

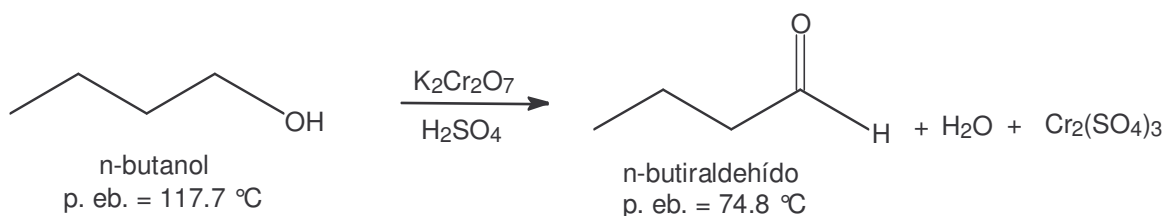
EXPERIMENTO VI.b

OBTENCIÓN DE n-BUTIRALDEHÍDO POR OXIDACIÓN DE n-BUTANOL

OBJETIVO

- Ejemplificar la obtención de aldehídos alifáticos mediante la oxidación de alcoholes.
- Formar un derivado sencillo del aldehído obtenido y caracterizarlo.

REACCIÓN



MATERIAL

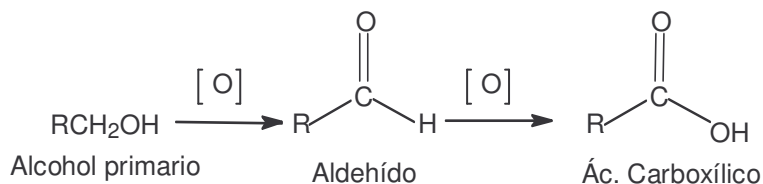
Matraz pera de dos bocas (50mL)	1	Matraz Erlenmeyer 50 mL	1
Refrigerante c/mangueras	1	Kitasato 250 mL c/manguera	1
Columna Vigreux	1	Buchner c/alargadera	1
Embudo de separación c/tapón	1	Mechero	1
Anillo metálico	1	Tela de alambre c/asbesto	1
Embudo de vidrio	1	"T" de destilación	1
Espátula	1	Colector	1
Tubos de ensayo	2	Termopozo	1
Pinzas de tres dedos c/nuez	2	Probeta graduada 25mL	1
Vidrio de reloj	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1
Recipiente para baño	1	Vaso de precipitados 400 mL	1
Matraz Erlenmeyer 125 mL	1	Vaso de precipitados 150 mL	1
Pipeta de 5 mL	1		

SUSTANCIAS

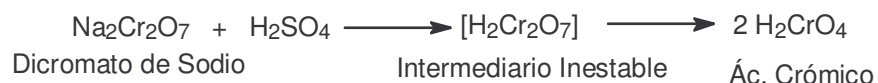
Dicromato de potasio	1.9 g	Ácido sulfúrico conc.	1.3 mL
n-Butanol	1.6 mL	2,4-dinitrofenilhidrazina	0.5 mL

INFORMACIÓN: OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

Los alcoholes primarios pueden ser oxidados a aldehídos y ácidos carboxílicos dependiendo de las condiciones que se utilicen. Los alcoholes secundarios pueden ser oxidados a cetonas únicamente. De entre la gran variedad de agentes oxidantes para compuestos orgánicos que se han descubierto, los más comúnmente usados son derivados de cromo hexavalente (Cr^{VI}) o manganeso heptavalente.

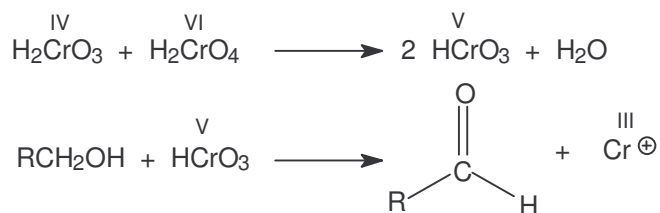


El reactivo que más frecuentemente se utiliza para la oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas es el ácido crómico H_2CrO_4 . El ácido crómico se prepara generalmente *in situ*, adicionando óxido crómico (CrO_3) o dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) al ácido sulfúrico o ácido acético.



El mecanismo mediante el cual ocurre la oxidación se ha estudiado ampliamente y aunque todavía no se conocen los detalles completos se supone que procede a través de la formación de un cromatoéster proveniente del alcohol y el ácido crómico. En esta etapa no ocurre ningún cambio en el estado de oxidación. La formación del producto puede ocurrir por dos mecanismos alternativos: por abstracción de un protón por una base y eliminación de un ion HCrO_3^- (mecanismo 1) o por un mecanismo concertado, en donde uno de los oxígenos del cromo abstrae el protón (mecanismo 2).

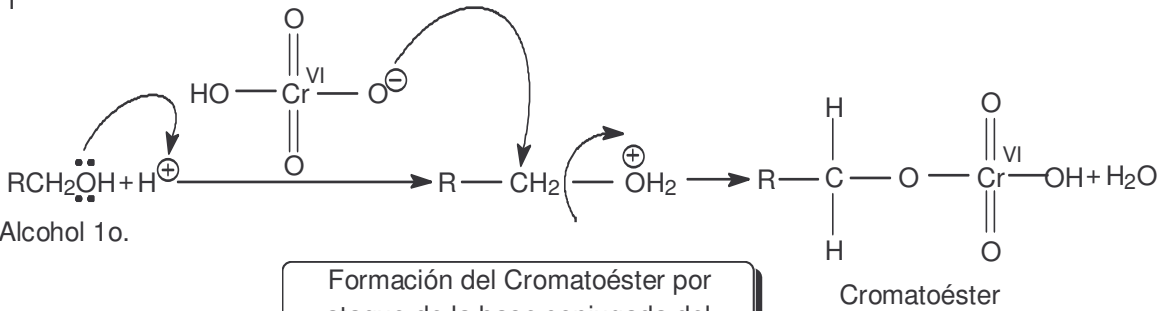
El cromo IV formado mediante el mecanismo anterior reacciona rápidamente con cromo VI para producir dos equivalentes de cromo V, el cual tiene también la capacidad de oxidar alcoholes a cetonas o aldehídos.



Oxidación con Cr^{5+} de un alcohol a un grupo aldehído

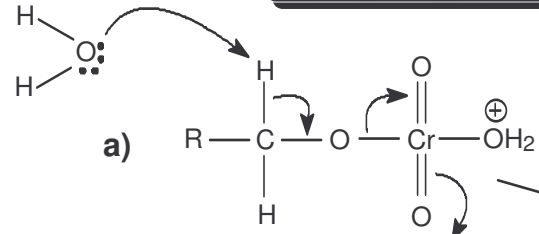
MECANISMO DE REACCIÓN

1°

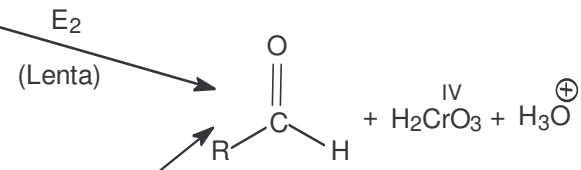


Formación del Cromatoéster por ataque de la base conjugada del ácido crómico al alcohol protonado

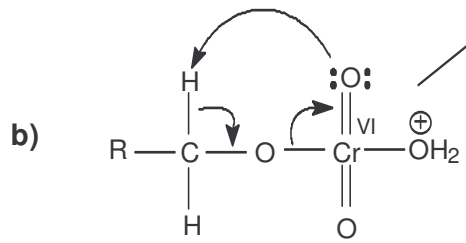
Base



Abstracción de protón por una base



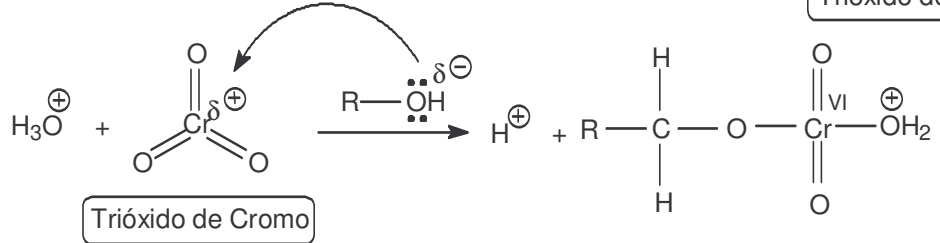
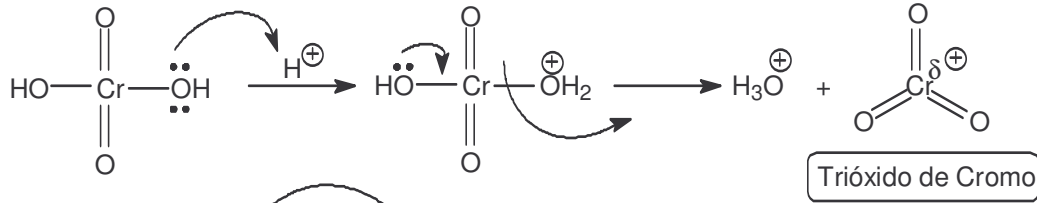
Especie de Cromo Reducida



Mecanismo concertado

El producto se puede formar por dos mecanismos alternativos a o b

2°



Balanceo de ecuaciones orgánicas Redox

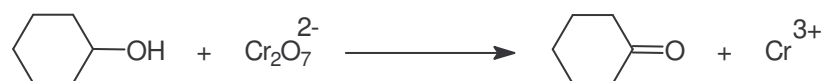
El hecho de que un ion inorgánico sufra una oxidación o una reducción puede ser determinado al analizar el estado de oxidación de los átomos: por ejemplo es fácil ver que la conversión de Fe^{3+} a Fe^{2+} es una reducción en la cual el ion Fe ha ganado un electrón. Cuando un compuesto orgánico es oxidado o reducido, el cambio en el número de electrones no siempre es fácil de ver. Una de las técnicas desarrolladas para balancear este tipo de reacciones es el método de semireacciones, un ejemplo es la oxidación del ciclohexanol para dar ciclohexanona con dicromato de sodio en medio ácido.

Balanceo de ecuaciones de óxido-reducción

Para balancear una ecuación por medias-reacciones, la ecuación de la reacción promedio es dividida en dos ecuaciones separadas: una para la media-reacción de oxidación y otra para la media-reacción de reducción. Estas dos ecuaciones son balanceadas independientemente compensando con moléculas de agua, electrones y iones de Hidrógeno (si la solución es ácida) o iones hidróxidos (si la solución es básica). El último paso en la técnica es la adición de las dos ecuaciones de medias-reacciones para completar la ecuación balanceada.

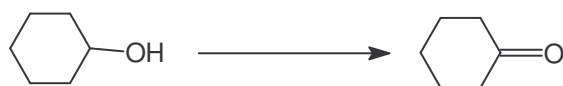
Para ilustrar esta técnica, se da como ejemplo la oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona mediante dicromato de sodio en medio ácido.

Ecuaciones para la reacción promedio (no balanceada)



Esta ecuación no balanceada puede ser dividida en las medias-reacciones de oxidación y reducción.

Media-reacción de oxidación (no balanceada)



Media-reacción de reducción (no balanceada)



Comenzando con la media-reacción de reducción, podemos deducir que un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ produce dos Cr^{3+} . Los 7 átomos de oxígeno del ion dicromato se convierten en 7 H_2O .



Para balancear los átomos de Hidrógeno, se adicionan 14 H^+ al lado izquierdo de la ecuación:



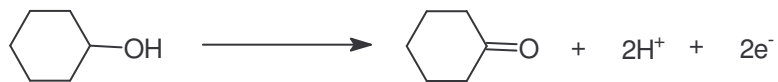
Ahora el número de átomos en la media-reacción están balanceados, pero no así las cargas. Para balancear las cargas, se añaden 6 e^- al lado izquierdo de la ecuación.



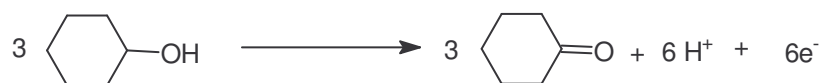
Respecto a la media-reacción de oxidación, se determina por inspección que el alcohol se oxida a cetona al remover 2 H^+ y dos electrones (Si esto no es claro, escriba la estructura completa del ciclohexanol y la ciclohexanona, donde se muestren todos los átomos de carbono e hidrógeno):



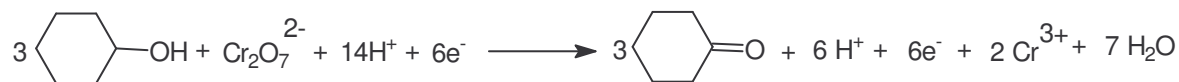
Para balancear las cargas, se añaden $2 e^-$ al lado derecho de la ecuación:



Se combinan las dos medias-reacciones, finalmente tenemos que igualar el número de electrones de cada media-reacción. En este caso para la media-reacción de reducción se ganan $6 e^-$, mientras que en la media-reacción de oxidación 2 electrones se pierden; para igualar este número, se multiplica por 3 la media-reacción de oxidación.



Las dos medias-reacciones se suman:



Cancelando términos se llega a la ecuación balanceada:



PROCEDIMIENTO

En un vaso de precipitados disuelva 1.9 g de dicromato de potasio dihidratado en 10 mL de agua. Añada cuidadosamente y con agitación 1.3 mL de ácido sulfúrico concentrado (la reacción es exotérmica). Si al enfriar la solución precipita el dicromato, caliente suavemente y vacíe al embudo de separación.

Coloque en un matraz pera de dos bocas 1.6 mL de n-butanol y piedras de ebullición. Adapte a una de las bocas el embudo de adición con la mezcla crómica, y por la otra boca un sistema de destilación fraccionada.

Caliente con baño de aire el matraz pera y cuando los vapores del alcohol lleguen a la columna de fraccionamiento agregue gota a gota la mezcla crómica (aprox. en 15 min.) teniendo cuidado de que la temperatura se encuentre en un intervalo de 75-80 °C. Al terminar la adición de la mezcla crómica, continúe calentando. Colecte en un recipiente que esté en baño de hielo la fracción que destila a una temperatura menor de 90 °C. Pase el destilado a un embudo de separación limpio, separe la fase acuosa, seque con sulfato de sodio anhidro la fase orgánica y mida el volumen de n-butiraldehído obtenido para calcular el rendimiento.

Agregue dos gotas del producto a 0.5 mL de reactivo de 2,4-dinitrofenilhidrazina en un tubo de ensayo y agite vigorosamente, deje reposar la mezcla, después de unos minutos, precipita el derivado del aldehído que se puede purificar por cristalización de etanol-agua. Determine el punto de fusión del producto obtenido.

ANTECEDENTES

- Métodos de obtención de aldehídos y cetonas.
- ¿Cómo se obtiene el butiraldehído industrialmente?; ¿Para qué se usa y que importancia económica tiene?
- Mencione diferentes agentes oxidantes con sus ventajas y desventajas.
- ¿Qué tipo de aldehídos se pueden obtener por el método de oxidación directa?
- Reacciones de identificación de aldehídos.
- Balanceo de ecuaciones de óxido reducción

MÉTODO A ESCALA SEMI-MICRO

MATERIAL

Tubo de ensayo	3	Tubo de vidrio en "L"	1
Pipeta de 5 mL	1	Vaso de precipitados 50 mL	1
Buchner c/alargadera	1	Baño maría eléctrico	1
Matraz Kitasato c/manguera	1	Mechero	1
Tapón de corcho p/tubo	1	Espátula	1
Pinzas p/tubo de ensayo	1	Tela de asbesto	1
Pinza de tres dedos	1	Pipeta de 1 mL	1

SUSTANCIAS

Alcohol butílico	0.6 mL	Etanol	10 mL
Dicromato de potasio	0.6 g	Ácido sulfúrico	0.5 mL
Solución de			

2,4-dinitrofenilhidrazina 1 mL

PROCEDIMIENTO

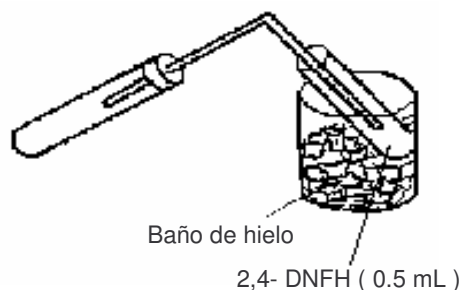
En un tubo de ensayo coloque 0.6 mL de n-butanol y una mezcla de 0.6 g de dicromato de potasio, 2 mL de agua y 0.4 mL de ácido sulfúrico concentrado. Adicione cuerpos porosos y tape con un tapón que tenga adaptado un tubo de desprendimiento en forma de "L".

Caliente suavemente con mechero la mezcla de reacción dejando hervir durante 5 min., colecte el destilado en un tubo de ensayo sumergido en un baño de hielo.

Tome algunas gotas del producto en un tubo de ensayo y adicione unas gotas de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Filtre al vacío el sólido obtenido y determine el punto de fusión.

NOTA: El n-butiraldehído codestila con el agua por lo que se obtendrán dos fases.

- 1) n-Butanol (0.6 mL)
- 2) Dicromato de potasio (0.6 g)
- 3) Ácido sulfúrico (0.4 mL)
- 4) Agua (2 mL)



CUESTIONARIO

1. ¿Qué sucedería si al efectuar la oxidación de n-butiraldehído no se controla la temperatura de destilación?
2. ¿Cómo identifica que compuesto orgánico se ha oxidado?
3. ¿Este método se puede aplicar a todos los alcoholes?
4. Calcule las cantidades estequiométricas para cada uno de los reactivos que intervinieron en la reacción tomando en consideración que parte de 1.6 g de n-butanol. Compare los resultados con los usados en la práctica y diga si son iguales, diferentes, y por que se han puesto en esa relación.
5. ¿Qué destila antes de los 80 °C, y qué destila por arriba de los 90 °C?
6. ¿Cómo se puede identificar el producto obtenido? ¿Ésta forma de identificación se puede aplicar a otros compuestos? ¿Cuales serían esos casos si la respuesta es afirmativa?

7. Si no se controla bien la reacción se forma el ácido carboxílico correspondiente ¿en dónde lo podría encontrar y cómo lo identificaría?
8. Si al destilar el aldehído, destilara parte del alcohol sin reaccionar ¿cómo comprobaría su presencia?
9. Si el Cr(IV) y/o el Cr (III) son tóxicos ¿cómo pueden ser desechados?

BIBLIOGRAFÍA

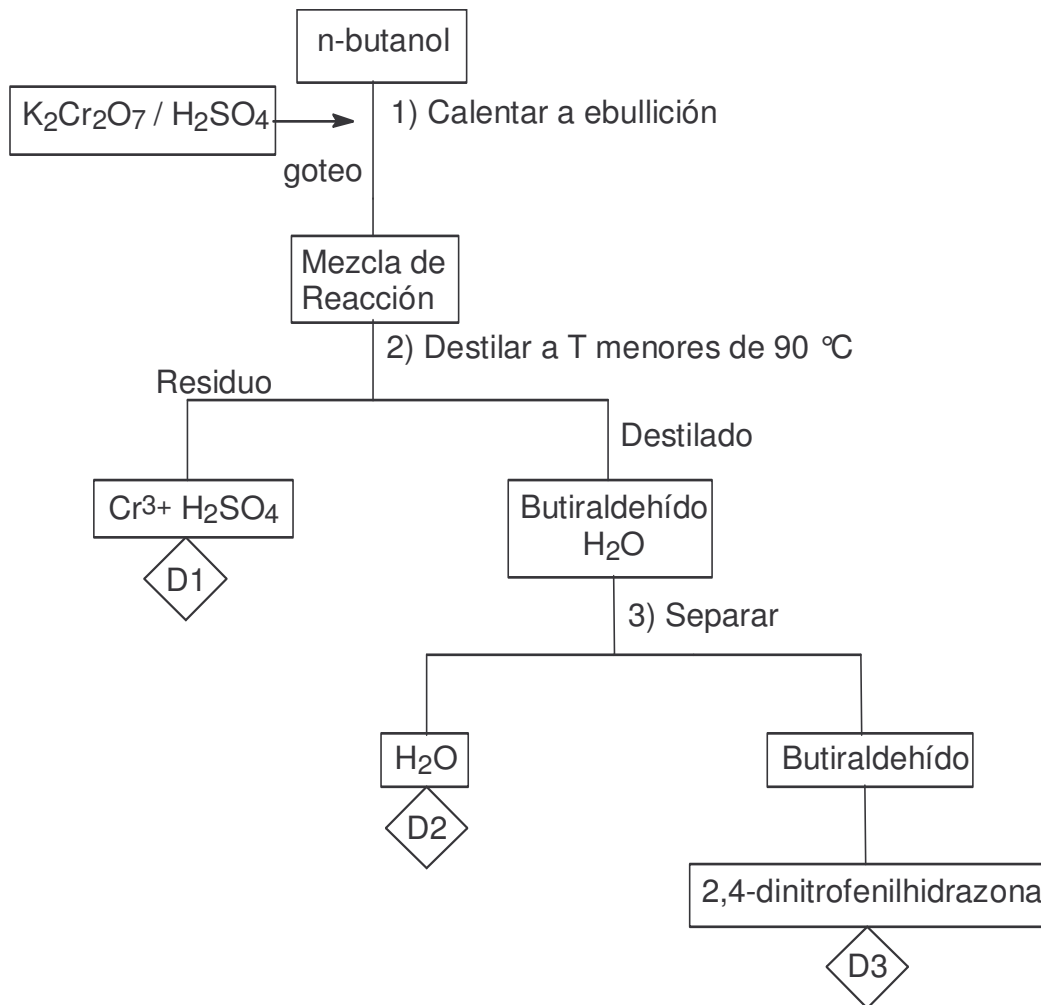
A. I. Vogel. *A Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman, 4ta. Edición. Londres, 1978.

G. Brieger. *Química Orgánica Moderna, Curso Práctico de Laboratorio*. Ediciones del Castillo S. A. España, 1970.

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

A. S. Wingrove y R. L. Caret. *Química Orgánica*. Harla, Primera edición traducción, M. M. A. Chu Pulido; L. Rodríguez Hahn; X. A. Domínguez Sepúlveda; C. Domínguez . 1984 p.p. 496-497

OXIDACIÓN DE n-BUTANOL A n-BUTIRALDEHÍDO



D1: Agregar bisulfito de sodio (s) para pasar todo el Cr (VI) a Cr (III) hacer esto en la campana. Precipitar con legía de sosa. Filtrar el precipitado ($Cr(OH)_3$), repetir la operación hasta no obtener precipitado. La solución debe neutralizarse para ser desechada por el drenaje. El hidróxido de cromo (III) debe mandarse a confinamiento controlado.

D2: Desecharse por el drenaje.

D3: Filtrar, mandar sólidos a incinerar, tratar el líquido con carbón activado hasta la eliminación del color naranja.