

PRÁCTICA

3

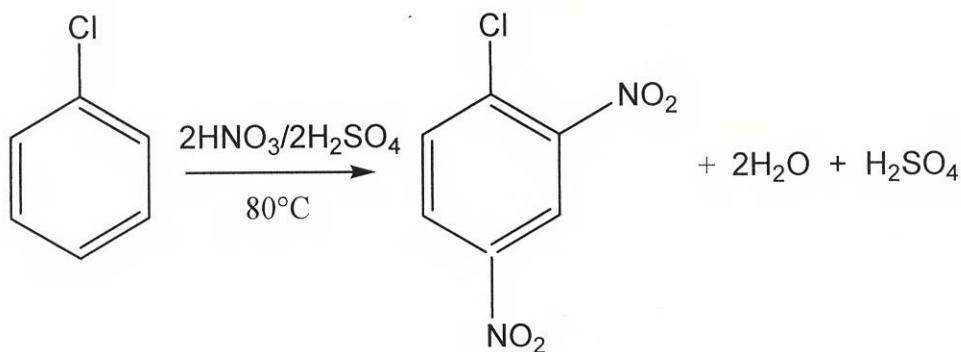
SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA:

NITRACIÓN DE CLOROBENCENO

I. OBJETIVOS

- Conocer una reacción de sustitución electrofílica aromática y aplicar los conceptos de la sustitución al desarrollo experimental de la nitración del benceno.
- Controlar las condiciones experimentales que favorecen la monosustitución y utilizar las propiedades de los grupos orientadores a la posición meta del anillo aromático para sintetizar un derivado de sustituido.

II. REACCIÓN



	Clorobenceno	Ácido nítrico	Ácido sulfúrico	1-cloro-2,4-dinitrobenzoceno
--	--------------	---------------	-----------------	------------------------------

Masa molar (g/mol)	112.56	63.0	98.08	202.5
Volumen (mL)	2.7	15.0	15.0	
Densidad (g/mL)				
Masa (g)				
Cantidad de sustancia (mol)				

III. MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Pinza de tres dedos con nuez	1
Anillo de hierro	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Barra de agitación magnética	1	Portatermómetro	1
Embudo de adición	1	Probeta graduada 25 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de filtración rápida	1	Refrigerante de aire	1
Espátula de acero inoxidable	1	Tapón esmerilado 14/23	1
Manguera para Kitazato	1	Termómetro -10 a 400 °C	1
Matraz bola de dos bocas de 50 mL	1	Trampa de CaCl ₂ (tubo de vidrio, manguera, tapón de hule monohoradado)	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1	Trampa de humedad	1
Matraz Kitazato	1	Vaso de pp de 100 mL	3
Parrilla de calentamiento con agitación	1		

IV. SUSTANCIAS

Ácido nítrico	15 mL	Clorobenceno	2.7 mL
---------------	-------	--------------	--------

concentrado			
Ácido sulfúrico concentrado	15 mL	Cloruro de calcio	10 g
Etanol 96°	20 mL		

V. INFORMACIÓN

Estas reacciones son ejemplos clásicos de sustituciones electrofílicas aromáticas, donde el electrófilo es el ión nitronio, NO_2^+ .

Al controlar las condiciones experimentales y al utilizar las propiedades de los grupos orientadores a las posiciones orto-para del anillo aromático se favorece la disustitución.

VI. PROCEDIMIENTO

Colocar en el matraz bola de dos bocas 15 mL de HNO_3 concentrado y adaptar en la boca lateral el embudo de adición con 15 mL de H_2SO_4 concentrado. Colocar el matraz en un baño de hielo e iniciar la adición del H_2SO_4 , poco a poco y con agitación constante.

Mantener la temperatura de la mezcla sulfonítrica entre 20-30°C. Al término de la adición sustituir el embudo de adición por el portatermómetro con termómetro. Retirar el baño de hielo y adicionar lentamente con agitación vigorosa 2.7 mL de clorobenceno. Cuidar que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga entre 40-50°C (si es necesario enfriar exteriormente con un baño de hielo).

Al finalizar la adición del clorobenceno, continuar la agitación hasta que cese la reacción exotérmica y en ese momento adaptar en la boca vertical del matraz un refrigerante de aire en posición de reflujo en cuyo extremo superior se colocará una trampa con CaCl_2 y un tubo de desprendimiento con una manguera sumergida en agua.

Calentar el matraz de reacción en la parrilla manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 80°C durante 30 minutos con agitación constante.

Al cumplir el tiempo de calentamiento, enfriar la mezcla de reacción y vaciar lentamente el contenido del matraz en un vaso de precipitados que contenga 50 g de hielo. Agitar la mezcla vigorosamente y una vez formado el precipitado, filtrar al vacío. Lavar el producto con 100 mL de agua fría.

Recristalizar de etanol, pesar, calcular el rendimiento y determinar el punto de fusión.

NOTAS

- a) El 2,4-dinitroclorobenceno es un producto muy irritante pues reacciona con los grupos amino de las proteínas de la piel, por lo cual debe evitarse su contacto. En caso de sentir irritación en alguna parte de la piel, lavar con alcohol etílico.
- b) La mezcla de reacción debe ser agitada constantemente para así obtener el compuesto dinitrado. Si no se hace de esta manera, se obtiene el compuesto mononitrado (líquido).
- c) Al vaciar la mezcla de reacción sobre el hielo picado, debe de agitarse vigorosamente tratando de obtener partículas lo más pequeñas posibles.
- d) Al hacer la recristalización del producto, se debe agitar y raspar las paredes del vaso colocado dentro del hielo, para favorecer la constitución de la forma alotrópica alfa (p.f. = 53.4 °C). Las formas alotrópicas beta y gama funden a 43°C y 27°C respectivamente; en caso de no efectuar correctamente la recristalización, son contaminantes del compuesto alfa.
- e) El producto deberá guardarse en un lugar fresco, ya que el calor del ambiente será suficiente para fundirlo.

VII. ANTECEDENTES

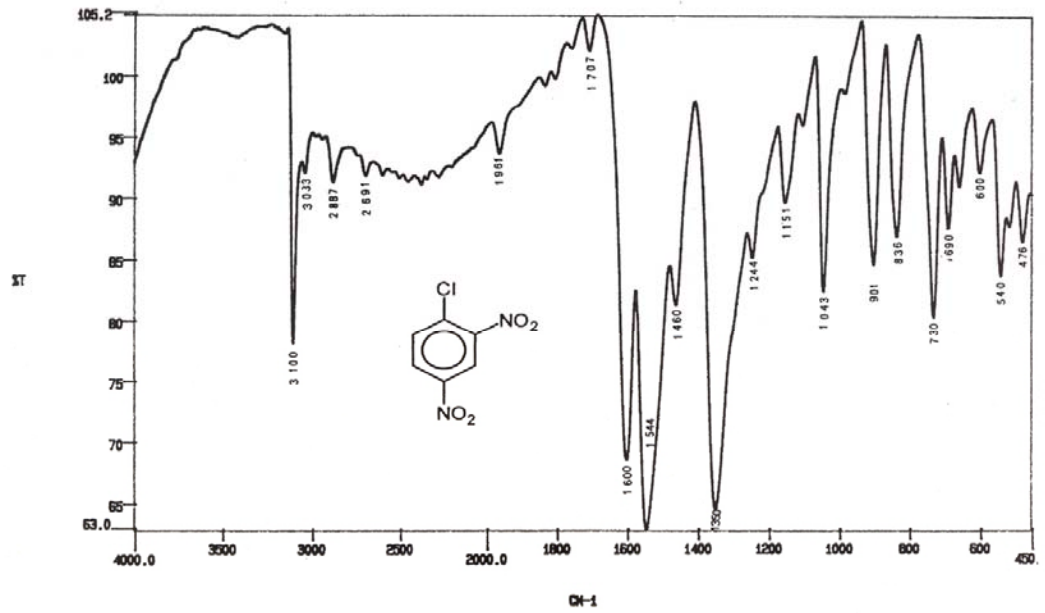
- a) Sustitución electrofílica aromática: nitración.

- b) Efecto de los grupos sustituyente en el anillo en una reacción de sustitución electrofílica aromática.
- c) Reactividad del clorobencen en la sustitución electrofílica aromática.
- d) Mecanismo de reacción.
- e) Condiciones experimentales necesarias para realizar la nitración.
- f) Variación en las condiciones experimentales en una nitración y sus consecuencias.
- g) Ejemplo de agentes nitrantes.
- h) Propiedades físicas, químicas y toxicidad de reactivos y productos.

VIII. CUESTIONARIO

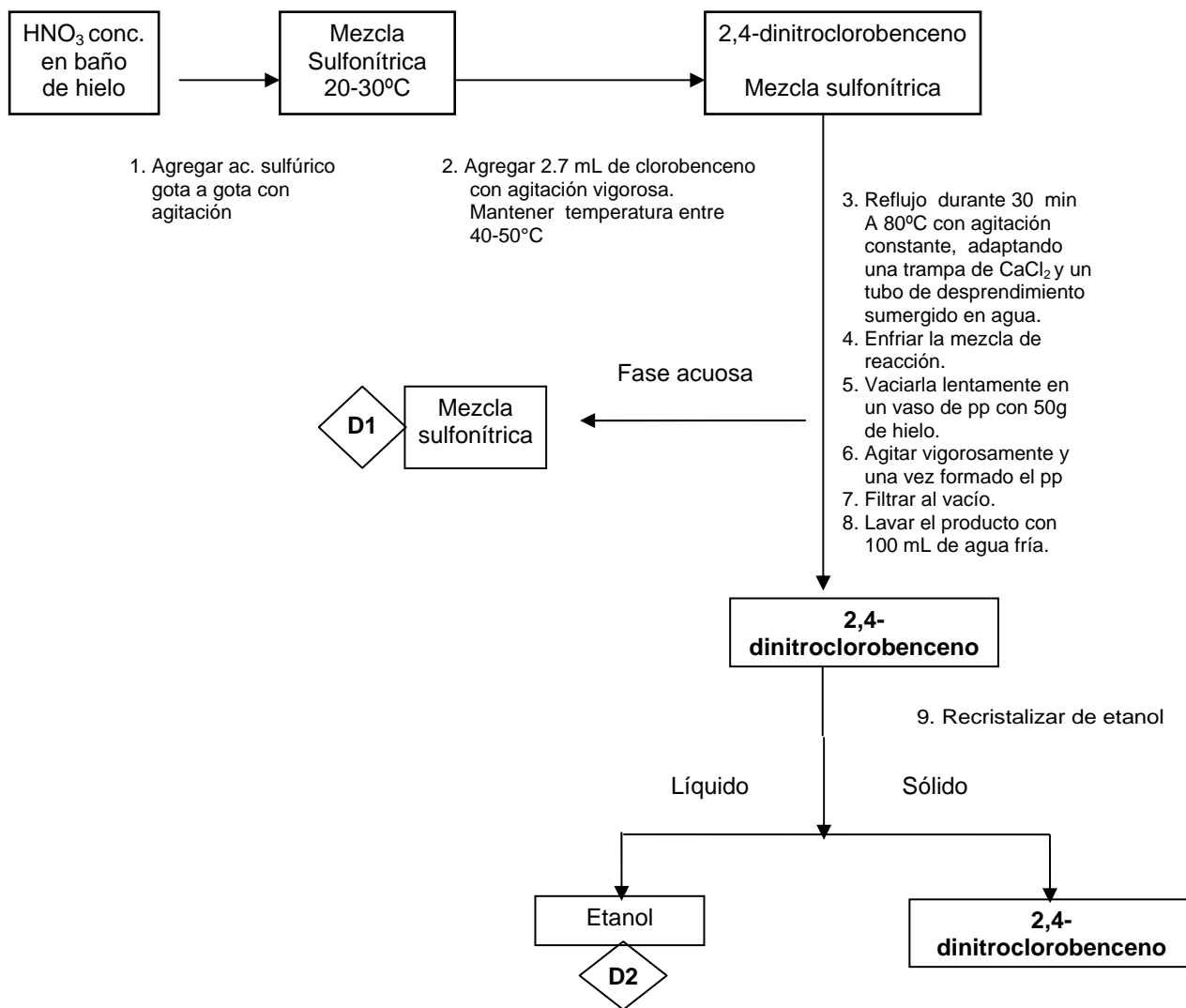
- a) Explique la formación del ion nitronio a partir de la mezcla sulfonítrica.
- b) ¿Por qué es importante controlar la temperatura de la mezcla de reacción?
- c) ¿Por qué se obtiene el producto principal trisustituido?
- d) Explique por qué se efectuó la disustitución en las posiciones 2 y 4.
- e) ¿Cuál será el orden de rapidez de la reacción en la mononitración de benceno, tolueno y clorobenceno?
- f) Asigne las bandas principales a los grupos funcionales presentes en los espectros de IR siguientes.

Espectros de IR.



Espectro de IR del 2,4-Dinitro Clorobenceno

Nitración de clorobenceno



D1: Solución ácida, filtre sólidos y elimine coloración si es el caso, el líquido resultante se puede usar para neutralizar.

D2: Recuperar el disolvente por destilación.

IX. BIBLIOGRAFÍA

1. Becker H., et al., por Hazard, B.J.,
Organicum, Practical Handbook of Organic Chemistry,
Pergamon Press Ltd.,
Nueva York, EU, 1973
2. Morrison, R.T. y Boyd. R.N.,
Química Orgánica,
Fondo Educativo Interamericano,
México, 1976
3. The Merck Index
10a. Ed.,
Rahway Merck,
Nueva Jersey, EU.