

PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN PARA LA PREPARACIÓN Y MANEJO DE REACTIVOS ORGANOZINCATOS

NÚMERO DE ESTÁNDAR	013
FECHA DE EMISIÓN	Junio 2020
ELABORADO POR	Dr. Alejandro Dorazco
REVISADO POR	Dr. David Morales Morales; IQ Priscila Azucena López Ortiz

CONTENIDO

- 1 Definiciones y abreviaturas
- 2 Propósito y alcance del procedimiento estándar de operación
- 3 Resumen
- 4 Propiedades físico – químicas
- 5 Peligros físicos, para la salud y el medio ambiente
- 6 Controles de exposición/equipo de protección personal
- 7 Controles de ingeniería
- 8 Interferencias/precauciones a considerar
- 9 Primeros auxilios
- 10 Manipulación y almacenamiento
- 11 Liga de consulta de ficha de datos de seguridad
- 12 Equipo y suministros
- 13 Procedimiento
- 14 Tratamiento de residuos
- 15 Referencias bibliográficas

1 DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

DEFINICIONES

Organozinc: Compuesto químico que contiene al menos un enlace químico C-Zn.

Pirofórico: Sustancia que puede inflamarse espontáneamente en el aire.

in situ: Designa el análisis de un fenómeno exactamente en el lugar y condiciones donde el mismo se desarrolla.

Equilibrio de Schlenk: Equilibrio químico en solución descrito por la siguiente ecuación $2RZnX \leftrightarrow ZnX_2 + ZnR_2$.

Organozincato: Sal organometalica de Zn(II), cuya fórmula química es $M[R_3Zn]$, siendo M un átomo de Li o Mg y R cualquier grupo alquilo o arilo.

ABREVIATURAS

THF: Tetrahidrofurano

Et₂O: Éter Etílico

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

RCP: Reanimación Cardiopulmonar.

CAS: Chemical Abstract Service.

ZnEt₂: Dietil Zinc

2 PROPÓSITO Y ALCANCE DEL PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR DE OPERACIÓN

Este procedimiento estándar de operación para la preparación y el manejo de compuestos organozincato, tiene como propósito dar a conocer los detalles relacionados al manejo y disposición de este tipo de sustancias en los laboratorios de investigación del Instituto de Química de la UNAM. Dicho procedimiento está dirigido a todos los estudiantes de los niveles de licenciatura y posgrado (Maestría, Doctorado, Postdoctorado), además de investigadores que pretendan manipular este tipo de sales organometálicas.

3 RESUMEN

El primer complejo organozincato fue informado en 1858 por James Alfred Wanklyn y se sintetizó a través de la reacción del sodio elemental con dietilzinc. Se reconocen dos tipos de organozincatos: tetraorganozincatos ($M_2[R_4Zn]$), dianiónicos y triorganozincatos ($M[R_3Zn]M$), monoaniónicos. Sus estructuras, que están determinadas por los ligantes, se han caracterizado ampliamente. Estos reactivos tienen propiedades de reactividad y selectividad diferentes a los reactivos análogos de Grignard, se emplean en reacciones de acoplamiento cruzado, adiciones de Michael y reacciones de aminación electrofílica.

El presente procedimiento estándar para la preparación y manejo de compuestos organozincato como el trietilzincato de sodio a partir del dietilzinc y sodio metálico, contiene información relevante respecto a las características físicas y químicas, así como al manejo y disposición en un laboratorio de química experimental.

4 PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS

DIETILZINC ($ZnEt_2$)

Apariencia-Olor: El dietil zinc ($ZnEt_2$) es un líquido incoloro pirofórico con un olor a ajo. Es estable cuando se envía en tubos sellados con dióxido de carbono. Disponible comercialmente en solución de hexano, heptano o tolueno. **Solubilidad:** Soluble en éter dietílico, éter metílico, THF. Hexano, Tolueno, Heptano. **Solubilidad en agua:** ¡PELIGRO! Reacciona violentamente. **Peso molecular:** 123.51 g/mol.

Sensibilidad: Aire y humedad. **Número de registro CAS:** 557-20-0.

Densidad: 1.205 g/mL. **Índice de refracción:** 1.498. **Punto de fusión:** -28 °C. **Punto de ebullición:** 117 °C. **Punto de inflamación:** -17 °C. **pH:** Desconocido. **Temperatura de almacenamiento:** Bajo 0 °C.

SODIO METÁLICO (Na)

Apariencia: Es un metal alcalino blando, untuoso, color plateado. **Solubilidad en agua:** ¡PELIGRO! Reacciona violentamente. **Sensibilidad:** Aire y humedad. **Número de registro CAS:** 7440-23-5. **Peso molecular:** 22.99 g/mol. **Densidad:** 9.68 g/mL. **Punto de fusión:** -28 °C. **Punto de ebullición:** 883 °C. **Punto de inflamación:** 97.8 °C. **Temperatura de almacenamiento:** Temperatura ambiente, inmerso en aceite mineral.

5 PELIGROS FÍSICOS, PARA LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE



DIETILZINC ($ZnEt_2$)

Peligros físicos: En contacto con el agua desprende gases inflamables que pueden inflamarse espontáneamente. Se enciende fácilmente al entrar en contacto con el aire. Por lo tanto, debe ser manejado en atmósfera inerte.

Peligros para la salud: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. No ingerir. No inhalar.

Peligros para el medio ambiente: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

SODIO METÁLICO (Na)

Peligros físicos: En contacto con el agua desprende gases inflamables que pueden inflamarse espontáneamente. Se debe trabajar rápidamente cuando se encuentre en contacto con el aire, de preferencia trabajar con el metal inmerso en un poco de aceite mineral.

Peligros para la salud: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Puede provocar cáncer. No ingerir.

Peligros para el medio ambiente: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

6 CONTROLES DE EXPOSICIÓN / EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL

DIETILZINC ($ZnEt_2$)

Controles de exposición: Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado. La descarga en el ambiente debe ser evitada.

Equipo de protección personal: Usar siempre bata de laboratorio, lentes de protección, guantes, ropa cómoda y zapatos cerrados, todos los anteriores de un material resistente. Se recomienda usar una mascarilla de respiración de media cara para el caso de exposición prolongada a esta sustancia.

SODIO METALICO (Na)

Controles de exposición: Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado. La descarga en el ambiente debe ser evitada.

Equipo de protección personal: Gafas de seguridad ajustadas al contorno del rostro. Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso

7 CONTROLES DE INGENIERÍA

Ventilación requerida. Uso de campanas de extracción.

8 INTERFERENCIAS / PRECAUCIONES A CONSIDERAR

DIETILZINC ($ZnEt_2$) y SODIO METÁLICO (Na)

Reacciona violentamente con el agua, por lo que se debe evitar la exposición a la humedad. Desprendimiento de dihidrógeno en el caso del Na metálico.

Algunos productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio son óxidos de carbono, óxidos de sodio y óxidos de zinc.

Manipular lejos de fuentes de ignición como tuberías de gas inflamable LP, mecheros o instalaciones eléctricas deficientes. No fumar mientras se manipula esta sustancia. Identificar mantas anti-incendios cercanas al punto de trabajo (Campana de extracción). Así como mezclas sólidas especializadas para sofocación de incendios, también conocidas como polvo para derrames. **No usar agua ni extintores de CO_2 para apagar incendios generados por Na o $ZnEt_2$.**

9 PRIMEROS AUXILIOS

Si es inhalado: Mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel: Quítese inmediatamente la ropa y zapatos contaminados. Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos: Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico. Continuar lavando los ojos durante el transporte al hospital.

Por ingestión: No provocar el vómito. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

En caso de incendio de equipo de protección (Ropa): Alejar a la persona del foco del incendio. Apagar las llamas empleando una manta contra incendio o una regadera, las cuales están ubicadas en el pasillo afuera del laboratorio. Remover de inmediato las ropas. Contactar de inmediato a los servicios de emergencias de la UNAM.

Procedimiento en caso derrame: Utilice polvo para derrames ubicados en cada laboratorio para contener la emergencia. Recoja el polvo una vez el sitio de derrame este asegurado utilizando todas las medidas de seguridad personal. Disponerlo en un contenedor especial, etiquetarlo adecuadamente y llevarlo a la sección de tratamiento de residuos del Instituto de Química en los horarios establecidos.

TELÉFONOS DE EMERGENCIA DE ÁREA DE PREVENCIÓN DE RIESGOS Y SEGURIDAD (Del Instituto de Química)
IQ Priscila Azucena López Ortiz
5622 4770 Ext. 46601

CAE (Central de atención de emergencias)
5616 0523 o 55 (desde cualquier ext. UNAM)

TELÉFONOS AMARILLOS (Sólo descuelga)

PROTECCIÓN CIVIL UNAM
5622 6552

BOMBEROS UNAM
5616 1560

LÍNEA DE REACCIÓN PUMA
5622 6464

10 MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

DIETILZINC ($ZnEt_2$)

PRECAUCIONES PARA MANIPULACIÓN SEGURA:

Antes de entrar en contacto con este compuesto, usted debe de estar al tanto de los detalles de manejo.

- 1) Utilizar las medidas de protección personal como lentes de seguridad, bata, mascarillas y ropa resistente.
- 2) Utilizar campanas de extracción para su manipulación.
- 3) Evitar la inhalación de vapor o neblina.

ALMACENAMIENTO

Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas.

Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

Se recomienda que el producto no tenga contacto con agua durante su almacenamiento.

11 LIGA DE CONSULTA DE FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=256781&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F256781%3Flang%3Des>

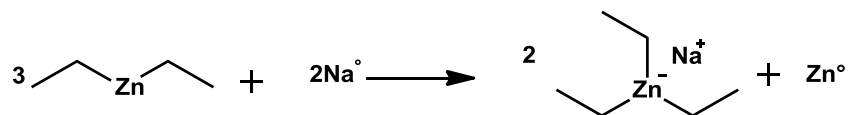
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=483745&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F483745%3Flang%3Des>

12 EQUIPO Y SUMINISTROS

Equipo y Material: Campana de extracción, bomba de recirculación, balanza analítica, línea de vacío y línea de nitrógeno. Tubo Schlenk de 25 mL, jeringa de vidrio de 5 mL, probeta graduada de 20 mL, condensador de vidrio, espátula metálica, embudo Büchner, matraz kitasato, filtro de vidrio poroso.

Productos químicos y disolventes: Sodio metálico inmerso en aceite mineral, dietilzinc, tolueno.

13 PROCEDIMIENTO



1. En un tubo Schlenk se disuelven 5 mL de dietilzinc puro (5 ml, 48 mmol) en 15 mL tolueno seco.
2. Se añade sodio (0,28 g, 12 mmol) a la solución de dietilzinc puro en un tubo Schlenk equipado con un condensador de reflujo.
3. La mezcla se calienta suavemente para iniciar la reacción, se deja a reflujo lentamente durante 2 h para completar la reacción.
4. La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, lo que dio lugar a la formación de cristales pirofóricos, incoloros de trietilzincato de sodio.
5. El producto cristalino se filtra rápidamente en atmosfera inerte, de esta forma se separa el zinc metálico formado que se deposita en las paredes del tubo.

14 TRATAMIENTO DE RESIDUOS

El tolueno de la mezcla de reacción se etiqueta adecuadamente y se almacena en un frasco ámbar para su depósito en la sección de residuos.

El zinc metálico generado se trata con unas gotas de HCl 0.5 M, el cloruro de zinc generado se deposita en un frasco color ambar.

Para obtener la etiqueta de residuos, ver el siguiente:

https://www.iquimica.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=396

15 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Rieke, R.D. et al. J. Org. Chem. 1997, 62, 6921.
- (2) Rieke, R.D. et al. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5429.
- (3) Wu, X. et al. Macromolecules. 1995, 28, 2101.
- (4) Chou, W-N. et al. Tetrahedron Lett. 1991, 32, 299.
- (5) Rieke, R.D.; Hanson, M. V. Tetrahedron. 1997, 53, 1925.
- (6) Sell, M.S. et al. J. Org. Chem. 1995, 60, 1077