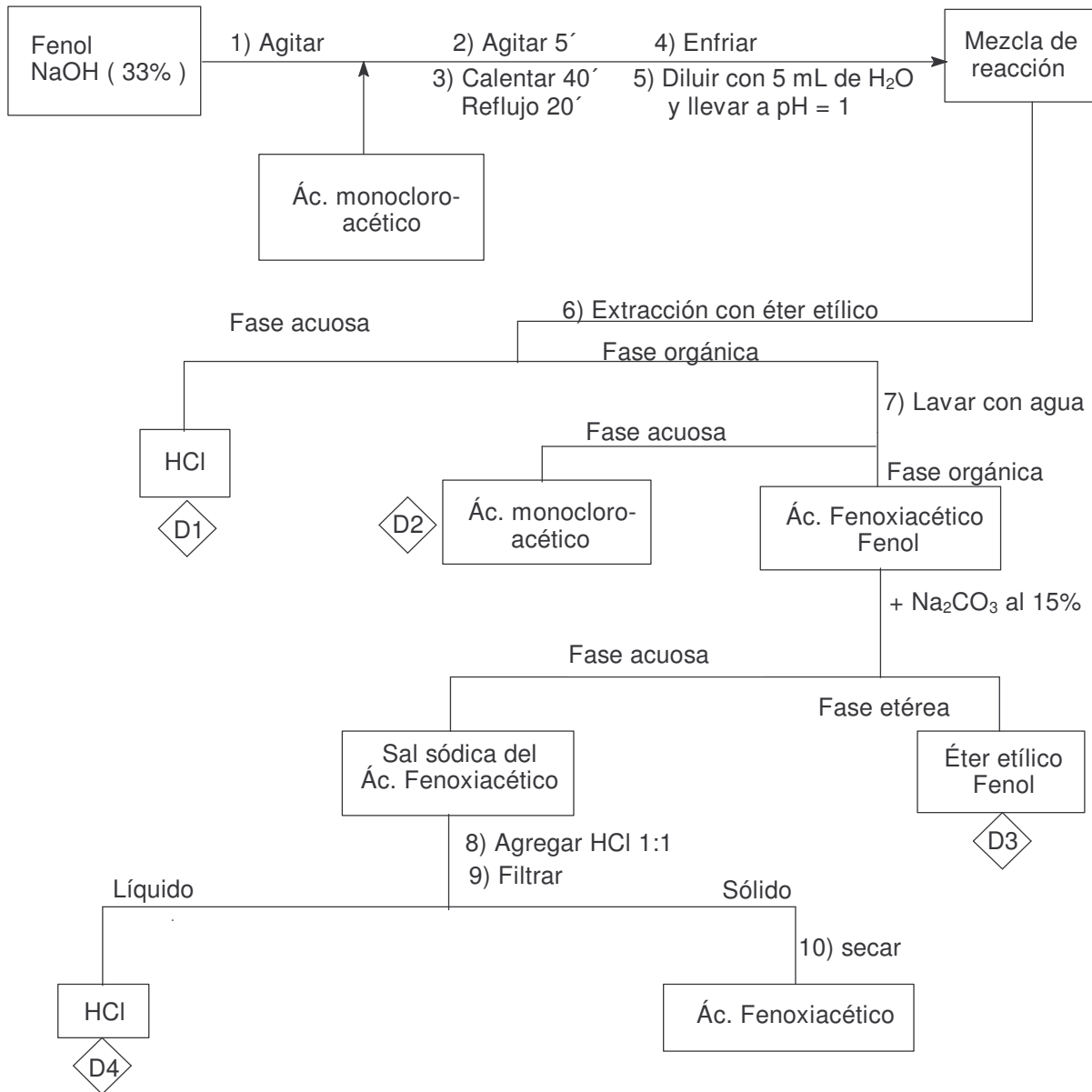
R. J. W. Cremlyn y R. H. Still. *Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry*. Heinmann Educational Books Ltd. Londres 1967.

R. T. Morrison y R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 6ta. Edición. Estados Unidos, 1992.

N. L. Allinger et. al. *Química Orgánica*. Reverté S. A. España, 1975.

John McMurry. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 3ra. Edición. Estados Unidos, 1992.

SÍNTESIS DE WILLIAMSON OBTENCIÓN DE ÁCIDO FENOXIACÉTICO



D1, D2, D4: Neutralizar y desechar por el drenaje con abundante agua
 D3: Recuperar el disolvente por destilación separando los sólidos por filtración. La cola se envía a incineración.