

En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, el día **22 de agosto de 2024**, se exponen en la cartelera digital los temas para la prueba de oposición para proveer 23 cargos de ayudante de segunda DP área Química Orgánica del Departamento de Química Orgánica, aprobado por Res. CD 928/24.

Los postulantes deberán exponer **UNO** de los siguientes temas:

- TP N° 2 Química Orgánica (LCB): **MÉTODOS SEPARATIVOS: EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**
- TP N° 7 Química Orgánica I: **ESTEREOQUÍMICA - SÍNTESIS DE E- β -BROMOESTIRENO Y Z- β -BROMOESTIRENO**
- TP N° 4 Química Orgánica II: **CONDENSACION ALDOLICA Y RELACIONADAS**

La prueba de oposición será los días **martes 27 de AGOSTO** a partir de las 8:30 hs y **miércoles 28 de AGOSTO** a partir de las 9:00 hs. El tiempo de exposición será de **10 minutos**, con 5 minutos adicionales de preguntas. Sólo puede usarse pizarrón, con marcador.

CRONOGRAMA DE EXPOSICIÓN		
Nro.	APELLIDO Y NOMBRE	DIA y FRANJA HORARIA
1	ACOSTA, Leandro	27/8 – 8:30-9:30 hs
2	AGREST, Ignacio	27/8 – 8:30-9:30 hs
3	ALLES, Blanca Magali	27/8 – 8:30-9:30 hs
4	ALVAREZ ALVAREZ PRAINO, Valentina Elizabeth	27/8 – 8:30-9:30 hs
5	ARTEMAN, Juan	27/8 – 9:30-10:30 hs
6	BANCHÓN PAREDES, Cristhy Carolina	27/8 – 9:30-10:30 hs
7	BATTAGLIESE, Ignacio Román	27/8 – 9:30-10:30 hs
8	BERNHARDT, Marianne Jazmín	27/8 – 9:30-10:30 hs
9	BEVIGLIA, Martina Emilce	27/8 – 10:30-11:30 hs
10	BIETTI, Franco Tomás	27/8 – 10:30-11:30 hs
11	BORTOLUS, Iván	27/8 – 10:30-11:30 hs
12	BRUNO, Nicolás Joaquín	27/8 – 10:30-11:30 hs
13	BRUNO, Sebastián	27/8 – 11:30-12:30 hs
14	CAAMAÑO, Federico	27/8 – 11:30-12:30 hs
15	CAGLIERO, Joaquina	27/8 – 11:30-12:30 hs
16	CALGARO, Nicolás Francisco	27/8 – 11:30-12:30 hs
17	CARABAJAL, Edgardo Stephano	27/8 – 12:30-13:30 hs
18	CARIDA, Ignacio Ariel	27/8 – 12:30-13:30 hs
19	CARRIZO, Franco	27/8 – 12:30-13:30 hs
20	CHAHIN, Pilar Emilia	27/8 – 12:30-13:30 hs
21	DECURGEZ, Gisela Mariel	27/8 – 14:30-15:30 hs
22	DI MASSO, Cándida María	27/8 – 14:30-15:30 hs
23	ESCOBAR, Lucía	27/8 – 14:30-15:30 hs
24	FRANCO, Lourdes	27/8 – 14:30-15:30 hs
25	GOMEZ GIMENEZ, Morena	27/8 – 15:30-16:30 hs
26	GONZALEZ ZOIA, Fermín	27/8 – 15:30-16:30 hs
27	GUERBEROFF, Clara Lucia	27/8 – 15:30-16:30 hs
28	JURADO, Dulce Constanza	27/8 – 15:30-16:30 hs
29	LABORDE, Iara	27/8 – 16:30-18:00 hs
30	LANNOT, Jorge Octavio	27/8 – 16:30-18:00 hs
31	LEVIN MARINO, Juan Pablo	27/8 – 16:30-18:00 hs
32	LONARDI, Nicolás	27/8 – 16:30-18:00 hs
33	MAIOLO, Valentín Ignacio	27/8 – 16:30-18:00 hs
34	MANDELBAUM, Matías Uriel	27/8 – 16:30-18:00 hs
35	MICHELIS, Franco	28/8 – 9:00-10:00 hs
36	NOGUERLES, Patricio	28/8 – 9:00-10:00 hs
37	PARADA RIOS, Patricio Emanuel	28/8 – 9:00-10:00 hs
38	PEGENAUTE, Malena	28/8 – 9:00-10:00 hs

Ref. EX-2024-02932854- -UBA-DMESA#FCEN

39	PEREZ, Lucas Agustín	28/8 – 10:00-11:00 hs
40	PERSINGOLA, Alejandro Sebastián	28/8 – 10:00-11:00 hs
41	PFANDER, Carolina Ana	28/8 – 10:00-11:00 hs
42	RAMÍREZ FAELLA, Nicolás Agustín	28/8 – 10:00-11:00 hs
43	RAPISARDI, Valentino Andrés	28/8 – 11:00-12:00 hs
44	REQUENA CONDE, Antonio Enrique	28/8 – 11:00-12:00 hs
45	RIOS, Lucila	28/8 – 11:00-12:00 hs
46	RODRIGUEZ DONGHI, Lautaro Osvaldo	28/8 – 11:00-12:00 hs
47	SALGUEIRO, Luciana Micaela	28/8 – 12:00-13:00 hs
48	SAN MARTÍN, Rocío Ailén	28/8 – 12:00-13:00 hs
49	SHALOM, Micaela Sol	28/8 – 12:00-13:00 hs
50	TUGNARELLI, Valentina	28/8 – 12:00-13:00 hs
51	TUNINETTI, Ignacio Nicolás	28/8 – 13:00-14:00 hs
52	VALLEJOS, Emma	28/8 – 13:00-14:00 hs
53	VARELA GAMARNIK, Sol	28/8 – 13:00-14:00 hs
54	VELLA, Camila	28/8 – 13:00-14:00 hs

IMPORTANTE

A. Las exposiciones son **PRESENCIALES** en el AULA SEMINARIO del Departamento de Química Orgánica, excepto quienes hayan enviado constancia de su estadía a más de 500 km (*) ó situación evaluada por el Jurado previamente.

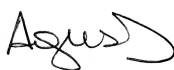
El postulante que realice su prueba de oposición virtual, deberá proveerse de una pizarra de escritura manual, de forma tal que en el zoom pueda simular su prueba en un pizarrón de aula con marcador. La exposición será de forma oral y sincrónica a través de la plataforma **Zoom**. Se requerirá tener la cámara y micrófono encendidos durante toda la presentación y preguntas. Los datos de acceso se darán oportunamente.

B. En caso de necesitar justificadamente un cambio de franja horaria, deberá comunicarlo a los Jurados (**antes del 24/8/24**) vía e-mail: concursos.si@qo.fcen.uba.ar con el comprobante que lo certifique.

C. En caso de NO PRESENTARSE a la prueba de oposición deberá informar **antes del 24/8/24**, vía e-mail a concursos.si@qo.fcen.uba.ar su renuncia.



Guadalupe Eugenia GARCÍA LIÑARES



Rosalía AGUSTI



Gastón Ezequiel SILESS

**Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires**

**QUÍMICA ORGÁNICA
(CIENCIAS BIOLÓGICAS)**

Guía de Laboratorio

TRABAJO PRÁCTICO Nº 2

MÉTODOS SEPARATIVOS: EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Conceptos previos necesarios.

- ✓ *Propiedades ácido-base de los compuestos orgánicos.*
- ✓ *Relación entre estructura y propiedades físicas de compuestos orgánicos.*

Introducción.

El proceso de extracción con solventes es empleado generalmente en el aislamiento de productos naturales y purificación de mezclas. En algunos casos esta técnica se utiliza para remover impurezas solubles en mezclas de compuestos de interés, denominándose lavado.

Conociendo las propiedades ácido-base de los componentes de una mezcla es posible, en principio, modular su solubilidad en fase acuosa variando el pH, dado que las especies con carga neta suelen solvatare mejor en agua que en un solvente orgánico poco polar.

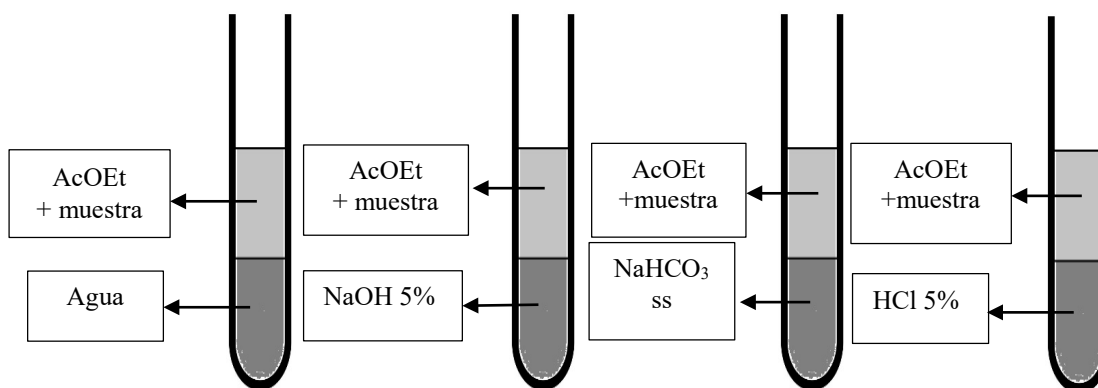
En esta práctica se plantea separar una mezcla de compuestos orgánicos y su posterior identificación mediante cromatografía en capa delgada de sílica.

Desarrollo experimental.

Se proporcionará una muestra que contiene dos componentes, que pueden separarse por extracción ácido-base. Los compuestos posibles aparecerán en una lista que será publicada en cada uno de los laboratorios.

A. Microensayos de solubilidad y análisis por c.c.d.

Se realizarán microensayos de solubilidad para definir el esquema de separación adecuado para cada mezcla incógnita. Se disponen 4 tubos de hemólisis en una gradilla, en cada tubo se disuelve una punta de espátula de la muestra incógnita en 1 mL de acetato de etilo y se agregan las distintas soluciones que se indican en el Esquema 1. Se agita cada tubo hasta disolución y se deja reposar hasta separación de las fases. Se siembran placas de c.c.d. con cada una de las 4 fases orgánicas, tomando la solución superior cuidadosamente con un capilar. Se desarrolla la placa de c.c.d. en un solvente adecuado y se revela con UV 254 nm. Sobre la base de las conclusiones se realizará la parte del esquema que corresponda (que se discutirá previamente con los docentes).



Esquema 1

B. Separación de mezclas insolubles en agua.

Los resultados obtenidos en los microensayos de solubilidad se analizarán y discutirán con los docentes, para luego llevar a cabo la separación sistemática de una mezcla insoluble en agua. Se trabaja con 1-2 g de una mezcla sólida de dos componentes, que se trata con 50 mL de CH_2Cl_2 (**1**) y se procede según el *Esquema 2*. Tener en cuenta que el esquema es solo orientativo. **No utilice la totalidad de la muestra que se le ha entregado. Siempre reserve una pequeña fracción de la muestra original.**

La solución orgánica (**1**) se extrae con NaHCO_3 (s.s.). Esta solución de NaHCO_3 se agrega lentamente sobre la solución (**1**), con cuidado y agitación (¿por qué?) (2×20 mL). Se obtendrá una solución alcalina de pH cercano a 8 (**2**) y una solución en cloruro de metileno (**2'**).

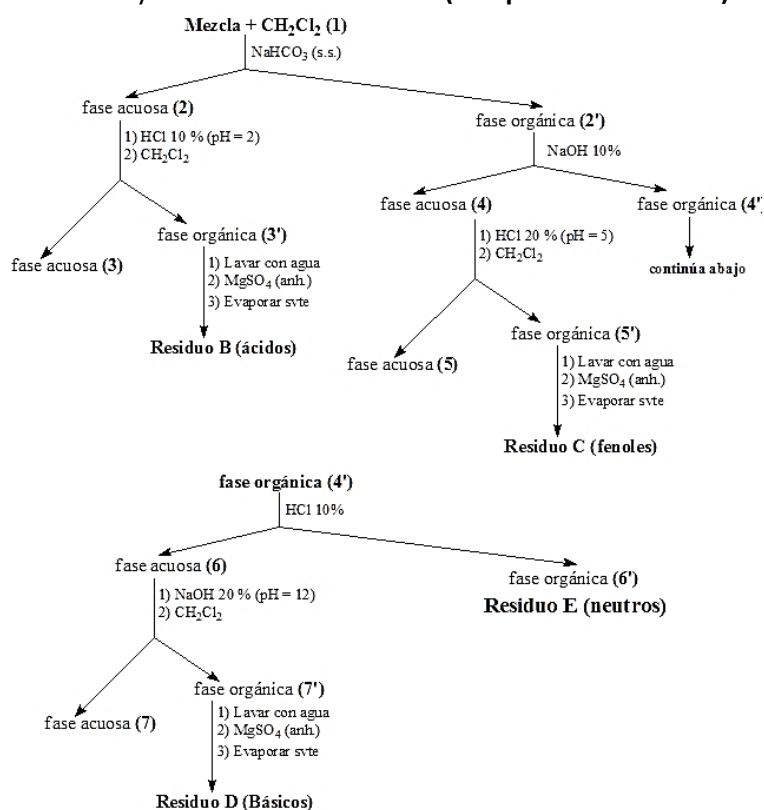
A continuación, se procede a acidificar la solución alcalina (**2**) con HCl diluido hasta pH = 2, luego de lo cual se extrae con CH_2Cl_2 (2×20 mL). El extracto orgánico obtenido (**3'**) se lava con agua (2×20 mL), se seca con MgSO_4 (anh.), se filtra a un balón con boca esmerilada y se evapora el solvente a presión reducida en un evaporador rotatorio, obteniéndose el **residuo B (ácidos)**.

La solución orgánica (**2'**) que fue obtenida anteriormente, se extrae ahora con NaOH 10 %. La solución básica resultante (**4**) se lleva hasta pH ácido con HCl 10 % y se extrae con CH_2Cl_2 (2×20 mL). Se obtiene así la solución orgánica (**5'**), que se lava con agua y se seca con MgSO_4 (anh). El desecante se elimina por filtración y se evapora el solvente en rotavapor. Se obtienen de esta forma los **fenoles (residuo C)**.

Tenga en cuenta que la fracción obtenida anteriormente es soluble en NaOH 5% e insoluble en NaHCO_3 .

La solución orgánica (**4'**, de la cual ya se han extraído todos los componentes ácidos), se extrae con HCl 10% (2×15 mL). Queda una fase acuosa ácida (**6**) y una fase orgánica (**6'**). La fase acuosa ácida (**6**) se alcaliniza con NaOH 20% y se extrae con CH_2Cl_2 (2×15 mL), obteniéndose la fase orgánica (**7'**). Ésta se lava con agua, se seca con MgSO_4 (anh), se elimina el desecante por filtración y luego el solvente a presión reducida, obteniéndose el **residuo D (aminas insolubles en agua)**. La fase orgánica (**6'**) se lava con agua (2×15 mL), se seca y se filtra. Se elimina el solvente y se obtiene el **extracto E (componentes neutros)**.

Esquema 2



C. Análisis de los componentes de la mezcla por cromatografía en capa delgada

Una vez aisladas y purificadas las sustancias que componen la mezcla, en base al comportamiento ácido-base observado y a los componentes de la lista de compuestos posibles, se tratará de proceder a su identificación. Si bien la c.c.d. no puede utilizarse como criterio de identificación, en condiciones restringidas como ésta, puede servir para realizar hipótesis sobre la identidad de los compuestos presentes. TENER EN CUENTA COMO CRITERIO QUE LA IDENTIFICACIÓN SIEMPRE SE REALIZA POR LA NEGATIVA.

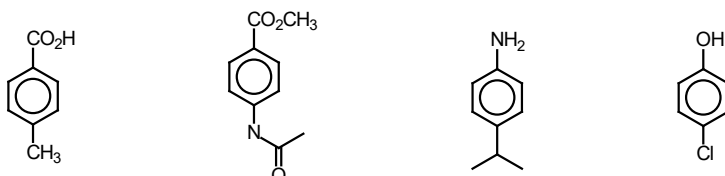
Los compuestos obtenidos en la extracción ácido-base se sembrarán en microplacas de sílica gel. En cada placa se sembrarán también a su lado, testigos de los compuestos posibles. También se sembrará la mezcla original.

Si surgen dudas en la identificación debe variarse la composición del solvente de manera tal de poder comprobar la identidad de los compuestos por c.c.d.

Uso de reactivos reveladores: Una vez que se tengan indicios sobre la identidad de los componentes que formaban la mezcla, puede obtenerse información adicional mediante el uso de reactivos reveladores. Estos reveladores se aplican sobre las placas de c.c.d. y reaccionan con los analitos adsorbidos en la placa generando productos coloreados. Los reveladores de uso general reaccionan con una serie amplia de compuestos orgánicos, mientras que los reveladores selectivos contienen sustancias que reaccionan con grupos funcionales particulares de los compuestos a analizar, dando señales características si el compuesto en cuestión contiene dicho grupo funcional. En el laboratorio se cuenta con varios reveladores que se utilizarán para obtener mayor información sobre la identidad de los compuestos. Estos reveladores se elegirán en cada caso en función de los resultados obtenidos anteriormente.

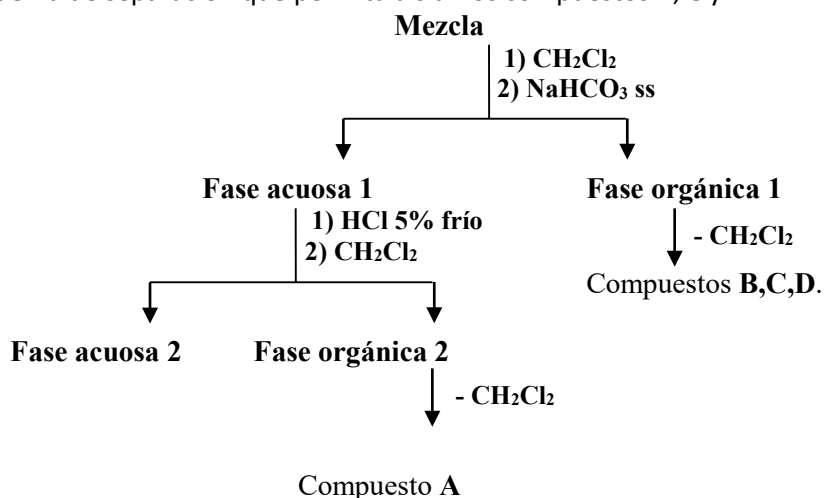
CUESTIONARIO

1. Una mezcla constituida por los siguientes productos se sometió a los tratamientos que se indican a continuación:

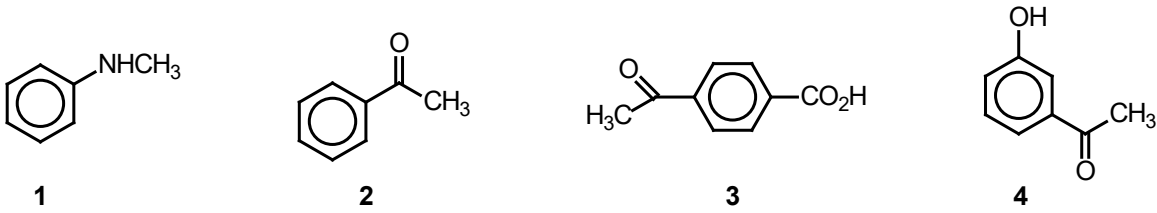


¿Cuál de los cuatro compuestos es **A** y en qué se basa su separación de los otros compuestos?

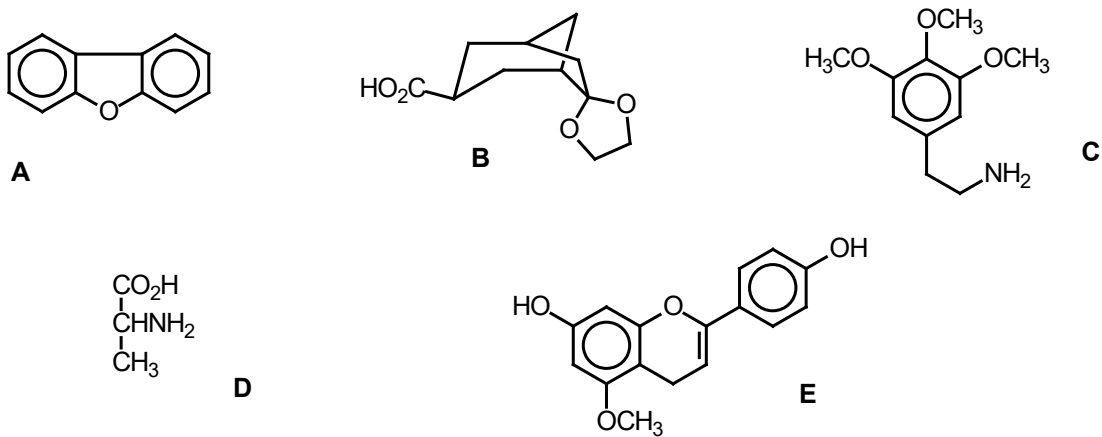
Indique un esquema de separación que permita aislar los compuestos **B, C y D**.



2. Proponga un esquema de separación para la siguiente mezcla de compuestos.



3. Utilizando métodos extractivos, proponga un esquema de separación de los componentes de la siguiente mezcla:



4. Defina constante de partición. ¿De qué factores depende? ¿Por qué es conveniente hacer n extracciones de volumen V y no una sola extracción de volumen n. V?

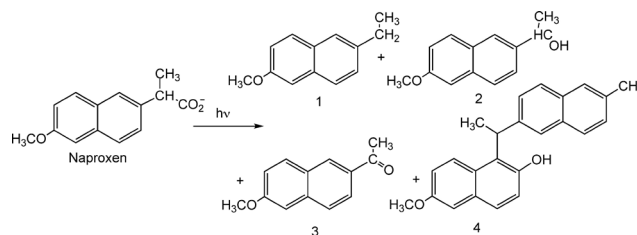
5. ¿Qué precauciones debe tener cuando trabaja con éter?

6. Un recipiente contiene una mezcla de tres de los siguientes compuestos: acetato de sodio; urea; β-naftol; ácido cinámico; benzofenona; p-metoxianilina. En base a los siguientes resultados experimentales, conteste: ¿Cuál es la composición de la mezcla? Justifique

- La mezcla resultó totalmente insoluble en agua.
- La mezcla resultó totalmente soluble en acetato de etilo.
- La mezcla fue parcialmente soluble en NaOH 5 %.
- La mezcla fue parcialmente soluble en HCl 5 %.
- La mezcla fue totalmente insoluble en NaHCO₃.

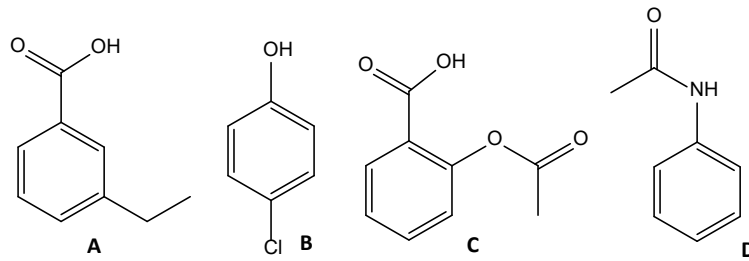
7. ¿Qué es la extracción en fase sólida (SPE)? ¿Qué ventajas tiene frente a la extracción líquido-líquido? ¿Cuándo conviene utilizarla? ¿Qué es la microextracción en fase sólida (SPME)?

8. El naproxeno, medicamento antiinflamatorio ampliamente utilizado, es susceptible a la fotodegradación tanto en agua destilada como en agua de río. Los fotoproductos principales (1-3) que derivan de la fotoionización y descarboxilación del compuesto original (Esquema), han sido identificados junto con un producto de acoplamiento (4). Todos estos productos presentan toxicidades mayores que el mismo naproxeno y por ello es importante su reconocimiento como agentes contaminantes en agua.

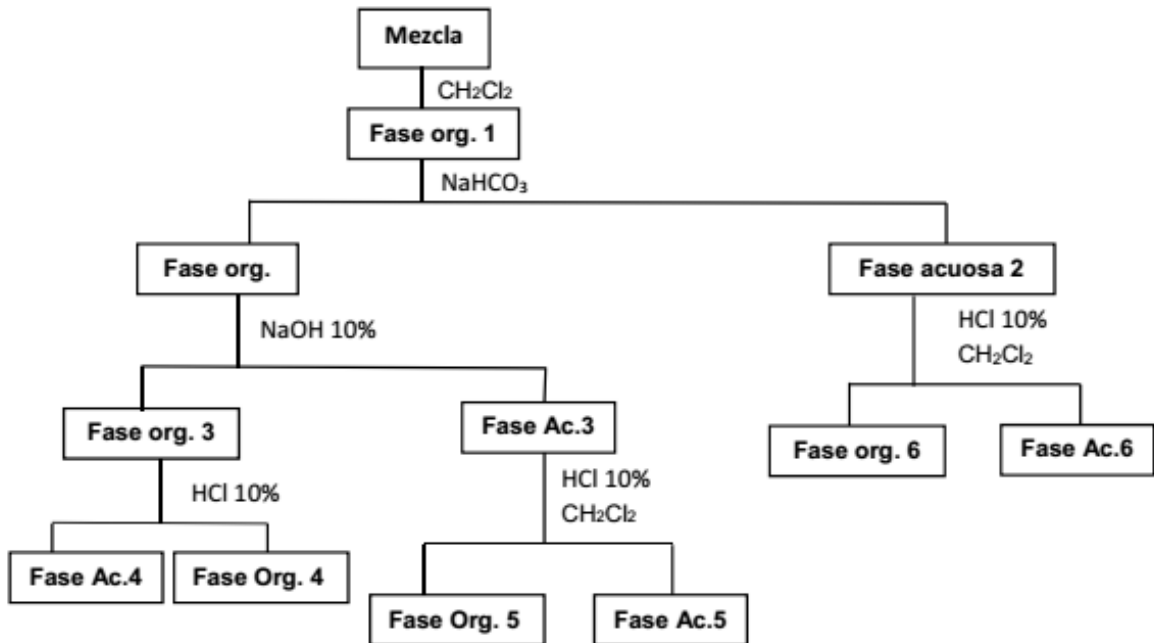


Discute si es posible separar naproxeno y todos sus productos de degradación mediante extracciones ácido-base.

9. Se tiene una mezcla formada por los siguientes compuestos:

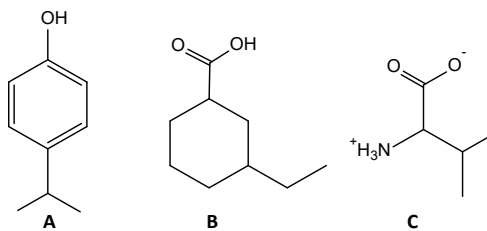


La mezcla se sometió al siguiente proceso de extracción:

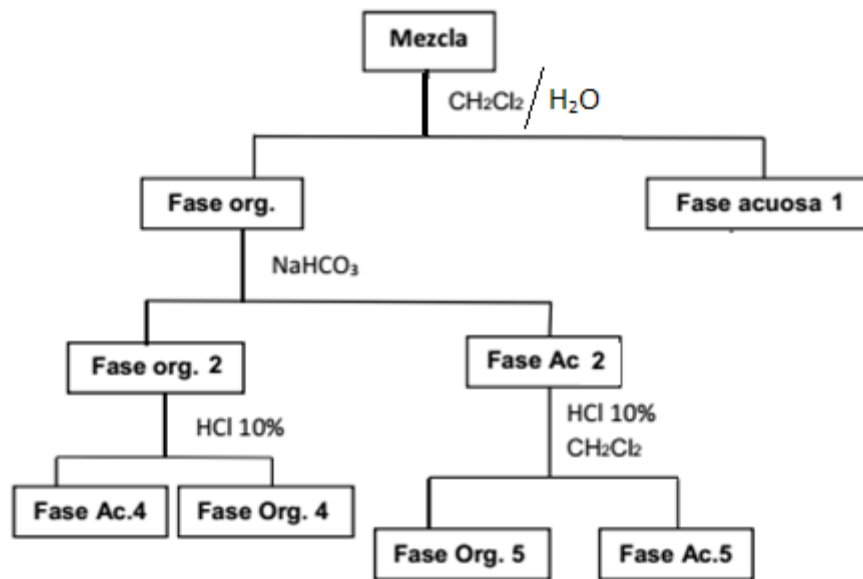


Indica qué compuestos se encuentran en cada fase acuosa y orgánica del esquema extractivo luego de realizado el proceso.

10. Se tiene una mezcla formada por los siguientes compuestos:



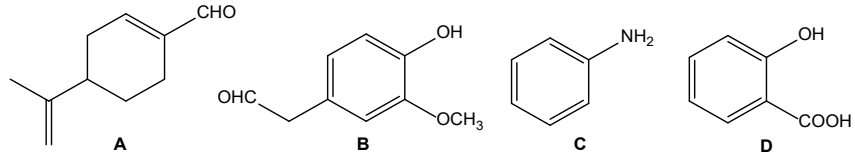
La mezcla se sometió al siguiente proceso de extracción:



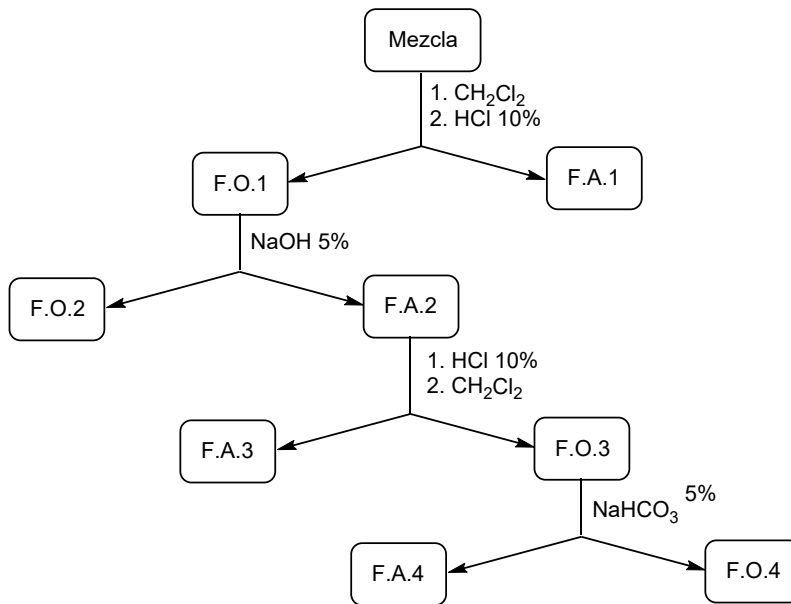
- Indica qué compuestos se encuentran en cada fase acuosa y orgánica del esquema extractivo luego de realizado el proceso.
- Indica cómo recuperaría separadamente cada uno de los compuestos en sus formas originales.

PROBLEMAS COMBINADOS: EXTRACCIÓN Y CROMATOGRAFÍA DE ADSORCIÓN

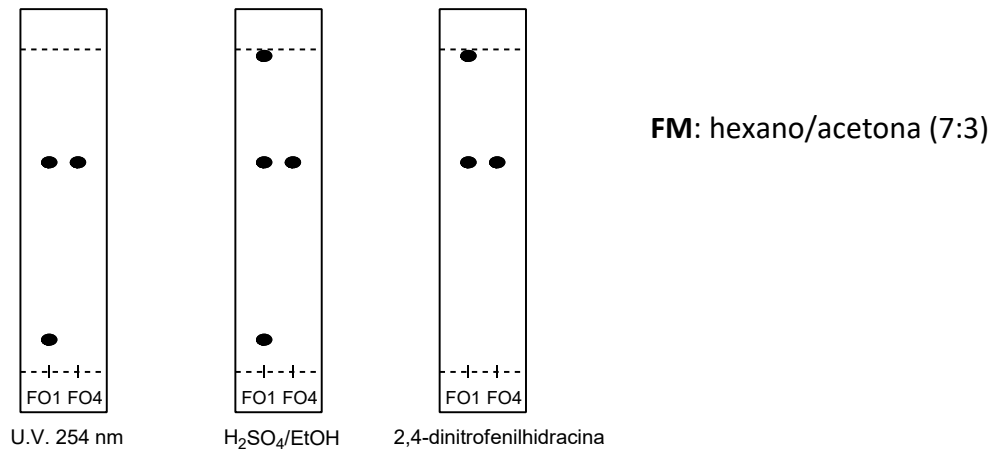
PROBLEMA 1



Una muestra compuesta por los compuestos **A – D**, se separan de acuerdo con el esquema siguiente:



Las F.O.1 y F.O.4 se analizaron por ccd en sílica gel. Se desarrollaron tres placas utilizando la misma fase móvil pero con diferentes reveladores:



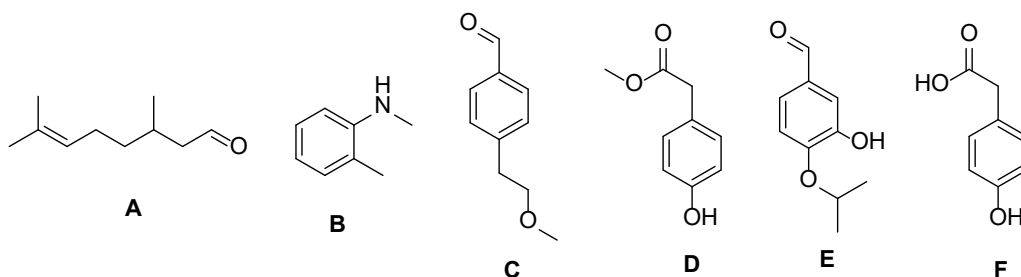
En función de los resultados, responde las siguientes preguntas justificando claramente tu respuesta.

- Indica cuál es la composición de todas las fases del esquema separativo. Indica las especies.

- Asigna las identidades de las manchas observadas en los cromatogramas y justifica las diferencias observadas con los distintos reveladores. Calcula el R_f de cada componente. ¿Fue eficiente la separación por extracción?
- Esquematiza una placa cromatográfica para F.O.1 y F.O.4, utilizando como solvente de desarrollo una mezcla de hexano : acetona (1:1) y revelada con $H_2SO_4/EtOH$.

PROBLEMA 2

Se necesita conocer la composición cualitativa de una mezcla cuaternaria (2,5 g) formada por alguna de las siguientes sustancias:



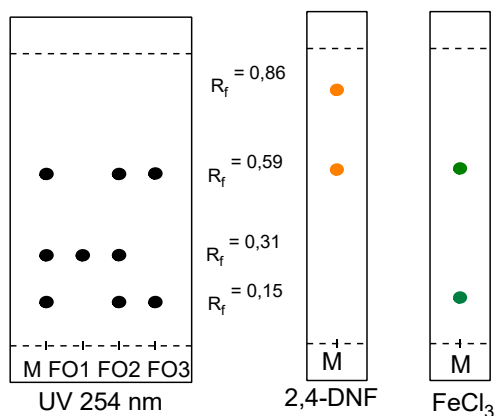
Se coloca una pequeña cantidad de la mezcla en tres tubos de ensayos, se agrega 1 mL de AcOEt y luego se agrega a cada uno de ellos una solución acuosa diferente:

al **tubo 1**: NaOH 5%

al **tubo 2**: $NaHCO_3$ s.s

al **tubo 3**: HCl 10%.

Cada tubo se agita unos segundos y luego se dejan reposar para que se separen las fases. Las fases orgánicas respectivas (FO1, FO2, FO3) se analizaron por CCD en sílica gel, en comparación con la mezcla original (M)

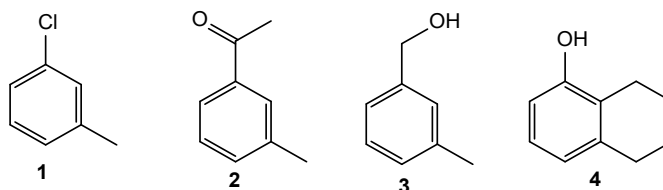


utilizando como solvente de elución una mezcla de Hexano-Acetato de etilo (7:3) e iluminación al UV 254 nm como revelador. También se realizaron CCDs en las que sólo se analizó la muestra original M, utilizando el mismo solvente de elución, pero empleando 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNF) o $FeCl_3$ como reveladores.

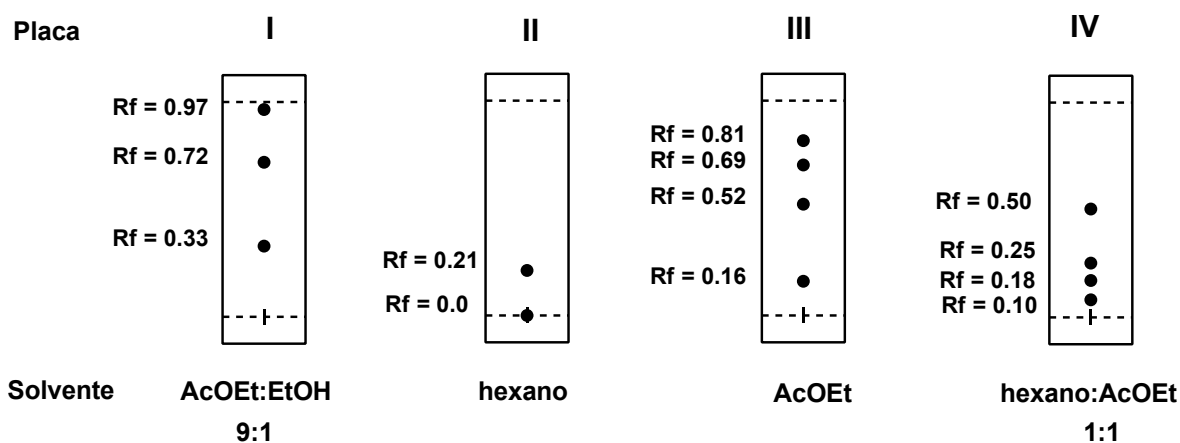
- Indica cuáles son los cuatro componentes de la muestra, en base a los resultados obtenidos en los ensayos de extracción y las CCDs. Justifica claramente tu razonamiento.
- Explica las manchas observadas con cada revelador teniendo en cuenta la especificidad de cada uno. ¿Qué revelador utilizarías para observar todos los componentes de la mezcla en una única CCD?
- ¿Cómo se modificarían los R_f si se usara como solvente de elución una mezcla de Hexano:Acetato de Etilo (3:7)?
- Plantea un esquema separativo por extracción ácido-base adecuado para la separación de los componentes y discute ventajas y limitaciones. ¿Es posible obtener los 4 compuestos puros a través de esta técnica? ¿Cómo procederías para asegurar la separación de los 4 componentes?

PROBLEMA 3

Se desea separar una mezcla formada por los compuestos que se indican a continuación, ordenados por polaridad creciente:



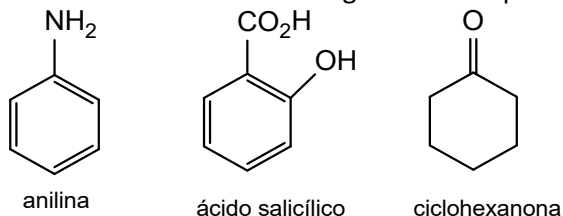
Dicha mezcla se analizó por CCD en sílica gel, utilizando distintos solventes de desarrollo y revelando con luz UV (254 nm). Los resultados obtenidos son los siguientes:



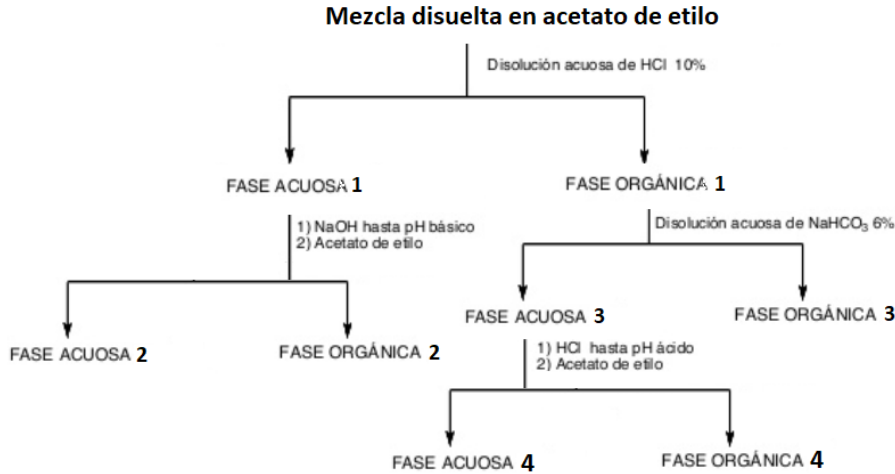
- ¿Cuál de todos los solventes utilizados es el más conveniente para el análisis de los componentes de la muestra? Explica.
- Indica cual/es compuesto/s esperas que revelen con: i) solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina; ii) solución de FeCl_3 . Explica
- ¿Qué técnica cromatográfica utilizarías para separar los componentes de 1g de dicha mezcla? Explica brevemente los pasos que realizarías (método, siembra, elución). Considera que la mezcla es soluble en AcOEt y en CH_2Cl_2 .
- Considera una mezcla de 400 mg compuesta por aproximadamente cantidades iguales de los compuestos **1** y **4**. ¿Qué técnica no cromatográfica podrías emplear para separarlos? Explica.

PROBLEMA 4

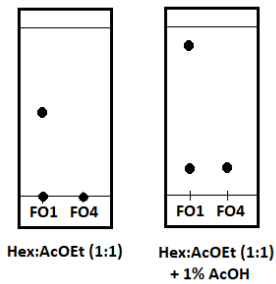
Se tiene una mezcla de los siguientes componentes:



Se desea separarlos por extracción ácido-base, siguiendo el esquema que se presenta a continuación:

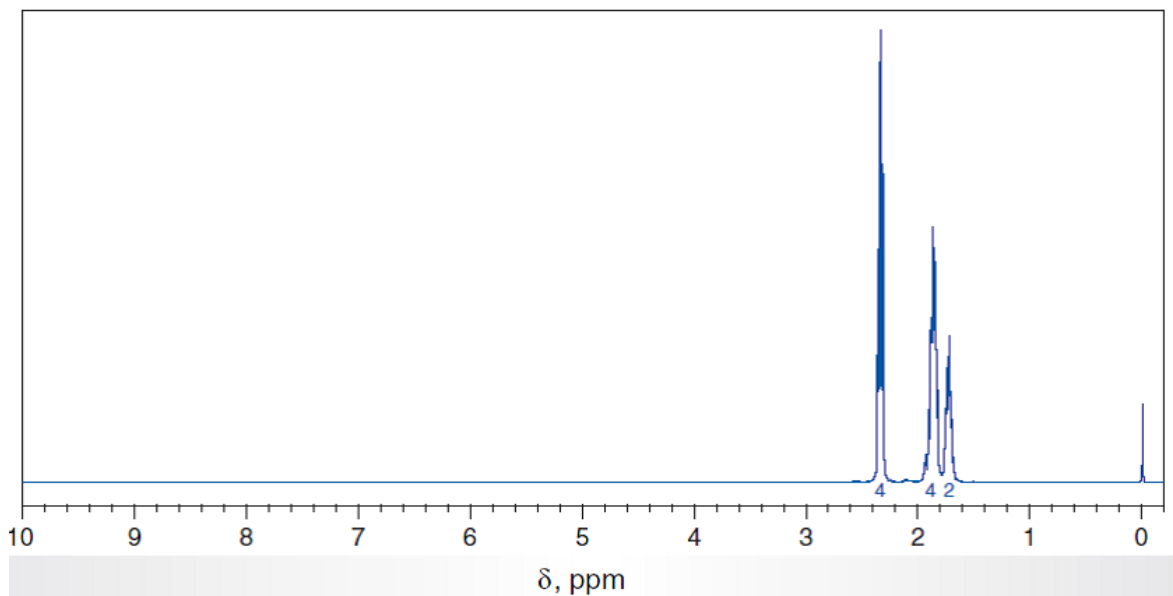


- Indica la composición de cada una de las fases acuosas y orgánicas presentes en el esquema. ¿Es posible separar eficientemente los componentes de la mezcla? Explica.
- Indica cómo verificarías la pureza de los compuestos. Explica.
- Para las fases orgánicas 1 y 4 se realizaron dos CCDs revelando con H_2SO_4 5%/EtOH/calor, obteniéndose las siguientes placas:



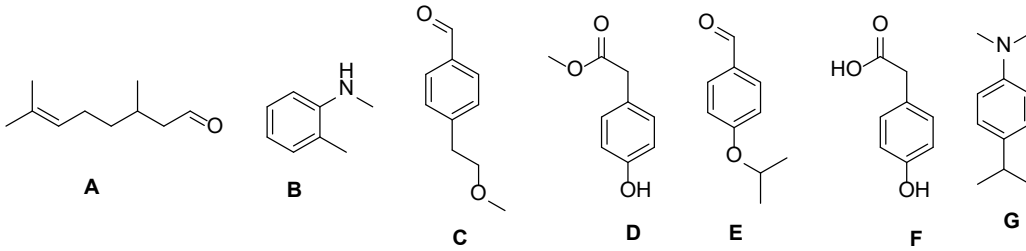
- Analiza las placas obtenidas. Explica. ¿A qué se debe el cambio de R_f al cambiar el solvente de desarrollo? Explica.
- Indicar un revelador selectivo que permita identificar el compuesto menos polar.

- El siguiente espectro de ^1H -RMN corresponde a uno de los compuestos separados. Indica a cuál de ellos pertenece, asignando las señales observadas. Explica. (Nota: el número indicado debajo de cada pico indica la integración relativa de las señales).



PROBLEMA 5

Una muestra está formada por **cuatro** de los compuestos **A-G** que se muestran a continuación:

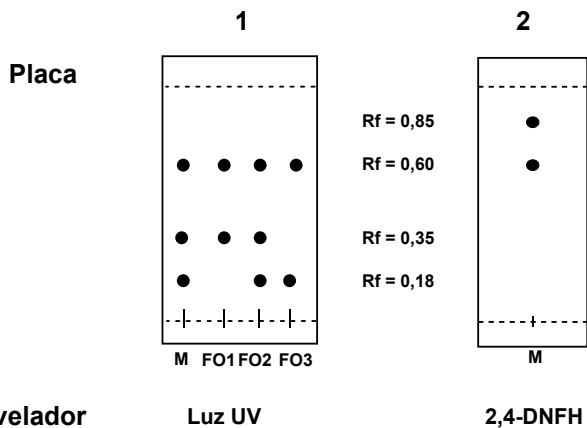


Una porción de la muestra (M) se disuelve en acetato de etilo y 1 mL de esa solución se trata, en tres tubos diferentes, con:

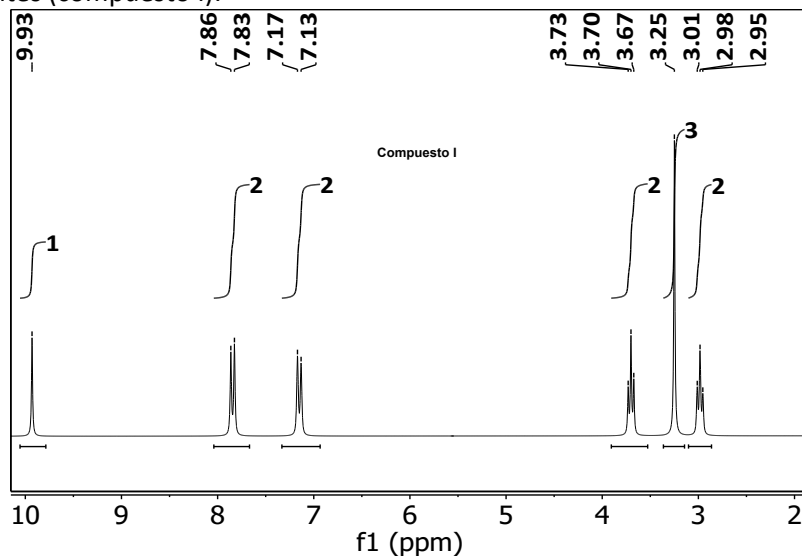
- **Tubo 1:** solución acuosa de NaOH 10%;
- **Tubo 2:** solución acuosa de NaHCO₃ (s.s.);
- **Tubo 3:** solución acuosa de HCl 10%;

Las fases orgánicas resultantes (respectivamente rotuladas **FO1**, **FO2** y **FO3**) se analizaron por CCD sobre silicagel, obteniéndose las siguientes placas utilizando una mezcla Hexano-Acetato de etilo (7:3) como solvente de desarrollo:

Las fases orgánicas resultantes (respectivamente rotuladas **FO1**, **FO2** y **FO3**) se analizaron por CCD sobre silicagel, obteniéndose las siguientes placas utilizando una mezcla Hexano-Acetato de etilo (7:3) como solvente de desarrollo:



La muestra logró ser purificada en base a los tratamientos ensayados. Se obtuvo el siguiente espectro para uno de los componentes (compuesto I):

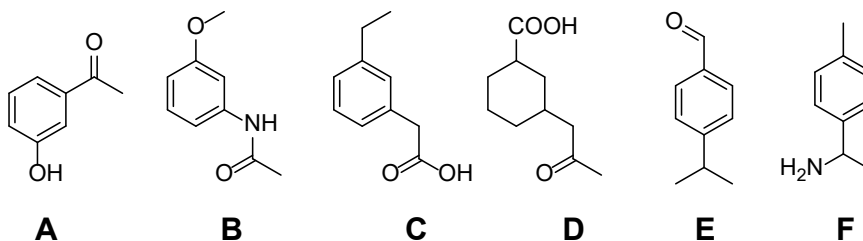


Otro de los componentes (compuesto II) mostró en su espectro de RMN-¹H un doblete a 1,20 ppm que integra para 6 H, un multiplete a 2,87 ppm que integra para 1H, un singulete para 6H a 3,02 ppm y dos dobletes en el rango 6,70-7,00 ppm, que integran cada uno de ellos para 2H.

- Indica cuáles son los cuatro componentes de la muestra, basándose en todos los datos proporcionados. Justifica claramente tu razonamiento. (No es necesario asignar completamente las señales de los espectros, sólo indica cuáles ayudaron a llegar a tu conclusión).
- Justifica las manchas observadas con cada revelador y explica por qué en ningún caso se observan los cuatro compuestos. ¿Qué revelador utilizaría para observar todos los componentes? Asigna un compuesto a cada mancha.
- Explica cualitativamente cómo se modificarían los R_f si se usara como solvente de desarrollo Hexano:Acetato de Etilo (3:7).

PROBLEMA 6

Un estudiante debe separar los componentes de una muestra constituida por algunas de las siguientes sustancias:



Luego de varios intentos encuentra que el solvente óptimo de elución para CCD es hexano/AcOEt (7:3), obteniendo la placa **N° 1** revelada con luz UV (**M** = muestra). A continuación, realiza varios ensayos para determinar cómo hacer una extracción de los componentes de la mezcla para separarlos. Coloca una pequeña cantidad de mezcla en cuatro tubos de ensayos, disuelve con AcOEt y luego agrega a cada uno de ellos una solución acuosa diferente:

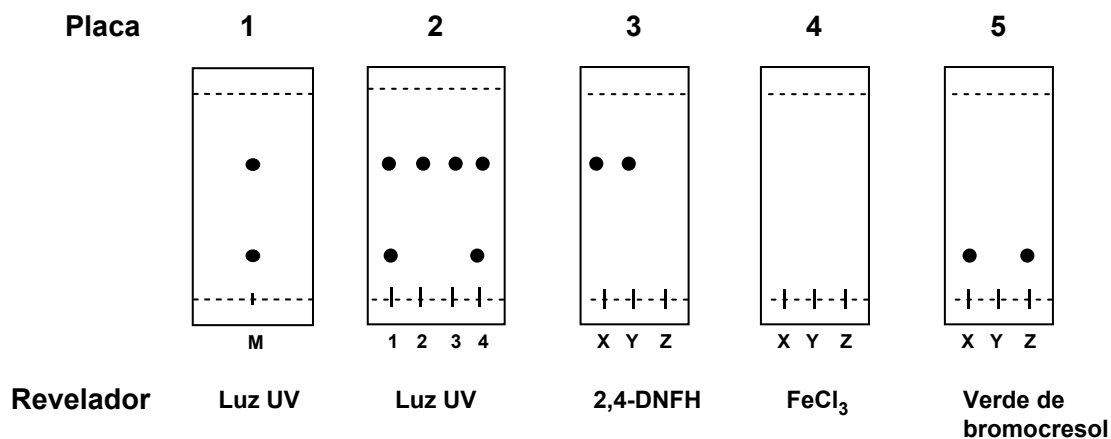
al **tubo 1**: H₂O

al **tubo 2**: NaOH 10%

al **tubo 3**: NaHCO₃ s.s

al **tubo 4**: HCl 10%.

Agita cada tubo y deja reposar para que se separen las fases. Analiza las fases orgánicas por CCD en las mismas condiciones anteriores, obteniendo la placa **N° 2**. Con estos resultados decide disolver toda la masa en CH₂Cl₂ y realizar una extracción en una ampolla de decantación, obteniendo dos fases orgánicas que contienen producto (**FO1** y **FO2**). Finalmente, para poder determinar qué componentes forman la mezcla realiza tres nuevas CCD (placas **N° 3, 4 y 5**; **X**: mezcla original, **Y**: **FO1** y **Z**: **FO2**) con distintos reveladores selectivos (2,4-dinitrofenilhidracina, FeCl₃ y verde de bromocresol). Los resultados obtenidos se muestran a continuación:



- Indique cuántos componentes tiene la mezcla. Justifique.
- Indique cuáles son los compuestos que se encuentran en la mezcla. Justifique su razonamiento.
- Teniendo en cuenta su respuesta anterior, escriba el diagrama de extracción que debería haber seguido el alumno para realizar la extracción de toda la muestra para la obtención de **FO1** y **FO2**. Incluya en el mismo las especies que se encuentran en cada fase. Justifique.
- Explique los resultados obtenidos en las placas N° **3**, **4** y **5**.
- ¿Es posible diferenciar los compuestos de la mezcla (FO1 y FO2) mediante RMN-¹H? Indique de forma cualitativa cuáles serán las **señales características** de cada uno de ellos.
- ¿Cómo se modificarían los Rf's de la placa n° **1** si utiliza hexano:AcOEt 2:8 como solvente de desarrollo? Justifique.

**Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires**

QUÍMICA ORGÁNICA I

Guía de Laboratorio

TRABAJO PRÁCTICO Nº 7

ESTEREOQUÍMICA

SÍNTESIS DE *E*-β-BROMOESTIRENO Y *Z*-β-BROMOESTIRENO

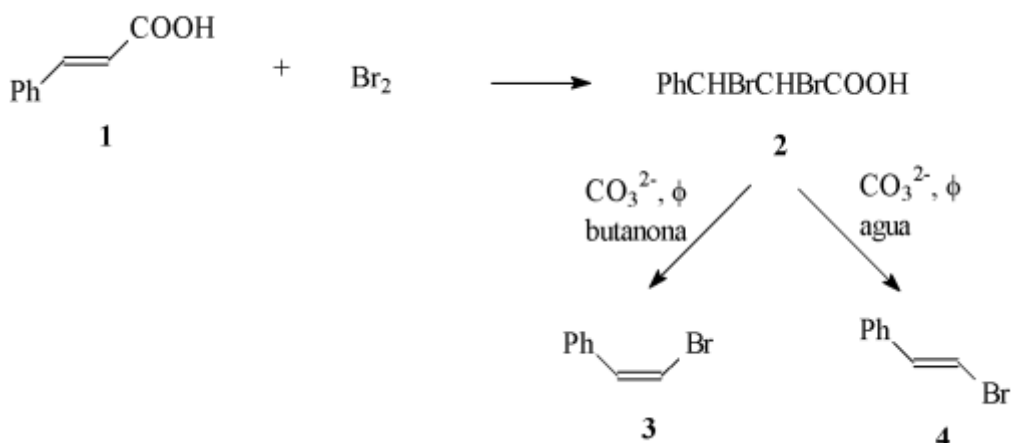
Objetivos

El objetivo principal es llevar a la práctica los conceptos de estereoquímica que se mencionan a continuación:

- Adición estereoespecífica de bromo. Obtención del par de enantiómeros (2*R*,3*S*) y (2*S*,3*R*). Reacción diastereoespecífica.
- Influencia del solvente en el curso estereoquímico de una reacción de eliminación.
- Isomería geométrica *E* y *Z*.

Introducción

En este trabajo práctico se propone la síntesis de 1-bromo-2-feniletileno (β-bromoestireno) a partir del ácido *E*-cinámico (1) mediante una secuencia estereoselectiva de bromación y eliminación descarboxilativa. Esta última reacción aplicada al dibromo derivado (2) conduce al *Z*-β-bromoestireno (3) como único producto si se lleva a cabo en butanona como solvente. Si se realiza en agua, el producto mayoritario es el isómero *E* (4). El *E*-β-bromoestireno (4), si bien no se encuentra en la naturaleza, posee un aroma muy parecido al jacinto y se utiliza en la industria del jabón.



Parte experimental

(IMPORTANTE: Consulte la bibliografía)

A. Ácido (*RS,SR*)-2,3-dibromo-3-fenilpropanoico (2)

En un erlenmeyer de 150 ml, se suspende el ácido cinámico (1.7gr, 11 mmol) en aproximadamente 20 ml de cloroformo. Se agrega lenta y cuidadosamente una solución de bromo 10 M en cloroformo (1.2 ml, 1,1 eq.). Mientras la solución se decolora, se observa la aparición de un sólido blanco. Se agita ocasionalmente por 40-45 min. a temperatura ambiente y la mezcla se enfría a 0 °C hasta que la cristalización haya finalizado (20 minutos). El dibromuro se filtra por succión, se lava con cloroformo frío y se seca. El producto de reacción se analiza por ccd, junto con los patrones correspondientes, usando una mezcla de hexano-acetato de etilo como eluyente.

B. Z-β-Bromoestireno (3)

A una solución de ácido (*RS,SR*)-2,3-dibromo-3-fenilpropanoico(1,0 g; 3,25 mmol) en acetona destilada (15 ml) se agrega carbonato de potasio anhidro (1,0 g) y la suspensión resultante se calienta a reflujo en manta calefactora durante 30 minutos agitando ocasionalmente. La reacción se sigue por ccd usando una mezcla de hexano-acetato de etilo como eluyente. La mezcla se enfría y se vierte en agua (20 ml) y luego se extrae con cloruro de metileno (2 x 20 ml). Las fases orgánicas se combinan, se lavan con agua (10 ml) y se secan (MgSO₄). Se filtra el desecante y el filtrado se evapora en un balón tarado para obtener un producto que es un aceite amarillento (calcule rendimiento).

C. E-β-Bromoestireno (4)

En un balón de 100 ml, se suspende ácido (*RS,SR*)-2,3-dibromo-3-fenilpropanoico(1,0 g; 3,25 mmol) en una solución de carbonato de sodio 10 % (15 ml). Se calienta a reflujo por 20 minutos. La reacción se sigue por ccd usando una mezcla de hexano-acetato de etilo como eluyente. Luego de enfriar, se procede a la purificación como en la técnica anterior.

D. Análisis de los productos

Se procederá al análisis de los productos de reacción (isómeros geométricos del β-bromoestireno) por cromatografía gaseosa (ver TP N°8) y se observará la proporción de los isómeros geométricos obtenidos en cada reacción. Se discutirán los resultados.

Como complemento, y a modo de ejemplo, se realizará un espectro de RMN 1H y se discutirán los resultados.

E. Bibliografía

1. Covari, L., Mc Lee, J. R. & Zanger M. J. J. Chem. Ed. 1991, 68, 161.
2. Mestdagh, H. & Puechberty, A. J. Chem. Ed.1991, 68, 515.
3. Strom, L. A., Anderson, J. R. & Gandler, J. R. J. Chem. Ed.1992, 69, 588.

**Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires**

QUÍMICA ORGÁNICA II

Guía de Laboratorio

PRÁCTICA Nº 4
CONDENSACIÓN ALDÓLICA Y RELACIONADAS
SÍNTESIS DE UN COMPUESTO ORGÁNICO A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS SENCILLAS.
CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE UN ALDEHÍDO AROMÁTICO Y UNA CETONA SIMÉTRICA

DISEÑO DE UN EXPERIMENTO

Se dispone de los siguientes compuestos carbonílicos:

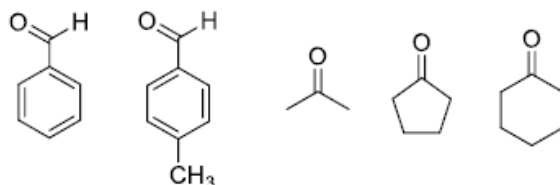


Figura 1

El docente indicará que productos de condensación aldólica deberá sintetizar, por lo que deberá elegir los compuestos de partida apropiados. Con dicho fin, será necesario que se adapte la técnica general a cada caso particular.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En un Erlenmeyer de 125 mL se mezclan la cetona (7,0 mmol), el aldehído (20 mmol), etanol 95 % (10 mL) y solución acuosa de hidróxido de sodio 2 N (7,5 mL). Se deja reaccionar la mezcla a temperatura ambiente, agitando periódicamente y raspando las paredes del recipiente para inducir la cristalización del producto. En algunos casos, la precipitación es completa al cabo de 15-20 min.; en otros, puede requerir 2-3 horas. Para acelerar la reacción se puede calentar en un baño de agua hirviendo durante 15 min. y luego dejar enfriar a temperatura ambiente. En los casos en los que el punto de ebullición de la cetona permita su detección por cromatografía, se sigue el curso de la reacción por c.c.d., sembrando como testigos los compuestos de partida. Solventes de desarrollos recomendados: cloruro de metileno puro o mezclas de hexano acetato de etilo (9:1 u 8:2). Cuando la reacción se completa, se comprueba la ausencia de la cetona (reactivo en defecto) en la mezcla de reacción.

Una vez finalizada la reacción, se enfría la mezcla en baño de hielo y se filtra el precipitado obtenido al vacío. El producto crudo se lava sucesivamente con porciones frías de etanol 95 % (5 mL), ácido acético al 4 % en etanol 95 % (5 mL) y finalmente etanol 95 % (5 mL). Una vez seco, se determina el punto de fusión y se compara con el dato obtenido en la búsqueda bibliográfica. Se pesa y se calcula el rendimiento.

Todo o una parte del producto sintetizado se recrystaliza de etanol 95 %, etanol-agua o tolueno; se realizan previamente ensayos en pequeña escala para elegir el mejor solvente de recrystalización. Se determina nuevamente el punto de fusión.

ANÁLISIS POR RMN-1H

A continuación, se muestran los espectros de RMN-¹H de 6 compuestos que pueden obtenerse por una reacción de condensación aldólica entre un aldehído aromático y una cetona simétrica que se muestran en la figura 2. Analíalos a fin de elucidar sus estructuras e indica los compuestos a partir de los cuales fueron sintetizados.

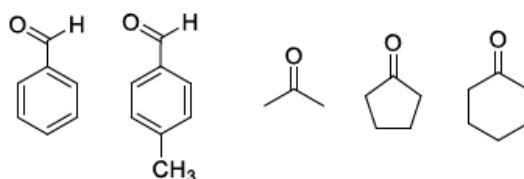
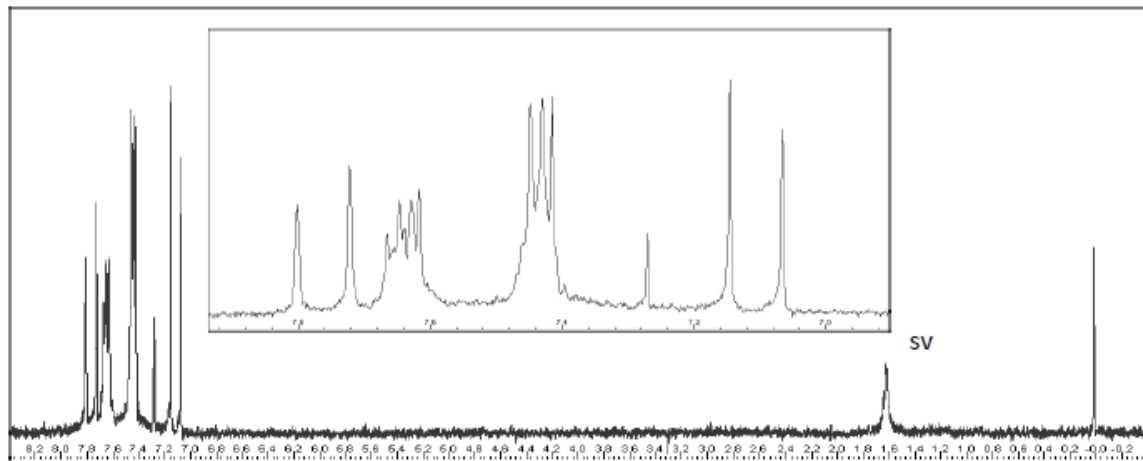
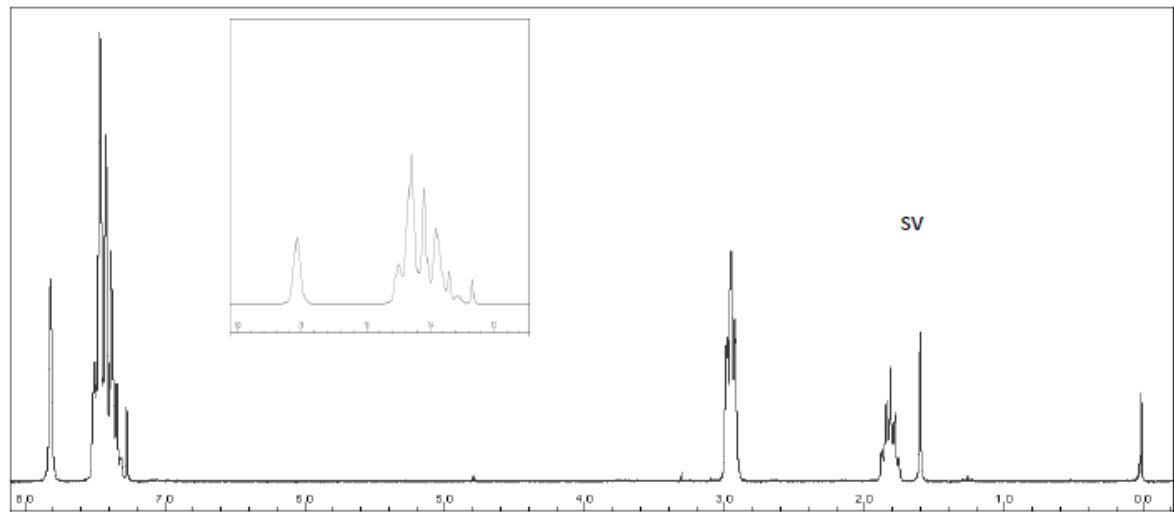


Figura 2

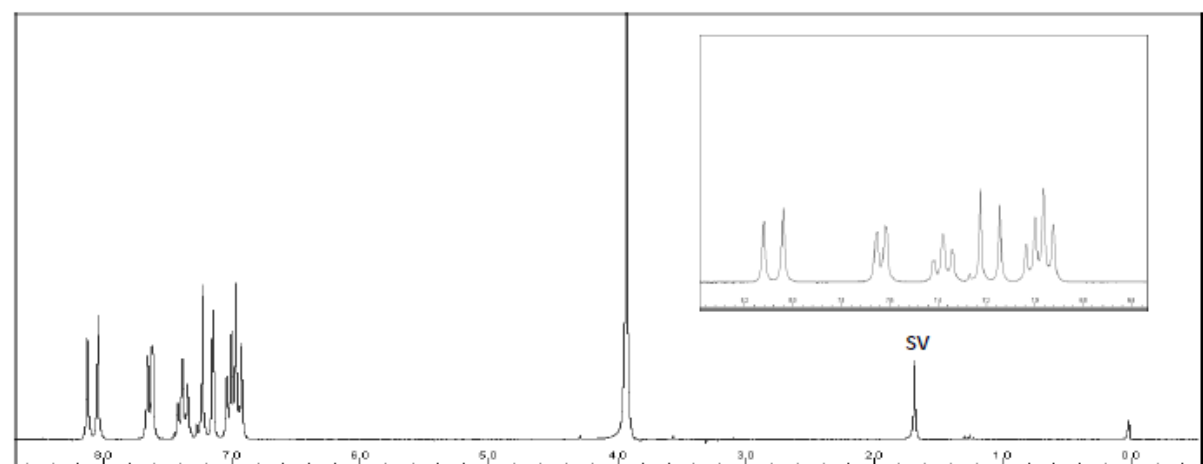
Compuesto 1 ($C_{17}H_{14}O$, P.f. = 110-111 °C)



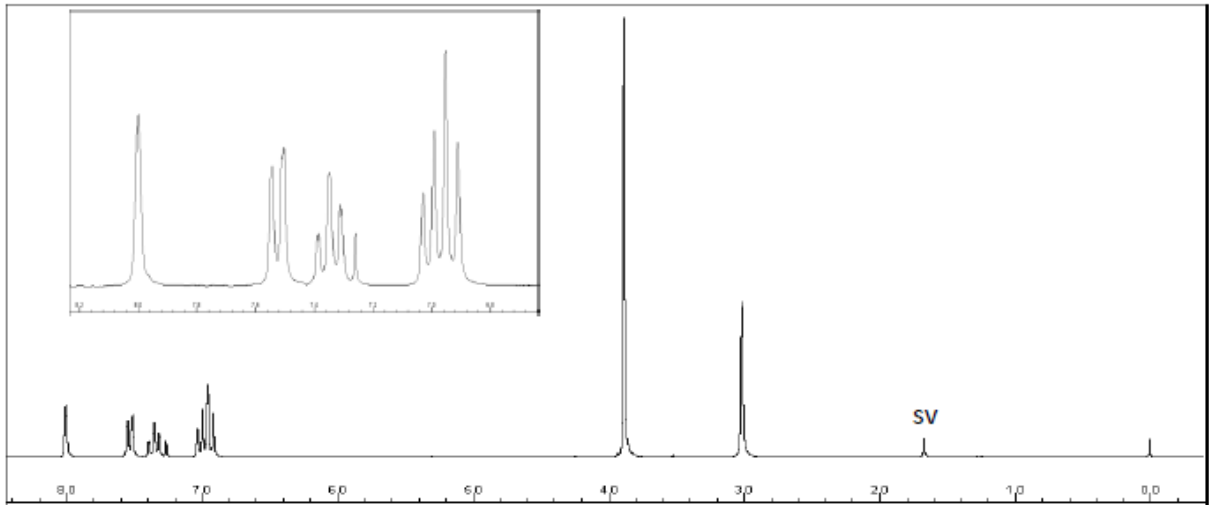
Compuesto 2 ($C_{20}H_{18}O$, P.f. = 118 °C)



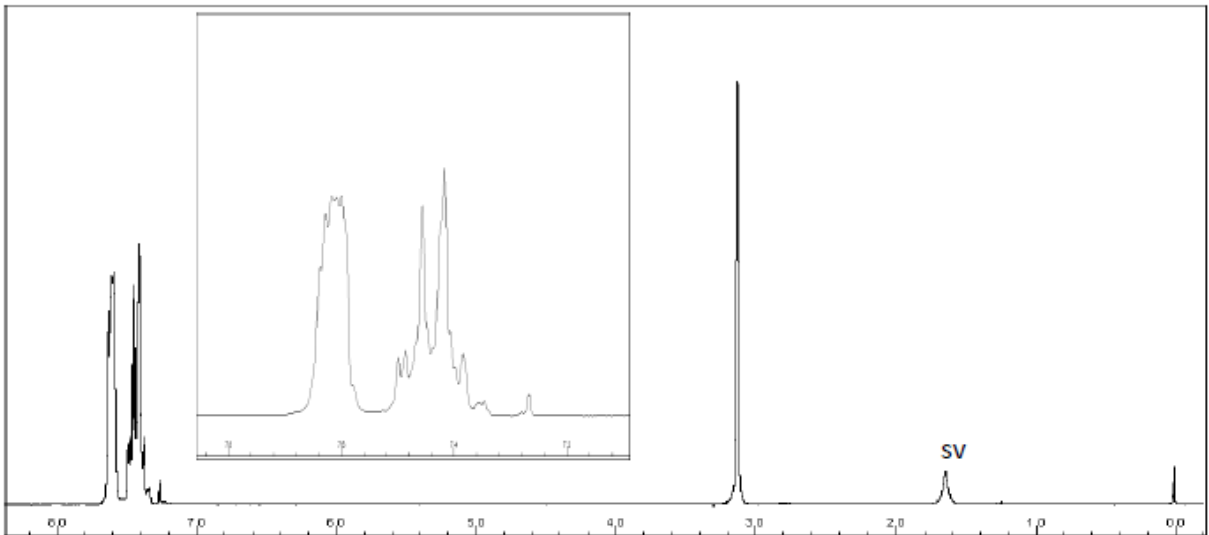
Compuesto 3 ($C_{19}H_{18}O_3$, P.f. = 122 °C)



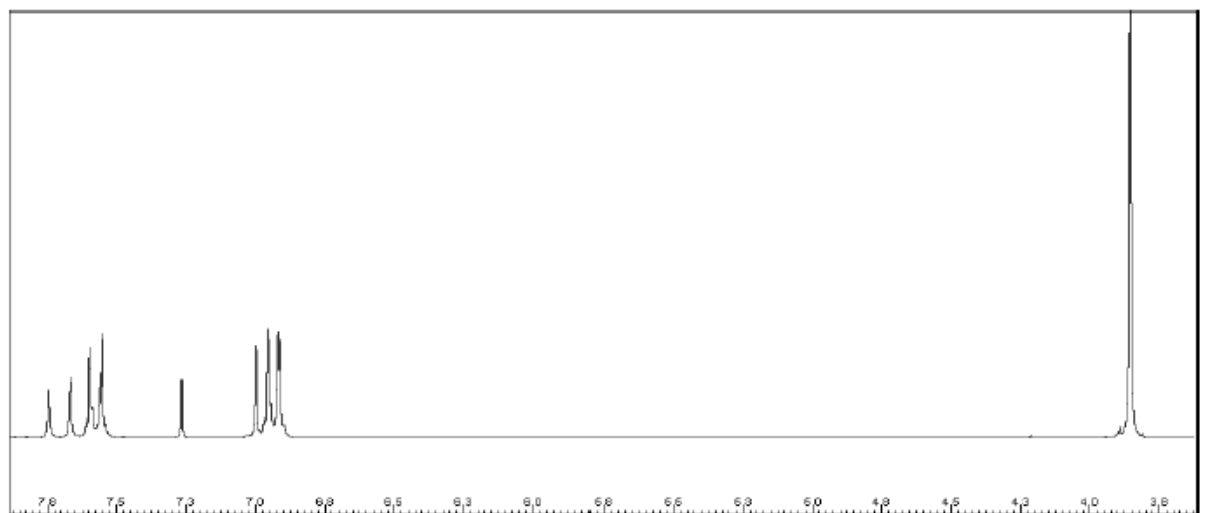
Compuesto 4 ($C_{21}H_{20}O_3$, P.f. = 174 °C)



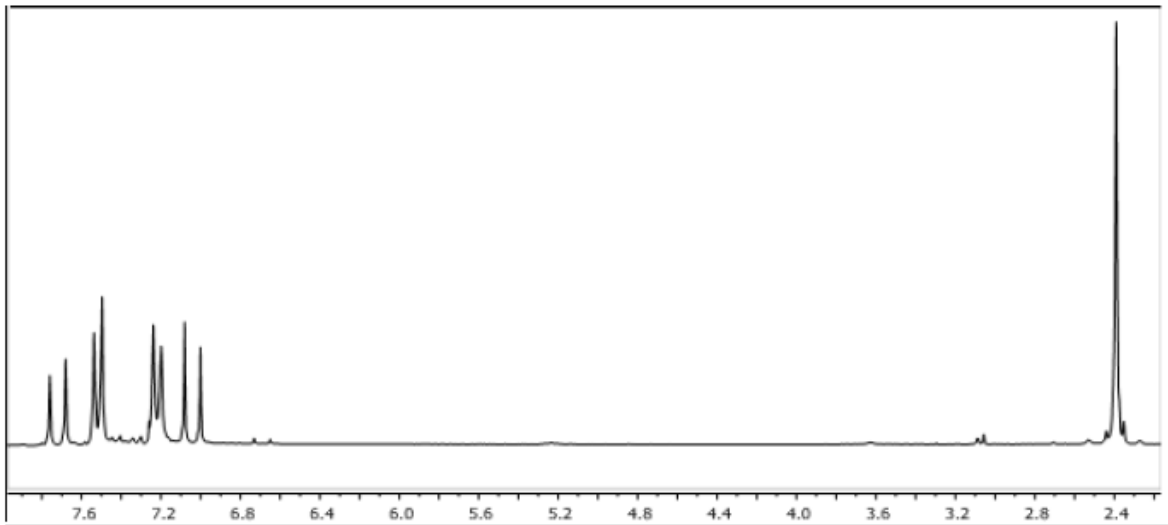
Compuesto 5 ($C_{19}H_{16}O$, P.f. = 189-192 °C)



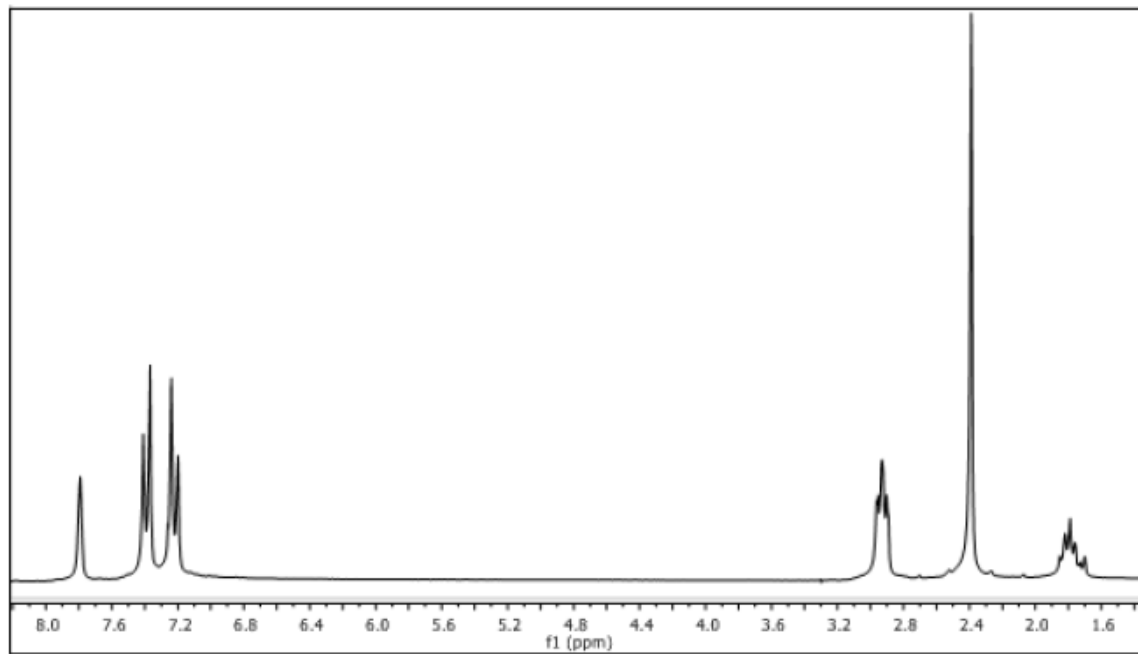
Compuesto 6 ($C_{19}H_{18}O_3$, P.f. = 128-129 °C)



Compuesto 7 ($C_{19}H_{18}O$, Pf = $175^{\circ}C$)



Compuesto 8 ($C_{22}H_{22}O$, Pf = $170^{\circ}C$)



Compuesto 9 ($C_{22}H_{22}O_3$, Pf = 159°C)

