

## ALQUENO, ¿ESTÁS AHÍ?

Experiencia de laboratorio realizada por los alumnos de 5to química-IPS:

Aviani Tomas, Basualdo Tomas, Cabezón Eugenia, Casado Luciano, Ceballos Julián, Cicao Iñaki, De la Horra Camila, Díaz Lucas, Ferrero Jaquelina, Garcia Ezequiel, García Cozza David, Ghiglione Mariana, Guebara Tomas, Krivoy Lucía, Lembo Ignacio, Lenarduzzi Natalia, Levi Clara, Lopez Pedro, Mercurio Joaquín, Ramos Dolores, Rosenbaun Sara, Salas Melody, Stähli Virginia y Viola Mateo.

Docentes: Godoy Victoria y Avila Aylén.

Instituto Politécnico. Departamento de química – Laboratorio de Química Orgánica.

Ayacucho 1667 – Rosario, Santa Fe.

aavila@fbioyf.unr.edu.ar

### Introducción:

Dentro de las experiencias de Laboratorio de Química Orgánica, una de las más realizadas es la deshidratación de alcoholes. En nuestra escuela (técnica nivel secundario) habitualmente se utiliza la deshidratación del ciclohexanol para ejemplificar dicha reacción. Este año, por cuestiones ajenas a la institución, nos vimos obligados a reemplazar el alcohol usualmente utilizado, por uno disponible en nuestro laboratorio, el isoamílico (3-metil-1-butanol). En este trabajo proponemos, por un lado, adaptar la técnica original, que deshidrata un alcohol secundario, a la deshidratación de un alcohol primario. Por otro lado se busca lograr identificar el/los producto/s utilizando los recursos dentro del laboratorio.

### Materiales y reactivos:

- Para la síntesis:
  - Equipo de síntesis orgánica: balón, condensador, adaptadores, refrigerante.
  - Placa porosa.
  - Pipeta 10 ml.
  - Probeta 50 ml.
  - Mechero Bunsen.
  - Ácido sulfúrico, 6ml.
  - Alcohol isoamílico, 25 ml.
- Para el reconocimiento:
  - Tubos de ensayos, 3.
  - Gradilla.
  - Pipetas pasteur, 6.
  - Br<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub>.
  - Ciclohexeno (control positivo), 3 ml.
  - Alcohol isoamílico (control negativo), 3ml.

### Desarrollo experimental:

En un balón de 50 ml se adicionaron 25 ml de alcohol isoamílico y 6 ml de ácido sulfúrico, se dejó bajo calentamiento a reflujo. Finalizados los 10 minutos, se acopló el equipo de destilación simple y se procedió a recuperar el producto en tubos Hach

sumergidos en un baño de hielo (Temperatura de ebullición<sub>2-metil-2-buteno</sub>: 35-38°C). Se comprobó la presencia del alqueno mediante un ensayo de reconocimiento que consiste en la adición de Br<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub> y la posterior verificación mediante el uso del índice de refracción (IR) con un refractómetro de Abbe.

## Resultados:

El IR del 2-metil-2-buteno obtenido fue  $1,3918 \pm 0,0005$  a 21,4°C (valor teórico: 1,3850 a 25°C). El ensayo de reconocimiento dio positivo ya que se observó la decoloración característica del Br<sub>2</sub> (rojiza). El rendimiento de la reacción fue del 14 % y el IR observado tuvo un coeficiente de variación (CV) menor al 5% respecto del teórico.

## Observaciones y discusión:

La técnica original proponía la utilización de ácido fosfórico y la destilación directa del alqueno conforme éste se iba formando. Bajo la realización de dicho protocolo, dentro de los productos no se observó la formación del alqueno correspondiente. Esto lo confirmamos ya que no coincidió con el IR teórico y el ensayo de Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> dio negativo. En función de éstos resultados, los estudiantes propusieron diferentes modificaciones al protocolo original:

-Utilizar destilación fraccionada finalizada la destilación simple.

En el protocolo original, se realiza la destilación del producto directamente, sin calentamiento a reflujo. El objetivo es desplazar el equilibrio hacia la formación del producto. Los estudiantes sugirieron la utilización de destilación fraccionada luego de la simple sospechando que el alqueno se encontraba entre los productos en muy bajo porcentaje.

Este cambio no trajo modificaciones entre los productos pues, no se observó decoloración en la reacción de identificación. Debido a que el IR coincidió con el correspondiente al alcohol amílico, verificaron que la reacción no había ocurrido.

-Utilizar calentamiento a reflujo previa destilación.

Esta modificación tuvo como objetivo brindar un entorno más energético para que la reacción tenga lugar. Esta condición se basa en lo observado anteriormente ya que, no hubo reacción bajo las condiciones dadas. Esta modificación permitió obtener el alqueno entre los productos pero con un rendimiento muy bajo (<1%). El tiempo de reflujo utilizado fue de una hora. Este cambio y su resultado, permitió a los estudiantes comprender que la reacción necesitaba condiciones más fuertes.

De acuerdo a lo observado plantearon la hipótesis de que, al tratarse de un alcohol primario, las condiciones deberían ser más energéticas por lo tanto se requeriría un ácido más fuerte que el fosfórico ( $K_{a1}=7.1 \times 10^{-3}$ ).

- Utilizar ácido más fuerte (sulfúrico  $K_{a1}=2.4 \times 10^6$ ).

Inmediatamente después del agregado del ácido se observó un oscurecimiento en el matraz de reacción. Luego se dejó en calentamiento a reflujo por 10 min y se procedió a destilar el producto mediante destilación simple. El destilado fue recibido en un recipiente sumergido en baño de hielo. El IR del producto de ésta reacción tuvo un  $CV < 5\%$  respecto del teórico y dio positivo al ensayo de Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>.

El valor del IR es considerado como criterio de pureza por diferentes autores (entre ellos Allinger), esto inclusive permite diferenciar entre moléculas pertenecientes a series homólogas. Al comparar los IR para los dos productos considerados (3-metil-1-buteno o 2-metil-2-buteno), vemos que este coincide con el correspondiente al 2-metil-2-buteno,

indicando que el producto proviene de una reacción cuyo intermediario es el carbocatión proveniente de la migración de un hidruro con el fin de dar el alqueno más estable (más sustituido).

### **Conclusiones:**

Las modificaciones propuestas por los alumnos basándose en la hipótesis de que la reacción necesitaba condiciones más energéticas para ocurrir, fue correcta ya que la reacción cursó para dar un alqueno.

La propuesta de modificación de la técnica permitió a los estudiantes desarrollar, en forma conjunta, este trabajo y comprender la diferencia respecto de las reactividades de los alcoholes primarios y secundarios, así como también la evaluación del posible mecanismo de dicha reacción.

Actualmente, los estudiantes, se encuentran desarrollando diferentes variaciones, a la técnica y en cuanto al material utilizado, con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción.

### **Bibliografía:**

“Deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno”. Química Orgánica Experimental. Durst y Gokel. Ed. Reverté, S.A. pag 178. (1985)

“Tabla de constantes de ionización de ácidos inorgánicos”. Jenck - Utilidades. Página de internet, última visita 28/09/2016: <https://www.jenck.com/utilidades/constantes-de-ionizacion-de-acidos-inorganicos>

“Química Orgánica”. Allinger. N; Jhonson. C; Lebel. N. Editorial Reverté S.A. (1986).

Fichas de seguridad e índices de refracción: <http://www.sigmaaldrich.com/>