

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS

Daniel J. Pasto / Carl R. Johnson

EDITORIAL REVERTÉ

Determinación de estructuras orgánicas

Daniel J. Pasto

Departamento de Química
Universidad de Notre Dame

Carl R. Johnson

Departamento de Química
Universidad del Estado de Wayne



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Organic Structure Determination

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.

Copyright © by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J.

Versión española por:

Dr. R. Areal Guerra

Profesor Adjunto de Química Orgánica y Química Textil E.T.S.I.I, Terrassa
Universitat Politècnica de Catalunya

y

Dr. J. Tomás Romagosa

Profesor Adjunto de Química Orgánica y Química Textil E.T.S.I.I, Terrassa
Profesor Adjunto de Química en la Escuela T.S.I Telecomunicación, Terrassa
Universitat Politècnica de Catalunya

Edición en español

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Edición en papel:

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1981

ISBN 978-84-291-7469-4

Edición e-book (PDF):

© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 2023

ISBN 978-84-291-9191-2

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 4 19 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Prólogo

El rápido desarrollo de las técnicas físicas durante los últimos quince a veinte años, tanto en instrumentación como en interpretación, ha revolucionado los métodos empleados en la determinación de estructuras. La importancia de este campo de trabajo requiere un amplio conocimiento de las diferentes técnicas disponibles que pueden facilitar la investigación de estructuras.

La intención de los autores es que "La determinación de estructuras orgánicas", debe ser como una introducción en las técnicas de investigación. En realidad es probablemente el primer curso de laboratorio en el cual el estudiante está "en su medio". El estudiante no tiene un camino preestablecido que seguir, el cual lo conduzca por el sendero correcto para la resolución de los problemas. Después de cada experimento el estudiante debe valorar la información que ha obtenido y escoger el camino que ha de seguir para los próximos experimentos.

Atendiendo a la modernización y modificación del material expuesto, hemos utilizado algunos nuevos métodos en la preparación de este texto. Hemos reducido drásticamente los extensos estudios sobre la solubilidad y factores que afectan la acidez y basicidad así como las extensas tablas de test para la determinación de grupos funcionales y tablas de compuestos con sus propiedades físicas y derivados. Creemos que los métodos instrumentales modernos han eliminado la necesidad de usar tan frecuentemente los criterios de solubilidad.

La base química necesaria para discutir los efectos de acidez y basicidad, así como la química envuelta en muchos de los test de clasificación por grupos funcionales, se supone que se adquirió en los cursos de graduación en química orgánica, no siendo necesario discutirlo en este texto, excepto en casos especiales. El disponer de tablas de compuestos y sus derivados que puedan cubrir adecuadamente unos miles de compuestos, hoy en día resultaría ser una tarea prohibitiva, y requeriría otro volumen separado. El estudiante debe di-

VI Prólogo

rigirse a las recopilaciones existentes o bien a la literatura original. (Bibliografía en el cap. 13.)

Se selecciona un formato enteramente nuevo para la presentación de las técnicas químicas empleadas en la determinación de estructuras. Para cada grupo funcional se ha previsto una sección combinando un apartado que compara la utilidad de los métodos espectrales sobre los métodos de detección de grupos funcionales, los test de clasificación química cuidadosamente seleccionados y procedimientos.

Una búsqueda por la literatura original es necesaria para ver si la sustancia propuesta ha sido previamente citada en la literatura. Si el compuesto ha sido previamente citado, se hará primero una comparación de las propiedades del producto descrito y el que se analiza, incluyendo la comparación de las propiedades de los productos químicamente transformados (derivados). Si la sustancia no ha sido previamente citada se prepara una amplia caracterización física y química de ella, así como de los posibles derivados.

En los capítulos siguientes de este libro se trata de las técnicas de aislamiento, purificación, determinación de pureza y elaboración de la estructura. No hay un camino preestablecido para seguir en cada caso particular; el investigador debe valorar los datos obtenidos y entonces decidir por el camino más adecuado. Es a menudo necesaria una considerable experiencia para avanzar en este campo.

Índice analítico

	Prólogo	V
Parte I	MÉTODOS FÍSICOS DE SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	
1	Separación y purificación	5
	1.1 CRISTALIZACIÓN	5
	1.2 DESTILACIÓN	8
	Destilación simple (no fraccionada); Destilación fraccionada; Microdestilación; Destilación por arrastre de vapor	
	1.3 SUBLIMACIÓN	16
	1.4 EXTRACCIÓN	18
	1.5 SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS	24
	Introducción; Cromatografía de adsorción; Cromatografía de capa fina; Cromatografía sobre papel; Cromatografía de gases; Cromatografía por el tamaño molecular (tamices moleculares); Cromatografía de intercambio iónico	
	1.6 SEPARACIÓN DE MEZCLAS	54
	1.7 REFERENCIAS	58
2	Caracterización física	61
	2.1 INTRODUCCIÓN	61
	2.2 PUNTOS DE FUSIÓN	61
	Corrección de los puntos de fusión; Puntos de fusión de mezclas	
	2.3 PUNTOS DE CONGELACIÓN	70
	2.4 PUNTOS DE EBULLICIÓN	71
	2.5 MEDIDAS DE DENSIDAD	72
	2.6 INDICE DE REFRACCIÓN	73
	2.7 PODER ROTATORIO	77

2.8	DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES Método de Rast; Métodos crioscópicos; Medidas de la elevación del punto de ebullición; Método isopiéstico; Método osmométrico	79
2.9	REFERENCIAS	87

Parte II ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

3

	Espectroscopia ultravioleta	91
3.1	INTRODUCCIÓN GENERAL	91
3.2	INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA	93
3.3	PRESENTACIÓN DE LOS DATOS ESPECTRALES DE ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA Y EL VISIBLE	94
3.4	MODOS DE EXCITACIÓN ELECTRÓNICA	95
3.5	CORRELACIONES ESPECTRALES Olefinas; Cetonas no saturadas y otros derivados carbonílicos; Compuestos aromáticos; Cromóforos diversos	102
3.6	EL USO DE COMPUESTOS MODELO	113
3.7	ADITIVIDAD DE LOS CROMÓFOROS	114
3.8	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	114
3.9	LOCALIZACIÓN DE LOS DATOS ESPECTRALES EN LA BIBLIOGRAFÍA	117
3.10	REFERENCIAS	119

4

	Espectroscopia infrarroja	121
4.1	INTRODUCCIÓN	121
4.2	BANDAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS Bandas de absorción carbono-hidrógeno; Bandas de absorción oxígeno-hidrógeno; Bandas de absorción nitrógeno-hidrógeno; Bandas de absorción azufre-hidrógeno; Bandas de absorción carbono-carbono; Bandas de absorción carbono-nitrógeno; Bandas de absorción carbono-oxígeno; Absorción del triple enlace carbono-carbono; Absorción del triple enlace carbono-nitrógeno; Absorción de los grupos funcionales X=Y=Z; Bandas de absorción nitrógeno-oxígeno; Bandas de absorción azufre-oxígeno	125
4.3	EFEECTO DE LOS ISÓTOPOS	147

4.4	INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO REPRESENTATIVO	152
4.5	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Disolventes; Materiales de la celda	158
4.6	ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO CERCANO	164
4.7	ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO LEJANO	166
4.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN	166
4.9	PROBLEMAS ESPECTRALES INFRARROJOS	169
4.10	FUENTES DE INFORMACIÓN DE LOS DATOS ESPECTRALES EN EL INFRARROJO	173
4.11	REFERENCIAS	174

5

	Resonancia magnética nuclear	177
5.1	INTRODUCCIÓN	177
5.2	ORIGEN DEL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO	181
5.3	DETERMINACIÓN DEL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO	183
5.4	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR APLICADA AL HIDRÓGENO Desplazamientos químicos en el hidrógeno enlazado a átomos distintos del carbono	187
5.5	DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE OTROS NÚCLEOS	199
5.6	INTERACCIONES NUCLEARES DE SPIN-SPIN	199
5.7	ACOPLAMIENTO VIRTUAL	211
5.8	ACOPLAMIENTO DE SPIN-SPIN ENTRE COMBINACIONES NUCLEARES	211
5.9	ACOPLAMIENTO DE SPIN-SPIN ENTRE NÚCLEOS QUÍMICAMENTE IDÉNTICOS	214
5.10	DESACOPLAMIENTO DEL SPIN	215
5.11	EFFECTOS EN LAS VARIACIONES EN EL ENTORNO QUÍMICO DEL NÚCLEO	218
5.12	DESIGNACIÓN DE LOS SISTEMAS DE SPIN	225
5.13	INTERPRETACIÓN DE SISTEMAS DE SPIN SENCILLOS Sistemas con dos estados de spin; Sistemas de tres spines	227
5.14	APLICACIONES CUANTITATIVAS DE LA RMN	233
5.15	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	234
5.16	PROBLEMAS ESPECTRALES EN RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	235

5.17	LITERATURA SOBRE RMN	240
5.18	REFERENCIAS	241

6

Resonancia de spin electrónico	243	
6.1	INTRODUCCIÓN	243
6.2	LOS VALORES g	245
6.3	INTERACCIONES HIPERFINAS	245
6.4	EJEMPLOS DE ESPECTROS DE RSE	250
6.5	APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE RSE EN QUÍMICA ORGÁNICA	252
6.6	REFERENCIAS	253

7

Determinación de la estereoquímica absoluta	255	
7.1	INTRODUCCIÓN	255
7.2	DISPERSIÓN ÓPTICA ROTATORIA	256
7.3	REGLA DEL OCTANTE	261
7.4	CORRELACIONES DE DATOS DOR EN OTROS SIS- TEMAS	266
7.5	REGLAS DE BREWSTER	267
7.6	REFERENCIAS	271

8

Espectrometría de masas	273	
8.1	INTRODUCCIÓN	273
8.2	INSTRUMENTACIÓN	274
	Instrumentos de focalización magnética; Otros ins- trumentos	
8.3	MANEJO DE LAS MUESTRAS	279
8.4	PRODUCCIÓN Y REACCIONES DE LOS IONES GASEOSOS	281
	Determinación de fórmulas y pesos moleculares; Fragmentación; Reagrupamientos; Picos de iones metaestables	
8.5	MARCAJE ISOTÓPICO	294
8.6	MANEJO Y EXPOSICIÓN DE DATOS	295
8.7	ESPECTROS DE MASAS DE ALGUNOS COMPUES- TOS REPRESENTATIVOS	298
	Hidrocarburos; Halógenos; Alcoholes y fenoles; Éteres y acetales; Aldehídos; Cetonas; Ácidos; Ésteres y lactonas; Aminas; Amidas; Nitrilos; Compuestos nitrados; Compuestos de azufre	
8.8	PROBLEMAS DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS	324

8.9	REFERENCIAS GENERALES SOBRE ESPECTROMETRÍA DE MASAS	328
-----	---	-----

Parte III IDENTIFICACION DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS

9	Identificación de un compuesto desconocido	333
9.1	ANOTACIONES E INFORMES	334
9.2	ETAPAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE UNA MUESTRA DESCONOCIDA	335
9.3	SELECCIÓN DE LOS DERIVADOS	339
9.4	MEDIDAS DE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO Protección de los ojos; Fuego; Manejo de los productos químicos	340
9.5	PRIMERAS AYUDAS Tratamiento de las lesiones en los ojos, producidas por productos químicos; Quemaduras producidas por fuego y por productos químicos; Cortes y heridas	342
10	Clasificación por la solubilidad y las propiedades ácido-base	345
10.1	DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD Solubilidad en agua; Solubilidad en ácido clorhídrico al 5 %; Solubilidad en hidróxido sódico al 5 %; Solubilidad en bicarbonato sódico al 5 %; Otras pruebas de adicionales de clasificación por la solubilidad	345
10.2	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE IONIZACIÓN Método tirimétrico; Métodos espectrofotométricos	349
10.3	DETERMINACIÓN DE LOS EQUIVALENTES DE NEUTRALIZACIÓN Y SAPONIFICACIÓN	352
11	Análisis elemental cualitativo y cuantitativo	355
11.1	ANÁLISIS ELEMENTAL CUALITATIVO Fusión con sodio; Determinación de haluros; Determinación del nitrógeno; Determinación del azufre; Determinación de otros elementos metálicos y no metálicos; Descomposición oxidante	355
11.2	ANÁLISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO Interpretación de los datos de la fórmula empírica; Análisis del deuterio; Análisis cuantitativo de	362

grupos funcionales; Determinación de hidrógeno activo

12

	Clasificación y caracterización de grupos funcionales	369
12.1	HIDROCARBUROS	369
	Alcanos y cicloalcanos; Alquenos; Alquinos y alenos; Hidrocarburos aromáticos	
12.2	HALUROS	388
	Haluros de alquilo; Fluoruros de alquilo y fluorocarbonos; Haluros de vinilo; Haluros de arilo	
12.3	ALCOHOLES Y FENOLES	401
	Alcoholes; Alcoholes polihidroxílicos; Fenoles	
12.4	ÉTERES	419
12.5	EPÓXIDOS	424
12.6	ACETALES Y CETALES	427
12.7	ALDEHIDOS Y CETONAS	428
	Distinción entre aldehídos y cetonas; Aldehídos; Cetonas; Derivados generales de aldehídos y cetonas; Métodos especiales para separación y purificación de aldehídos y cetonas	
12.8	QUINONAS	444
12.9	CARBOHIDRATOS	446
12.10	ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	450
	Sales de ácidos carboxílicos	
12.11	ANHÍDRIDOS DE ÁCIDO Y HALUROS DE ÁCIDO	457
12.12	PERÓXIDOS	460
12.13	ÉSTERES	462
	Derivados de la función acilo; Derivados del alcohol desplazado	
12.14	AMINAS	468
	Derivados de aminas primarias y secundarias; Derivados de aminas terciarias; Sales de aminas; α -Aminoácidos	
12.15	AMIDAS Y COMPUESTOS AFINES	487
12.16	NITRILOS	490
12.17	NITROCOMPUESTOS	495
12.18	DIVERSOS COMPUESTOS NITROGENADOS	498
	Isocianatos y carbodiimidas; Compuestos azo, azoxi e hidrazo; Hidrazinas; Oximas, hidrazonas y semicarbazonas; Azidas; Isonitrilos; Nitraminas; Compuestos C-nitrosados; N-nitroso compuestos; Nitritos y nitratos; Óxidos de aminas; Nitronas	

12.19	COMPUESTOS DE AZUFRE	506
	Tioles (mercaptanos); Sulfuros y disulfuros; Sulfóxidos; Sulfonas; Ácido sulfénico y derivados; Ácidos sulfínicos y derivados; Ácidos sulfónicos; RSO_3H ; Ácidos aril o alcohilsulfónicos; Cloruros de sulfonilo; RSO_2Cl ; Sulfonatos de alquilo; $\text{RSO}_2\text{R}'$; Sulfonamidas; RSO_2NH_2 ; Miscelánea de compuestos orgánicos de azufre	

13

	Recopilación bibliográfica	523
13.1	REVISTAS DE RESÚMENES	525
	Chemical Abstracts; Chemisches Zentralblatt; Miscelánea de revistas de resúmenes	
13.2	SERVICIOS DE COBERTURA DE LA LITERATURA CORRIENTE	527
13.3	RECOPILACIONES DE DATOS QUÍMICOS Y FÍSICOS	528
	Beilstein; El Lexikon de Richter; Registro de la literatura de Stelzner; Recopilaciones de Mulliken y Huntress; Tablas de puntos de fusión para compuestos orgánicos; Enciclopedia Elsevier de compuestos orgánicos; Diccionarios de compuestos orgánicos; Índice de Merck; Otras fuentes de propiedades físicas de compuestos; Recopilaciones espectrales	
13.4	TEXTOS DE REFERENCIA EN EL USO DE LA LITERATURA	532

14

	Problemas estructurales	533
14.1	INTRODUCCIÓN	533
14.2	PROBLEMAS	538

Apéndices

I	Nomógrafo de presión de vapor en función de la temperatura	557
II	Tabla de conversión de número de ondas en longitud de onda	560

Índice alfabético

565

Determinación de estructuras orgánicas

Parte I

Métodos físicos de separación, purificación y caracterización

En la introducción de este texto se delimitan en términos muy generales los procedimientos más usuales seguidos en la determinación de una estructura orgánica desconocida. En el capítulo 1 describiremos las diferentes técnicas que se pueden aplicar en la separación, purificación y caracterización de una sustancia desconocida.

El procedimiento a seguir depende mucho del estado físico y las propiedades químicas generales de la sustancia. Independientemente del estado físico de la muestra, el investigador debe en primer lugar registrar el espectro en el infrarrojo de una parte homogénea de la muestra; hay dos razones para ello: durante la separación y purificación se pueden perder componentes a causa de su alta volatilidad o su alta solubilidad en fases acuosas dando muy poco rendimiento, si se han aplicado técnicas de extracción; o bien adsorciones irreversibles si se han empleado técnicas de cromatografía. Todos los picos presentes en el espectro de la muestra original deben aparecer en el espectro de los compuestos aislados. En segundo lugar pueden aparecer picos nuevos adicionales en el espectro del compuesto aislado no presentes en el espectro

de la muestra original. Resulta pues ciertamente evidente que el experimentador que no aplica un cierto grado de precauciones puede incurrir en numerosos errores.

Otro proceso que puede llevarse a cabo con la sustancia desconocida es su análisis por medio de técnicas cromatográficas, bien de capa fina, o de cromatografía de gases. Esta forma de análisis indicará el número de los componentes individuales presentes, así como las cantidades relativas existentes de estos componentes. Sin embargo hay que tener mucho cuidado en la interpretación de los resultados. Muchos compuestos no son separables por estas técnicas, o si se usa cromatografía de gas-líquido no pueden eluirse de la columna, o bien se produce una descomposición produciendo uno o más productos nuevos en el cromatograma. Será necesario hacer una comparación del cromatograma de cada componente aislado de la muestra, con el cromatograma de la muestra original.

Las muestras sólidas deben ser analizadas para determinar su homogeneidad. Dos o más colores o formas cristalinas distintas, indican la probable presencia de más de un compuesto. En ciertas ocasiones puede ser conveniente separar con una lupa algunos cristales hasta reunir la cantidad suficiente (aproximadamente 5 mg) para determinar un punto de fusión y un espectro infrarrojo. Si se encuentra una mezcla de sólidos, una pequeña porción del material, debe someterse a un proceso de extracción o una separación cromatográfica buscando el separar la mezcla en sus fracciones. Cuando se logra una separación adecuada en la pequeña porción de material, el restante debe separarse con el mismo proceso de separación. No debe nunca someterse la totalidad de la muestra a un proceso de separación en el cual no se tenga la suficiente seguridad. En ciertas ocasiones una cristalización fraccionada puede conducir a la separación de los componentes, sin embargo tales procedimientos resultan frecuentemente caros si se tiene en cuenta las cantidades de material perdidas en las aguas madres.

Las muestras heterogéneas que contienen una fase sólida y una fase líquida, pueden separarse parcialmente por filtración. Sin embargo debe recordarse que la fase líquida contendrá considerables cantidades de la fase sólida y viceversa. Se deberán aplicar los procesos de extracción y cromatografía a las fases líquida y sólida, siendo normalmente aconsejable el someter la muestra sin filtrar al proceso de separación.

Las muestras líquidas pueden someterse a una cuidadosa destilación fraccionada, debiendo tomar ciertas precauciones. Sólo una pequeña parte de la muestra debe someterse a la destilación, porque algunos compuestos pueden resultar térmicamente inestables, y ciertas mezclas de compuestos pueden conducir entre ellos a interacciones químicas a elevadas temperaturas, produciendo la descomposición o la formación de compuestos distintos. La temperatura no debe sobrepasar los 150° (todas las temperaturas indicadas en este

texto lo son en grados centígrados), salvo en los casos en los que las pruebas parciales, con porciones muy pequeñas de la muestra, hayan señalado una buena estabilidad. La destilación puede continuarse a temperaturas más bajas a presión reducida. Si la destilación fraccionada no produce los resultados apetecidos deben entonces emplearse las técnicas de extracción o cromatografía.

Estudios más amplios referentes a la separación de mezclas se encuentran en capítulos posteriores (véanse secciones 1.5 y 1.6 sobre cromatografía y separación de mezclas).

Cuando el químico aísla un compuesto, se encuentra entonces con el problema de determinar su pureza. Siendo indispensable que el compuesto tenga un alto grado de pureza antes de que el químico proceda a su caracterización física y química. La presencia de impurezas, incluso en las menores cantidades, puede falsear los datos (análisis elemental y funcional) conduciendo generalmente a una conclusión falsa en la interpretación conjunta de los datos.

El punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad o el índice de refracción no son generalmente un buen criterio sobre la pureza de la muestra; particularmente en los tres últimos, cuando están presentes cantidades relativamente pequeñas de impurezas. El método más corriente y sensible de análisis tanto de sólidos como de líquidos, incluye el uso de las técnicas cromatográficas lo mismo gas-líquido que capa fina. Se recomienda efectuar estos análisis antes de proceder a la caracterización física y química del compuesto aislado. Cuando la pureza de un compuesto ha sido comprobada se puede entonces proceder al análisis elemental y espectral y al análisis de los grupos funcionales.

Separación y purificación

1.1 CRISTALIZACIÓN

Cristalización es la formación de cristales a partir de una disolución de un producto, o del producto fundido. Durante el proceso de formación de un cristal las moléculas tienden a fijarse sobre un cristal preexistente compuesto por el mismo tipo de moléculas, porque encajan mejor en el enrejado cristalino formado por moléculas de la misma estructura, que en aquellos formados por otro tipo de moléculas. Si el proceso de cristalización se conduce en condiciones de casi equilibrio, la tendencia de las moléculas a depositarse en las superficies compuestas por moléculas semejantes produce un notable incremento en la pureza del material cristalino obtenido. Por todo ello el proceso de recristalización es uno de los métodos más importantes de los que el químico dispone para la purificación de sólidos. Algunos procedimientos adicionales pueden incorporarse al de recristalización para eliminar impurezas. Éstos incluyen la filtración para eliminar los sólidos no disueltos, y la adsorción para eliminar las impurezas altamente polares.

La recristalización depende de la diferencia de solubilidad de la sustancia entre el disolvente frío y el mismo caliente. Es conveniente, que dicha solubilidad, sea alta en el disolvente caliente y baja en el disolvente frío, para facilitar la recuperación del material inicial. El escoger un disolvente adecuado es el punto crítico y requiere ensayos preliminares con pequeñas cantidades del material en una amplia variedad de disolventes o pares de disolventes (combinación de dos disolventes). El procedimiento general sólo lo relataremos brevemente.

1.1.1a Procedimiento

El disolvente o par de disolventes que se va a usar en la recristalización de una sustancia se escoge de la siguiente manera. Unos pocos miligramos de la sustancia se sitúan en un pequeño tubo de ensayo y se le añaden unas gotas de disolvente. En general se suele usar un disolvente poco polar en primer lugar, por ejemplo, hexano o éter de petróleo, progresando hacia disolventes de mayor polaridad, por ejemplo alcohol, agua y ácido acético. Los disolventes usados en las recristalizaciones deben tener un punto de ebullición relativamente bajo para poder eliminar fácilmente por evaporación los restos de disolventes adheridos al cristal. Una vez la muestra completamente disuelta, se enfría la disolución para ver cuando los cristales empiezan a formarse; si no aparecen cristales, el material es demasiado soluble en este disolvente y no debe usarse para la recristalización. Deben de probarse otros disolventes, hasta encontrar uno en el cual la muestra no se disuelve completamente a temperatura ambiente, pero sí al calentar. Si los cristales reaparecen al enfriar, el disolvente es adecuado. Si con un solo disolvente no se llegan a obtener los resultados adecuados, se emplean entonces mezclas de dos disolventes, uno de los cuales sea buen disolvente para la muestra y el otro la disuelve muy poco. La proporción correcta de los dos disolventes se determina por tanteo. Cuando se encuentre el disolvente adecuado se procede a recristalizar el resto de la muestra.

El material a recristalizar se coloca en un recipiente apropiado, un matraz Erlenmeyer o un tubo de centrifugado (dependiendo de la cantidad de material que se ha de cristalizar). El disolvente se añade lentamente manteniendo un suave reflujo del disolvente en el recipiente hasta que no quede muestra sin disolver. Ocasionalmente pueden estar presentes materiales altamente insolubles en la muestra, los cuales a pesar de la cantidad de disolvente añadida no se disuelven. Al mismo tiempo es conveniente añadir pequeñas cantidades de un adsorbente, generalmente carbón activo, para adsorber los productos altamente polares que estén presentes en la muestra; la adición del carbón activo debe llevarse a cabo con mucho cuidado. En las disoluciones saturadas que están sobrecalentadas, la adición de granos de carbono activo, puede producir una ebullición violenta con una probable pérdida de material. Después de la adición del adsorbente, la mezcla se hierve alrededor de 30 segundos con una agitación rápida para evitar ebulliciones bruscas, y después se dejan decantar los productos sólidos en el fondo del recipiente. Si se aprecia algún cambio en la apariencia del líquido restante, se debe añadir una cantidad adicional de adsorbente. El proceso se repite hasta que no se nota ningún cambio en la apariencia de la disolución. (Deben tomarse precauciones cuando se trabaja con compuestos altamente coloreados o polares para evitar tener un gran exceso del adsorbente; el uso de un gran exceso de adsorbente puede causar una pérdida considerable de material.) La solución caliente y saturada se filtra entonces a través de un filtro caliente saturado del disolvente el cual se mantiene caliente por un flujo del mismo disolvente con el objeto de prevenir la formación prematura de cristales (véase Fig. 1.1). El papel de filtro se lava con una pequeña cantidad de disolvente caliente. El volumen del disolvente en el matraz de recolección se reduce luego por ebullición hasta obtener de nuevo una solución saturada. En ciertas ocasiones es necesario el uso de un complemento al papel de filtro, por ejemplo Celite, para acabar de retener las pequeñas partículas de carbón. Las técnicas de filtración por succión, usando un embudo Buchner y un matraz de succión, son las que se emplean generalmente cuando hay que forzar la filtración.

El punto crítico de la recristalización es la velocidad de crecimiento del

crystal a partir de la solución saturada. Si es demasiado rápida no se alcanzan las condiciones de equilibrio, y si es muy lenta se forman cristales muy grandes incluyendo generalmente una cantidad apreciable de disolvente. La solución caliente y saturada debe enfriarse a una velocidad intermedia a los dos extremos; esto se consigue generalmente dejando enfriar la disolución en la mesa de trabajo siguiendo un enfriamiento en un baño de hielo. En ciertas ocasiones y tratándose de disolventes de bajo punto de ebullición tales como el éter o el pentano puede ser conveniente enfriar la muestra en un baño de hielo seco-acetona para inducir la formación de cristales. En tales casos el matraz de recolección debe enfriarse antes de la filtración pasando una porción de disolvente frío a través del filtro.

Algunos materiales tienden a formar aceites en vez de cristales; esto suele ocurrir normalmente cuando el punto de fusión del material o de la fase líquida formada es inferior a la temperatura a la cual se tiene la disolución saturada. Se pueden añadir cantidades adicionales de disolvente para mantener transparente la disolución, hasta que los cristales empiezan a formarse; si los cristales se resisten a formarse, se rasca el lado del recipiente con una varilla de vidrio o bien se añade un cebo de cristales, que generalmente induce a la cristalización.

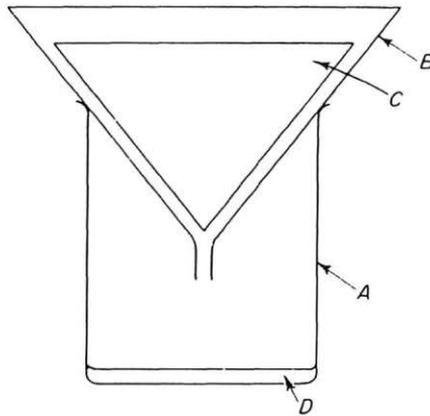


Fig. 1.1. Dispositivo para filtrar una disolución caliente durante un proceso de recristalización: (A) vaso, (B) embudo de vidrio, (C) papel de filtro, (D) disolvente para el reflujo. El dispositivo se calienta en un baño de agua, o en una placa caliente. (Nunca encima de una llama libre.)

Los cristales pueden recogerse por filtración ayudada con succión y lavarlos con pequeñas porciones del disolvente frío con el fin de eliminar los restos de aguas madres adheridas. Cuando se usa papel de filtro para recoger la muestra debe tenerse cuidado al separarse la muestra del papel en no desmenuzar algunas fibras de éste, que contaminarían la muestra, interfiriendo en los posteriores análisis elementales o espectrales.

La recristalización de miligramos de muestra se efectúa mejor en tubos de ensayo pequeños o en tubos de centrifugado. Los tubos de centrifugado son los más adecuados, pues en ellos la masa cristalina puede situarse en el fondo del tubo

y las aguas madres eliminarse con una pipeta capilar (véase Fig. 1.2). La masa cristalina se debe lavar luego con algunas pequeñas cantidades de disolvente frío, y separarla del tubo para su secado.

La recrystalización de compuestos altamente insolubles se consigue usando un extractor Soxhlet (véase sección 1.4 sobre extracción), en el cual el material se sitúa en el cuerpo de extracción y el material purificado se recupera en el matraz que contiene el disolvente destilado.

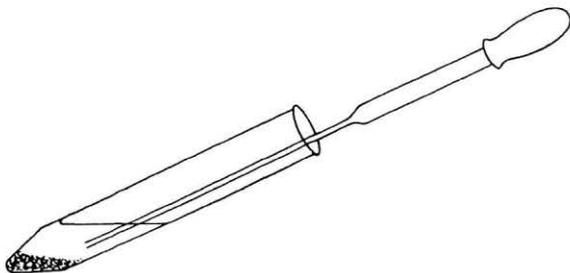


Fig. 1.2. Eliminación del disolvente procedente de una recrystalización, en el tubo de centrifugado, con la ayuda de un cuentagotas.

El material cristalino obtenido según el procedimiento antes descrito se seca completamente para eliminar el disolvente adherido. Algunos compuestos pueden secarse dejando la muestra al aire libre (deben tomarse precauciones para proteger la muestra de contaminación). Los compuestos higroscópicos o los compuestos recrystalizados procedentes de disolventes de alto punto de ebullición, deben secarse en un aparato de vacío (por ejemplo, un desecador de vacío). El proceso de recrystalización debe repetirse hasta que se obtiene un punto de fusión constante, o bien con muy ligeras variaciones (véase la sec. 2.2 sobre puntos de fusión, para los detalles referentes a su determinación).

1.2 DESTILACIÓN

La *destilación* puede definirse como la evaporación parcial de un líquido con la transferencia de estos vapores y su posterior condensación en una parte distinta del aparato de destilación. La destilación es uno de los métodos más usados en la separación y purificación de líquidos. El éxito obtenido en el uso de las técnicas de destilación depende de varios factores. Entre éstos se incluye la diferencia de presión de vapor (referido a la diferencia en el punto de ebullición) de los componentes presentes, de la cantidad de muestra, del

aparato de destilación (del tipo de aparato empleado), de la posible destilación simultánea de dos componentes, o la formación de azeótropos, y del cuidado que tenga el experimentador. Puesto que el proceso de destilación se basa en el hecho de que el vapor procedente de una mezcla líquida es más rico en el componente más volátil, estando la composición controlada por las leyes de Raoult y Dalton, una destilación simple no conducirá nunca a la separación completa de las dos sustancias volátiles. El uso de columnas de fraccionamiento eficaces produce resultados mucho mejores cuando se dispone de suficiente cantidad de muestra. Cuando la cantidad de muestra es demasiado pequeña para efectuar una destilación adecuada, se recomienda el uso de las técnicas cromatográficas, particularmente las preparativas de gas-líquido. Varios tipos de técnicas de destilación se describen en las secciones siguientes.

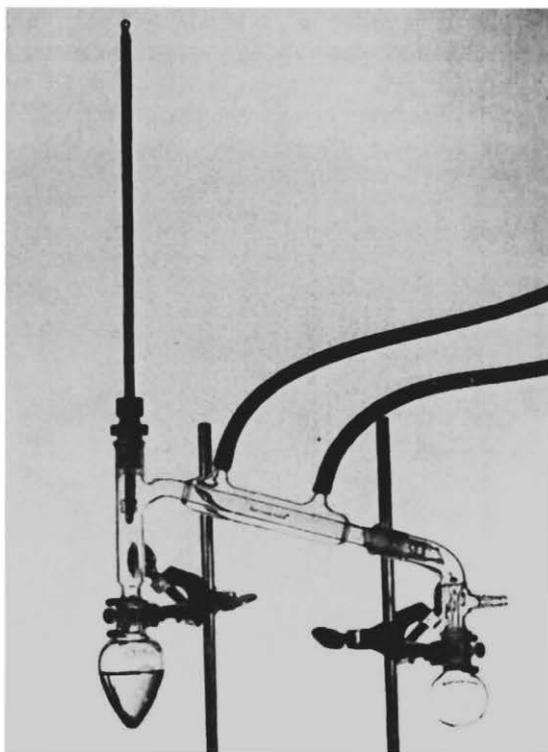


Fig. 1.3. Aparato de destilación simple empleando juntas esmeriladas de 14/20. (Reproducido por cortesía de Kontes Glass Company, Vineland, N. J.; fotografiado por Bruce Harlan, Notre Dame, Ind.)

1.2.1 Destilación simple (no fraccionada)

Si se sabe que una muestra contiene principalmente un solo componente volátil, puede usarse una destilación simple para obtener una purificación suficiente del compuesto. Un aparato adecuado para tal destilación se ilustra en la figura 1.3, emplea juntas esmeriladas normalizadas de tipo 14/20 (el correcto manejo de las juntas esmeriladas se describirá en la sección 1.3.1a). El aparato de la figura 1.3 se puede usar para destilación de vacío o a presión atmosférica, y es adecuado para cantidades de muestra inferiores a 0,5 gramos.

Como se indicó antes, una pequeña porción de la muestra debe someterse a una microdeterminación de su punto de ebullición (véase sección 2.4), para determinar el punto de ebullición aproximado de la muestra, así como para conocer si es estable bajo las condiciones de destilación. Por lo general si el punto de ebullición de la muestra es superior a 180° , debe realizarse una destilación a presión reducida; esto puede conseguirse usando una trompa de agua capaz de producir presiones inferiores a 12 ó 15 mm de Hg o una bomba de vacío capaz de producir presiones inferiores a 0,01 mm Hg. La figu-

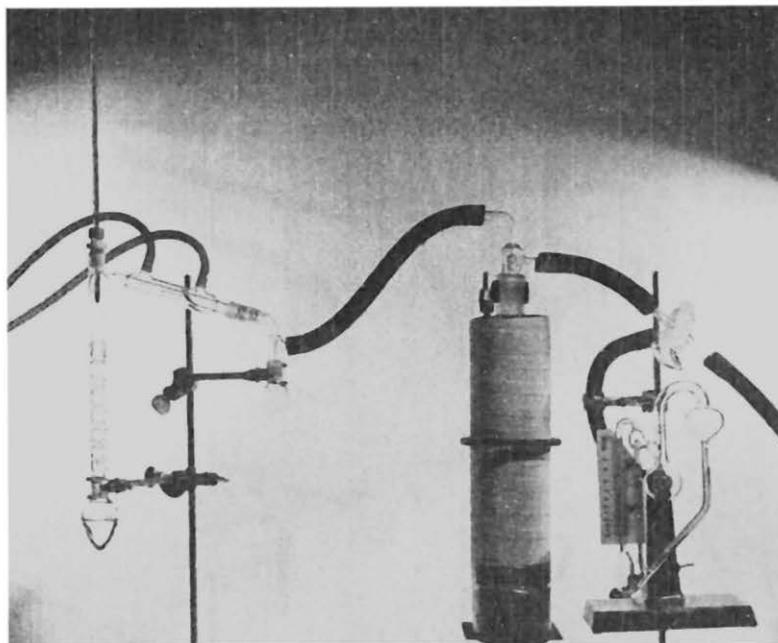


Fig. 1.4. Montaje típico para una destilación al vacío incluyendo la columna de fraccionamiento, la válvula fría * y el manómetro. (Cortesía de Kontes Glass Company, Vineland, N.J., fotografiado por Bruce Harlan, Notre Dame, Ind.)

* También se le denomina trampa de vapores.

ra 1.4 muestra el montaje recomendado para una destilación al vacío incluyendo el manómetro de vacío para determinar la presión a la cual se está destilando, una válvula fría (para usarla sólo cuando se emplea una bomba de vacío), para evitar la transferencia de vapores al interior de la bomba de vacío, y una llave de paso de aire para introducir aire en el interior del sistema con el fin de igualar la presión interior del aparato con la atmosférica antes de proceder al desmontado de éste. El vacío no debe nunca interrumpirse por una separación del matraz o del termómetro. Normalmente debe usarse un escudo de seguridad en las destilaciones al vacío para proteger al experimentador encargado de la destilación.

La comparación de los puntos de ebullición a presiones diferentes se consigue fácilmente usando un nomograma (véase Apéndice 1).

La muestra se coloca en el matraz de destilación, se añade después un trozo de porcelana porosa o un capilar fino, a través del cual se pasa una débil corriente de nitrógeno o helio, para obtener una ebullición suave y continuada. En algunos casos la porcelana porosa o los trocitos de varilla, no producen la suficiente agitación de la muestra para obtener una adecuada ebullición; en tales casos es necesario producir la indispensable agitación por medio de un débil flujo de nitrógeno o helio a través del capilar hacia el interior de la disolución. Puede también usarse un agitador magnético. El matraz de destilación puede calentarse con un baño de cera o aceite, nunca con una manta calefactora o con la llama de un mechero Bunsen, pues con los dos últimos procedimientos descritos, generalmente nunca se puede obtener un control adecuado de la temperatura.

1.2.2 Destilación fraccionada

La destilación fraccionada se emplea cuando es necesario separar dos o más compuestos volátiles. El principio de la destilación fraccionada está basado en la ejecución de un gran número de ciclos teóricos de condensación- evaporación. Al usar una columna de fraccionamiento se produce un equilibrio entre el líquido condensado que desciende por su interior y los vapores ascendentes, lo cual produce el efecto de múltiples ciclos de evaporación- condensación.

La longitud y el tipo de columnas de fraccionamiento requerido, dependen de los puntos de ebullición de los componentes a separar; se consiguen separaciones adecuadas de componentes que difieren en su punto de ebullición unos 15 o 20°, usando columnas de Vigreux (véase fig. 1.5a). Para la separación de componentes de puntos de ebullición cercanos, se pueden usar columnas de relleno (véase fig. 1.5b), o las de banda giratoria (véase fig. 1.5c).

En todo momento deben mantenerse las condiciones de equilibrio en la columna de fraccionamiento para conseguir una buena separación. La rela-

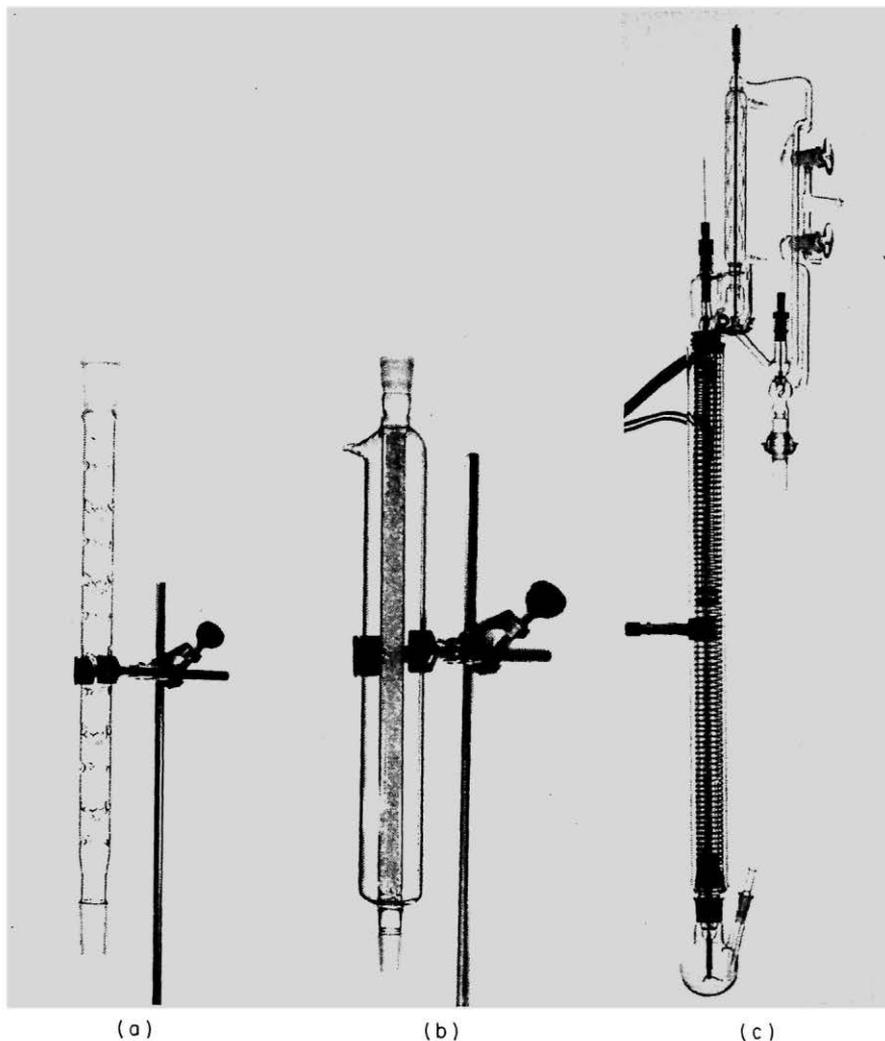


Fig. 1.5. Columnas características de fraccionamiento. (a) Vigreux y (b) de trozos de varilla de vidrio relleno una columna aislada del exterior por el vacío. (Fotografías de Bruce Harlan, Notre Dame, Ind.) (c) Una columna de banda rotatoria. (Reproducido por cortesía de Nester/Faust Manufacturing Corporation, Newark, Del.; fotografía de Willard Stewart, Wilmington, Del.)

ción entre el producto destilado respecto a la cantidad de material condensado devuelto al matraz de destilación (llamada razón de reflujo), debe ser siempre mucho mayor que uno, generalmente dentro del intervalo de 5 a 10

para compuestos fácilmente separables. El mantener la razón de reflujo en esa región requiere un control muy cuidadoso de la cantidad del calor aplicado al matraz de destilación. Se debe evitar siempre el flujo excesivo de líquido por la columna. Las destilaciones fraccionadas ejecutadas a presión reducida suelen requerir el uso de un colector de fracciones tal como se muestra en la figura 1.5c. Este aparato colector no obliga a interrumpir el vacío, lo cual destruiría las condiciones de equilibrio establecidas en la columna de fraccionamiento.

1.2.3 Microdestilación

A menudo el químico se encuentra con el problema de destilar miligramos de líquido. Las pequeñas cantidades de líquido recuperadas de una columna de cromatografía gas-líquido, requieren una destilación posterior para eliminar disolventes o residuos de alto punto de ebullición (tales como las partes líquidas estacionarias usadas en la cromatografía gas-líquido, las cuales se eluyen continuamente de la columna), antes del análisis elemental o del estudio de las propiedades físicas de la muestra. Tales microdestilaciones pueden efectuarse de varias maneras.

Un método puede ser una destilación sencilla tipo válvula a válvula. Se prepara un tubo sencillo doblado en forma de dos U tal como se muestra en la figura 1.6a. La muestra se introduce en el interior de una de las secciones en forma de U, y el extremo del tubo se suelda. La porción de tubo en U que contiene la muestra se enfría por medio de un baño de hielo o hielo seco-acetona, según cual sea el punto de ebullición de la muestra, y se aplica el vacío por el otro extremo. De este modo los disolventes volátiles son fácil-

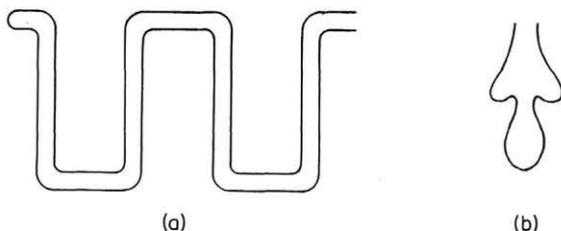


Fig. 1.6. Tubos de microdestilación.

mente eliminados. El baño frío se separa de la porción de tubo en U que contiene la muestra, y la otra sección vacía del tubo en U (el receptor), se sitúa en el baño frío. Se calienta entonces la porción del tubo en U que contiene la muestra y ésta se condensa en el tubo en U inmerso en el baño frío, dejando atrás las impurezas menos volátiles.

Pueden también efectuarse microdestilaciones empleando pequeños tubos como los ilustrados en la figura 1.6b. La muestra se sitúa en el fondo del tubo y cuando se aplica calor el material se evapora y condensa en la parte superior del aparato cayendo hacia la parte inferior dentro del espacio preparado para recibirlo. Este aparato tiene el inconveniente de la carencia de un condensador eficiente, las dificultades para la operación a presión reducida, y las dificultades en la preparación del tubo por el estudiante.

Un aparato mucho más perfeccionado se ilustra en la figura 1.7. La muestra se sitúa en el espacio inferior reservado, se vaporiza, condensando en el dedo frío y se recoge en el pequeño frasco del fondo del aparato. El recipiente de recolección puede también sumergirse en un baño frío; el valor de este aparato está en su versatilidad y la facilidad del control de la fuente de calor y de la presión. Muestras con cantidades del orden de 10 a 200 mg pueden ser satisfactoriamente destiladas en este aparato. La destilación en este

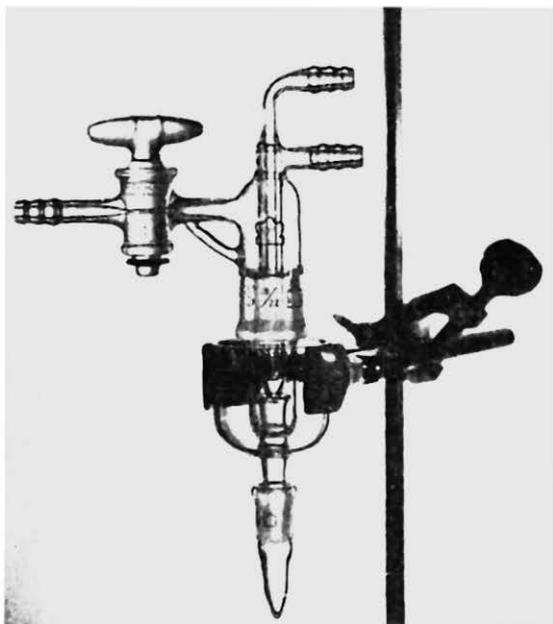


Fig. 1.7. Aparato de destilación micromolecular. (Por cortesía de los fabricantes, Kontes Glass Company, Vineland, N.J.; fotografiado por Bruce Harlan, Notre Dame, Ind.)

aparato es esencialmente una destilación molecular, pudiendo conseguirse sólo muy escaso fraccionamiento como es normal con todas las microdestilaciones.