

En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, el día 10 de agosto de 2026 se expone en cartelera digital el tema para la prueba de oposición del Concurso para proveer 23 ayudantes de segunda DP área QO, Departamento de Química Orgánica (Res. CD N°856/26).

Los postulantes deberán exponer **UNO** de los siguientes temas (durante 10 minutos, más 5 minutos adicionales de preguntas):

- TP N°4, Laboratorio 1 de Química Orgánica. Extracción y cromatografía en capa delgada.
- TP N°6, Laboratorio 1 de Química Orgánica. Cromatografía en columna.
- TP N°7, Laboratorio 1 de Química Orgánica. Estereoquímica: Síntesis de *E*-β-bromoestireno y *Z*-β-bromoestireno.

CRONOGRAMA DE EXPOSICIÓN ESTIMADO (DEBERÁN PRESENTARSE CON 30 MINUTOS DE ANTELACIÓN)		
DATOS POSTULANTE		DÍA Y HORA
Orden	Apellido y Nombres	MARTES 18 DE AGOSTO
1	AINCHIL, Santiago	de 9-10 h
2	ALONSO, Joaquín	
3	ANDRADA, Alejo	
4	BALAGUER, Rafael	
5	BALLESTEROS, Melanie Sol	de 10-11 h
6	BARREIRO, Joaquín Ignacio	
7	BENDRANAS, Pilar	
8	BLANCO, Julia Sofia	
9	CARABAJAL, Edgardo Stephano x REINOSO, J. (52)	de 11.30-12.30 h
10	CARABELLI, Camila	
11	CARRIZO, Franco	
12	CHORNI, Lucía	
13	CIARLANTINI, Genaro Ramon	de 13.30-14.30 h
14	CINGOLANI CÓRDOBA, Agustina Belén	
15	CONDORÍ QUIÑONES, Alan Gabriel	
16	CORVALAN CABRAL, Guadalupe Anahi	
17	CUBAS, Bautista	desde 14.45 h
18	DANERI, Juan Pablo x MAIOLO (34)	
19	DAYAN, Ilan Jaime	
20	DEBEVEC, Lucia Clara	
21	DELFINO, Magdalena	
22	DI PAOLO, Valentina	
		MIERCOLES 19 DE AGOSTO
33	LUTZHERRERO, Jennifer Daniela	9 a 10
34	MAIOLO, Valentin Ignacio x DANERI (18)	
23	DUPUY, Mateo	
24	ENCISO PERALTA, Múle	
25	ESCUDERO ARIOVICH, Juana	de 10 a 11
26	GOMEZ GIMENEZ, Morena	
27	GONZALEZ ZOIA, Fermin	
28	ITURRIAGA, Celina	
30	LABORDE, Iara	de 11 a 13
31	LEVIN MARINO, Juan Pablo	
32	LEVY BANEGAS, Milagros Emilia	
29	KHATCHIKIAN, Victoria Laura (12 ó 12.15 h)	
35	MANDELBAUM, Matias Uriel	
36	MANTARAS, Lara x SENA, J. (57)	desde 14:30
37	MASSIMINI KESTERNICH, Ernesto Facundo	
38	MAYA PIETRASANTA, MARIA MORENA	
39	MEDINA, Ignacio x UCHITEL, C. (59)	
40	MIRO, Mateo	

JUEVES 20 DE AGOSTO

41 MOAVRO, Inés x VILLANUEVA BISCIA (60)
42 MOLLERACH, Francisco
43 NADALE, Leticia
44 OLIVETO, Joaquín

9 a 10

45 PARDO ARGERICH, Catalina
46 PAVAN, Franco Augusto
47 RACCUIA, Patricia
48 RAIMONDI, Lucio

10 a 11

49 RAPISARDI, Valentino Andres
50 RAVIGNANI FERRARI, LUMILA
51 REINOSO, Florencia Abril
52 REINOSO, Julieta x CARABAJAL (9)

11.30 a 12.30

53 RIOS, CÉSAR AGUSTÍN
54 RODRIGUEZ, Tomas Aaron
55 SARABIA, Fiorella Noelí
56 SBERNA, Xavier Sasha

13:30 a 14.30

57 SENA, Jolene x MANTARAS, L. (36)
58 TUGNARELLI, Valentina
59 UCHITEL, Carolina x MEDINA, Ignacio (39)
60 VILLANUEVA BISCIA, Ulises x MOAVRO, I. (41)
61 VOLONTÉ, Malena
62 VULEJ DUMON, Violeta

desde 14:45

IMPORTANTE

Las exposiciones son PRESENCIALES en el AULA SEMINARIO del Departamento de Química Orgánica



DRA. MALENA LANDONI
JURADO TITULAR



DRA. EVANGELINA REPETTO
JURADO TITULAR



DR. CRISTIAN R. RODRÍGUEZ
JURADO TITULAR

TRABAJO PRÁCTICO N° 4

EXTRACCIÓN Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA DELGADA

Objetivos

- Introducir la técnica de extracción y su manipulación experimental.
- Introducir la técnica de cromatografía en capa delgada.

Introducción

El proceso de extracción es empleado generalmente en el aislamiento de productos naturales y separación de mezclas. Consiste en agregar a la mezcla, un solvente que disuelva selectivamente un componente permitiendo su separación. En algunos casos, cuando lo que se remueve de la mezcla es una impureza, se lo denomina lavado.

La cromatografía es una técnica de purificación basada en la separación selectiva de los componentes de una mezcla por acción de una fase móvil que se desplaza a través de una fase estacionaria donde se encuentran los componentes de la mezcla. En la cromatografía en capa delgada (CCD o TLC, thin layer chromatography), se usa una placa de vidrio, aluminio o plástico como soporte de la fase estacionaria.

Desarrollo experimental

Es importante que recuerden traer frascos chicos con tapa, tipo mermelada, para la realización de esta práctica

A. Análisis de los componentes de la mezcla por CCD

Se coloca una punta de espátula de la mezcla a separar en un tubo de ensayos y agregar 1 ml de cloruro de metileno (CH_2Cl_2). Se agita hasta su disolución.

Se preparan 3 cubas cromatográficas utilizando como solventes mezclas de hexano-AcOEt (7:3), (1:1) y (3:7) y se dejan saturar por unos minutos antes de ser usadas. Se siembran 3 placas de sílica con la solución anterior y se eluye cada placa en las cubas preparadas anteriormente. Se marca con lápiz el frente alcanzado por el solvente. Se revela la placa con luz UV y se calcula las relaciones de frente (R_f) obtenidas para los distintos componentes. Las placas obtenidas se esquematizan en el cuaderno o se les toma una foto, se identifica el número mínimo de componentes de la mezcla y se relaciona los R_f obtenidos con la polaridad del solvente.

En función de los resultados obtenidos, se elige la composición de la mezcla de solventes que permita la mejor separación de los componentes para su identificación. En caso de que ninguna CCD sea adecuada, utilizar otra mezcla de hexano-AcOEt o bien mezclas de diclorometano-metanol.

B. Identificación del comportamiento ácido-base de la muestra

Para llevar a cabo la separación de una mezcla insoluble en agua se realiza en primer lugar una microextracción de los componentes para determinar sus características ácido-base.

Se disuelven una punta de espátula de la muestra en 4 ml de acetato de etilo. Se preparan 4 tubos de ensayo conteniendo 1 ml de agua, NaOH 10%, NaHCO_3 s.s. o HCl

10% (ver esquema). Sobre cada tubo se vuelca 1 ml de la solución de muestra preparada previamente) y se agita vigorosamente.

Se deja decantar hasta que se produzca la separación de fases. Se analiza la fase superior (AcOEt) de cada tubo por CCD en el solvente determinado en el punto **A**. En función de los resultados obtenidos se determina el comportamiento ácido-base de cada uno de los componentes de la mezcla.

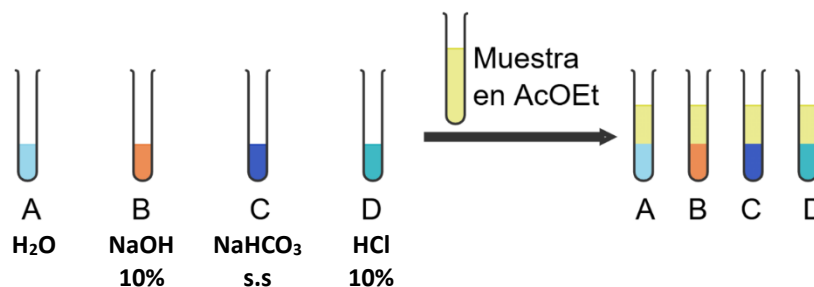


Figura 1- Microextracciones para determinación de comportamiento ácido-base.

C. Separación de mezclas insolubles en agua

Como esquema base y para tener en cuenta las cantidades, se ejemplificará la separación mediante el Esquema 1, sin embargo, en base a las propiedades ácido-base de la muestra a separar, 300-500 mg de una mezcla sólida de dos componentes, se deberá diagramar el esquema de extracción adecuado para la muestra dada.

Antes de proceder a realizar la separación, consultar con el docente respecto del esquema propuesto para su mezcla.

La muestra sólida se disuelve en 20 ml de CH_2Cl_2 (**1**). La solución orgánica (**1**) se extrae con NaHCO_3 (s.s.) (3×15 ml), agregándolo lentamente, con cuidado y agitación (¿por qué?). Así queda una solución acuosa alcalina de $\text{pH} \approx 8$ (**2'**) y una solución orgánica de cloruro de metileno (**2**).

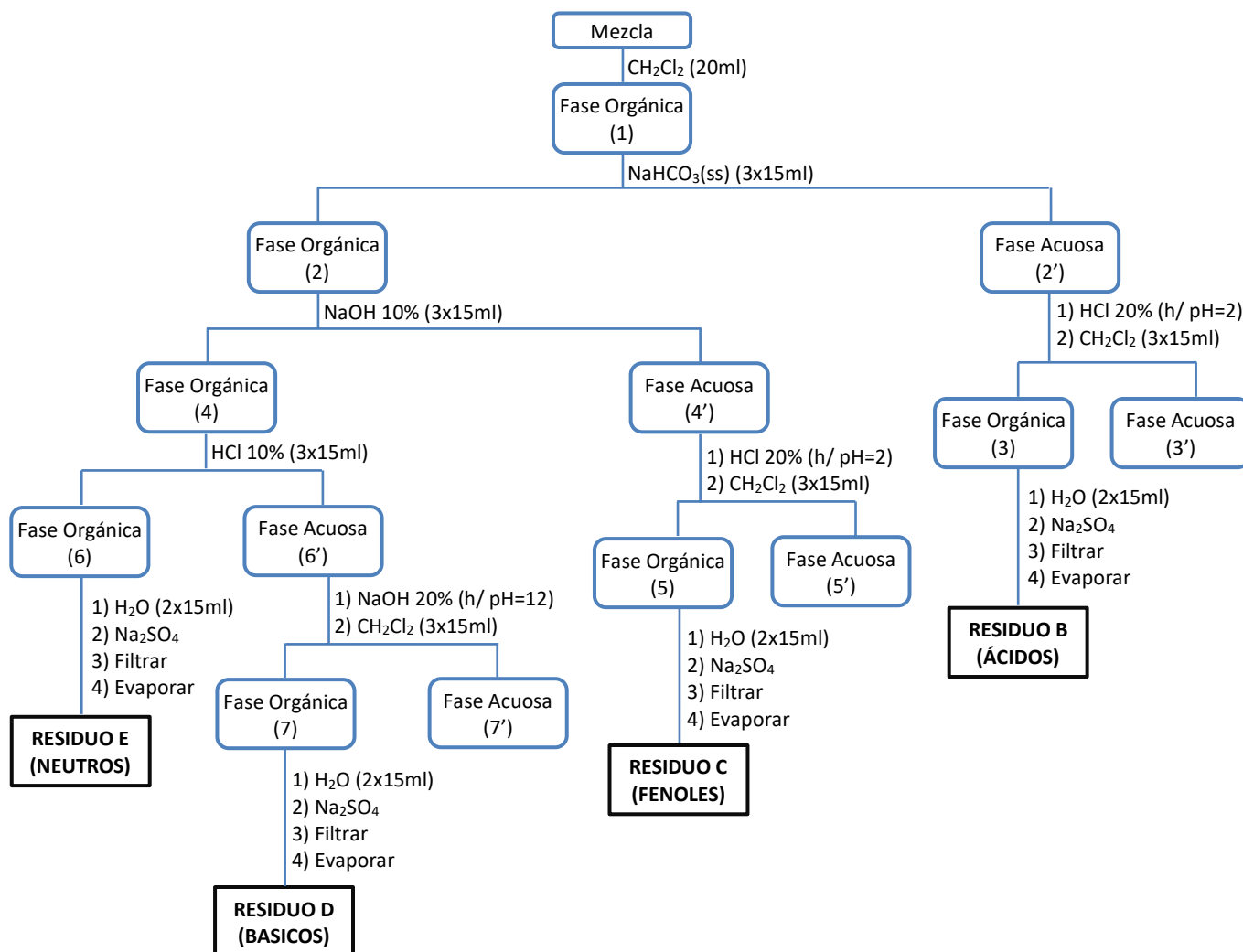
A continuación, se procede a acidificar la solución alcalina (**2'**) con HCl 20% hasta $\text{pH} = 2$, luego de lo cual se extrae con CH_2Cl_2 (3×15 ml). El extracto orgánico obtenido (**3**) se lava con agua (2×15 ml), se seca con Na_2SO_4 (anh.), se filtra a un balón seco con boca esmerilada y se evapora el solvente a presión reducida en un evaporador rotatorio, obteniéndose el **residuo B (ácidos)**.

La solución orgánica (**2**) que fue extraída anteriormente, se extrae ahora con NaOH 10 % (3×15 ml). La solución acuosa básica resultante (**4'**) se lleva hasta $\text{pH}=2$ con HCl 20 % y se extrae con CH_2Cl_2 (3×15 ml), se obtiene así la solución orgánica (**5**). Dicha solución (**5**) se lava con agua (2×15 ml), se seca con Na_2SO_4 (anh.), se filtra a un balón seco con boca esmerilada y se evapora el solvente en un evaporador rotatorio. Se obtienen de esta forma el **residuo C (fenoles)**.

La solución orgánica (**4**), de la cual se han extraído ya todos los componentes ácidos, se extrae con HCl 10% (3×15 ml); quedando una solución acuosa ácida (**6'**) y una fase orgánica (**6**). La solución acuosa ácida (**6'**) se alcaliniza con NaOH 20% hasta $\text{pH}=12$ y se extrae con CH_2Cl_2 (3×15 ml), obteniéndose la fase orgánica (**7**). Ésta se lava con agua (2×15 ml), se seca con Na_2SO_4 (anh.), se filtra a un balón seco con boca

esmerilada y luego se elimina el solvente en un evaporador rotatorio, obteniéndose el **Residuo D (básicos)**. La fase orgánica (6) se lava con agua (2 x 15 ml), se seca con Na₂SO₄ (anh.) y se filtra a un balón seco con boca esmerilada. Se elimina el solvente en un evaporador rotatorio y se obtiene el **Residuo E (neutros)**.

NOTA: Para determinar la masa de compuesto, puede pesarse previamente el balón vacío y luego de evaporar, y obtener así la masa de compuesto por diferencia.



Esquema 1- Diagrama extendido de extracción ácido-base.

D. Identificación de los componentes de la mezcla por cromatografía en placa delgada.

Una vez aisladas y separadas las sustancias que componen la mezcla, para comprobar la eficacia del proceso separativo, se siembra separadamente en una placa CCD, las fracciones separadas a los costados y la mezcla original en el centro, y se eluye utilizando el solvente determinado en A.

A continuación, se procede a identificar cada uno de los componentes aislados por comparación con patrones disponibles. Los docentes entregarán dos patrones por cada sustancia incógnita, uno de los cuales corresponde a la identidad de la misma. Para cada sustancia incógnita, se siembra una placa de CCD con la sustancia aislada en el centro y un patrón a cada lado. Si surgen dudas en la identificación debe variarse la composición del solvente de manera tal de poder asegurar la identidad de los compuestos por CCD.

TENER EN CUENTA COMO CRITERIO QUE LA IDENTIFICACIÓN SIEMPRE SE REALIZA POR LA NEGATIVA.

E. Uso de reactivos reveladores.

Una vez que se tengan indicios sobre la identidad de los componentes que formaban la mezcla, se puede obtener información adicional mediante el uso de reactivos reveladores. 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.

Para cada una de las placas CCD obtenidas en D, luego de ser reveladas bajo lámpara UV 254nm, se revelarán también haciendo uso de un reactivo revelador adecuado, seleccionado en base a la información que se tiene sobre los grupos funcionales presentes en las moléculas.

Reactivos reveladores disponibles:

- Vapores de Iodo (compuestos insaturados).
- H_2SO_4 al 5% en EtOH y calor (universal).
- Reactivo de Cerio-Molibdeno 5% en H_2SO_4 5% en EtOH y calor (universal).
- Revelador de 2,4-dinitrofenilhidrazina 0,5% en HCl 2M (compuestos carbonílicos).
- Revelador de FeCl_3 1% (fenoles).
- Revelador de Ninhidrina 2% en BuOH/EtOH (aminas).
- Revelador de Verde de Bromocresol (ácidos).

TRABAJO PRÁCTICO N° 4

EXTRACCIÓN Y CROMATOGRAFÍA EN CAPA DELGADA

1. Defina cromatografía. ¿Cuántos tipos de técnicas cromatográficas se pueden distinguir en base a la naturaleza de la fase móvil y de la fase estacionaria?
2. ¿En qué se basa la cromatografía de adsorción? Nombre los adsorbentes más usados.
3. ¿Cómo influyen la polaridad de los compuestos a separar y la naturaleza del adsorbente y del solvente de elución en la retención?
4. ¿A qué se llama serie eluotrópica? Ordene los siguientes solventes en base a su orden creciente de elución: hexano-acetato de etilo 40:60, hexano, cloruro de metileno-metanol 1:9, metanol.
5. Las placas cromatográficas para CCD generalmente se comercializan como láminas (20x20cm) que hay que cortar del tamaño adecuado. ¿Cuáles son los materiales más usados como soporte y cuál es el espesor de la capa de adsorbente?
6. ¿Cómo se procede experimentalmente para analizar una mezcla por CCD?
7. ¿Cómo se visualizan las manchas presentes en la placa luego del desarrollo de la misma?
8. Nombre cuatro reveladores. ¿Para qué clase de compuestos son y por qué?
9. ¿Qué es el R_f y cómo se determina?
10. ¿Cuáles son las principales aplicaciones de la CCD analítica?
11. ¿Cómo se procede para monitorear el curso de una reacción en la cual el reactivo y el producto tienen R_f similar?
12. ¿Para qué se utiliza la cromatografía en capa delgada preparativa? Describa como se realiza dicha técnica. ¿Qué tipo de placas se utilizan?
13. ¿Cuál es la importancia de la saturación de la cuba con el solvente a utilizar previamente a la realización de la cromatografía?
14. Si se disponen de dos solventes cuyas constantes se indican en la tabla, para disolver una sustancia desconocida **X** a cromatografiar en CCD. ¿Qué solvente usaría y por qué?

Solvente	DMSO	CH ₂ Cl ₂
Solubilidad de X (mg/ml)	18	10
Pto. de ebullición (°C)	180	41

15. Defina constante de partición ¿de qué factores depende? Demuestre claramente por qué es conveniente hacer **n** extracciones de volumen **V** y no una sola extracción de volumen **nV**.
16. ¿Qué precauciones debe tener cuando trabaja con éter?
17. ¿Por qué la evaporación de los solventes de los extractos se realiza a presión reducida?
18. ¿Puede emplearse ácido sulfúrico para secar el extracto clorofórmico de una sustancia?
19. Una muestra A de 12,5 g impurificada con un 20% de residuos celulósicos está disuelta en 100 ml de solvente acuoso y se procede a extraerla con tolueno, el coeficiente de distribución a 25 °C es D=17. Demostrar que conviene más: realizar una extracción con 100 ml de tolueno o dos con 50 ml c/u con el mismo solvente.

20. ¿Qué porcentaje aproximado de un compuesto A se extraerá a partir de 100 ml de solución acuosa de A efectuando dos lavados con 50ml de tolueno c/u, si A tiene la misma solubilidad en los dos solventes?
21. Se tienen 10g de una mezcla en partes aproximadamente iguales de p-metoxibenzoato de metilo, ácido benzoico y m-nitroanilina, con los siguientes datos:

	p.f. °C	Solubilidad (g/100ml de solvente)		
		agua	alcohol	éter
	48	Insoluble	Soluble	soluble
	122	0,21	46,6	66
	114	0,11	7,1	7,9

¿Cuál es el procedimiento adecuado para separar la mezcla y obtener los componentes por extracción ácido-base? Describalo.

22. Esquematice el proceso de extracción ácido-base de una mezcla de 2 g de cada uno de los siguientes componentes en compuestos:

	Solubilidad en agua	Solubilidad en éter
	insoluble	soluble
	insoluble	soluble
	soluble	insoluble
	insoluble	soluble
	insoluble	soluble

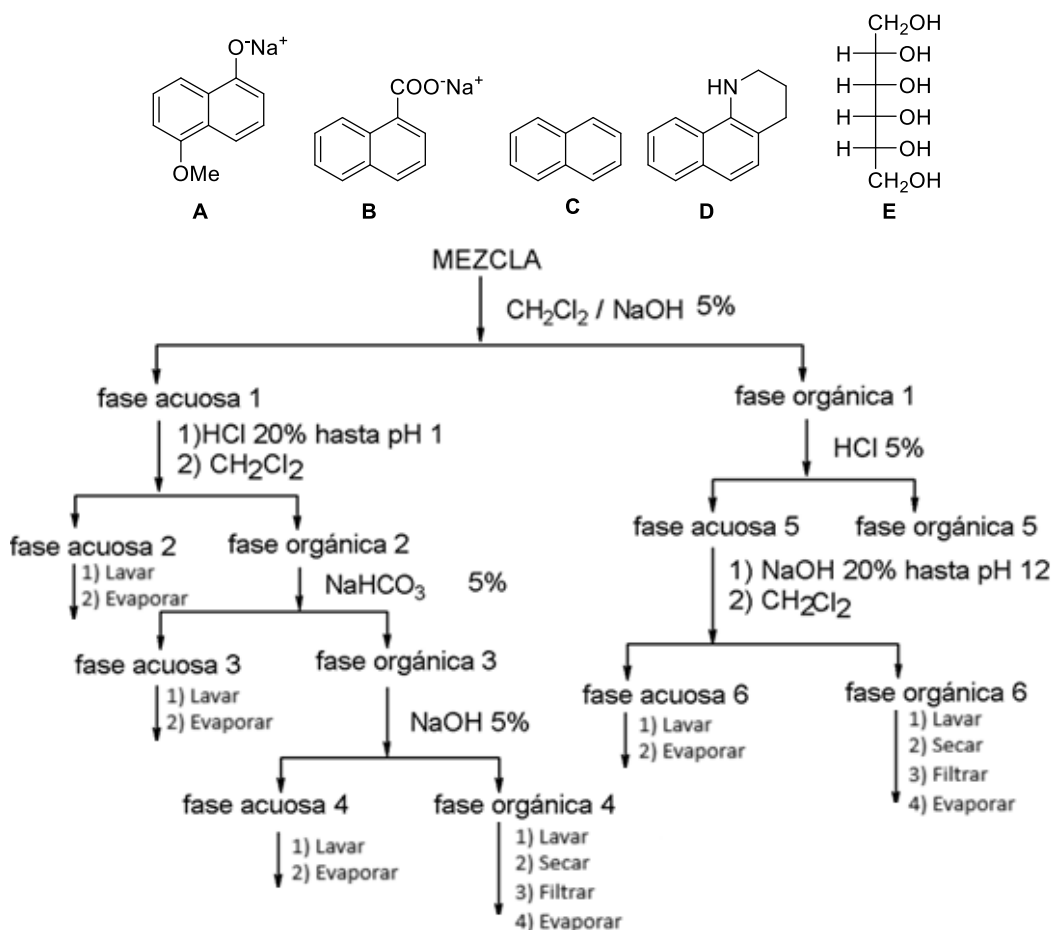
23. Se tienen 100 ml de una solución alcohólica que contiene 2 g de c/u de los compuestos, que se indican en la tabla. Proponga un procedimiento basado en extracción ácido-base para obtener los 4 compuestos por separado.

	p.f. (°C)	p.eb. (°C)	Solubilidad (g/100ml de solvente)		
			agua	alcohol	éter etílico
	170	286	6	soluble	soluble
	122	294	0	12	77
	80	218	0	4	soluble
	110	306	0	soluble	soluble

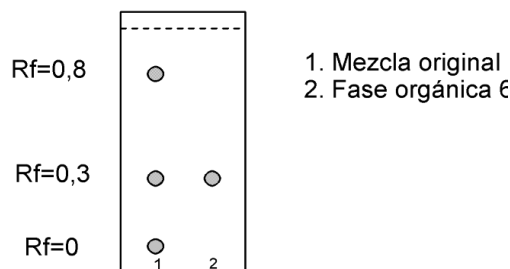
24. Proponga un esquema de separación para las siguientes mezclas:

- a) m-propiltolueno (p.eb. 182 °C), anilina (p.eb. 183 °C, base débil), bencilamina (p.eb. 185 °C, base fuerte).
- b) ácido acético (p.eb. 118 °C), butanol (p.eb. 116 °C).
- c) fenol (ácido débil), o-nitrofenol, p-nitrofenol.

25. Una mezcla sólida formada por los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E** se separó utilizando solamente métodos extractivos, de acuerdo con el esquema que se indica a continuación:

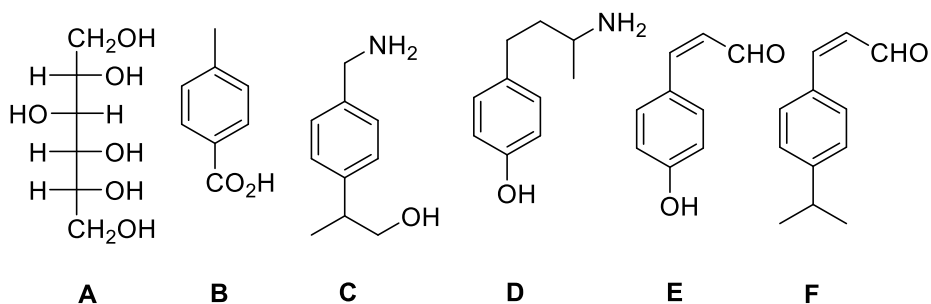


- a) Formule los productos orgánicos presentes en cada una de las fases, si los hubiera. Justifique.
- b) La mezcla original y la fase orgánica 6 se analizaron por cromatografía en capa delgada de sílica gel, utilizando un solvente de desarrollo y un revelador adecuados. Se obtuvo el siguiente cromatograma:

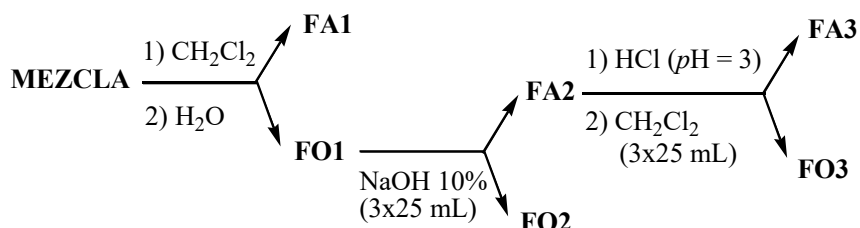


Indique cuál o cuáles son los compuestos responsables de cada mancha. Justifique.

26. Se desea separar los componentes de una mezcla sólida que contiene algunos de los siguientes compuestos:

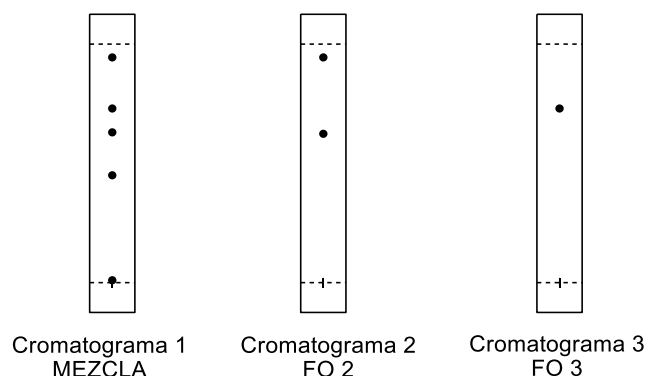


La mezcla sólida se sometió al siguiente esquema de extracción:



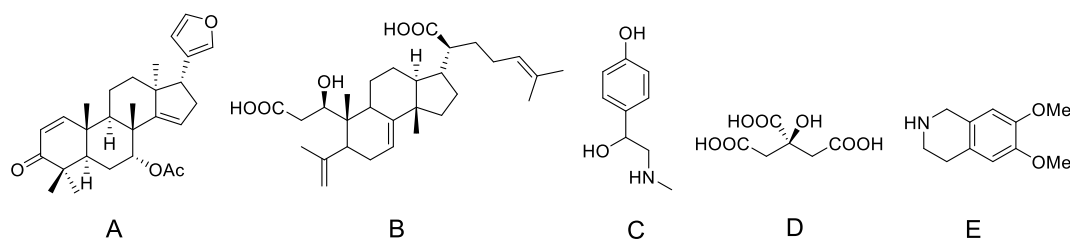
Cuando la MEZCLA se analizó por cromatografía en capa delgada, utilizando hexano-AcOEt (8:2) como solvente de desarrollo y H₂SO₄/EtOH, se obtuvo el cromatograma 1.

El análisis de las fases orgánicas FO2 y FO3 con el mismo sistema cromatográfico, se obtuvieron los cromatogramas 2 y 3, respectivamente:



- Indique cuáles son los compuestos que están presentes en la mezcla original. Dibuje sobre el esquema de extracción propuesto las estructuras de los compuestos presentes en cada FA y FO.
- Interprete los cromatogramas 1, 2 y 3, indicando a qué compuesto corresponde cada una de las manchas. Justifique las diferencias relativas de los R_f observados.
- Dibuje el cromatograma que obtendría, utilizando el mismo sistema, si analizara sobre la FO 1.
- Proponga un método de extracción para separar los componentes presentes en la FO 2. Realice el esquema correspondiente.

27. A un extracto de una planta (0,5 g) que contiene los metabolitos **A**, **B**, **C**, **D** y **E** se le realizó el esquema de extracción de la Figura 1.



Además, se realizaron las CCD de cada fase orgánica (extracto crudo, FO1, FO2, FO3) utilizando como fase móvil una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (9:1).

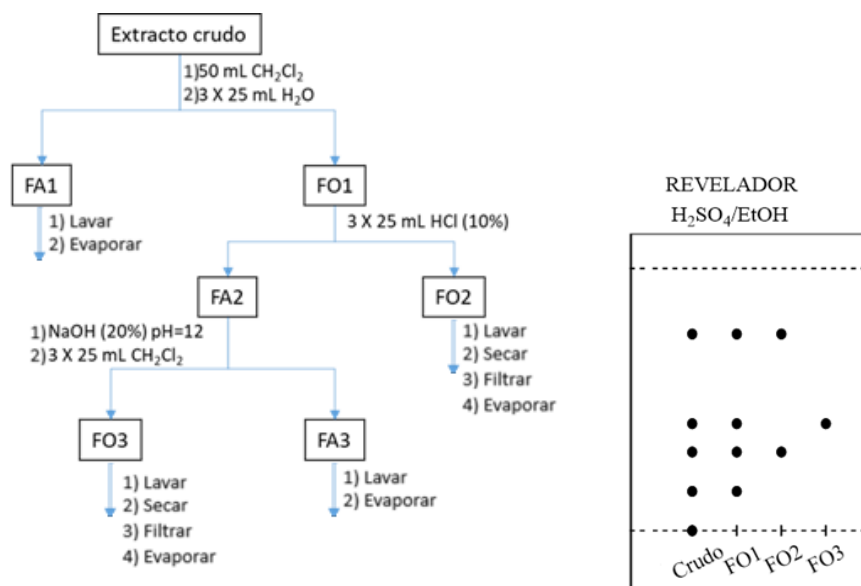


Figura 1: Esquema de extracción y cromatografía en capa delgada.

- Determine qué compuestos (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**) se encuentran presentes en cada FO (FO1, FO2, FO3) y FA (FA1, FA2, FA3) según el esquema de extracción de la Figura 1. Dibuje las estructuras según corresponda.
- Determine qué compuesto corresponde a cada mancha observada en la CCD revelada con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$.
- Diseñe un esquema de extracción que permita separar los compuestos presentes en la FO2.

TRABAJO PRÁCTICO N° 6

CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

Objetivo

- Separar y purificar una mezcla de productos de reacción utilizando la técnica de cromatografía en columna.

Introducción

A diferencia de la cromatografía en capa delgada (CCD) que se utiliza para fines analíticos, la cromatografía en columna es una técnica de purificación a escala preparativa, la cual se basa en el mismo principio que CCD, pero en donde la fase estacionaria se encuentra soportada dentro de una columna.

Desarrollo experimental

Se llevará a cabo la separación por cromatografía en columna de los componentes de una mezcla de reacción compuesta por acetanilida y sus productos de nitración.

A. Determinación de el/los solventes de elución a utilizar

Se disuelve una punta de espátula de la muestra en 1 ml de CH_2Cl_2 . La muestra se analiza por CCD utilizando distintas mezclas de hexano-AcOEt (8:2, 7:3, 6:4 y 5:5). En base a los resultados, discuta con el docente la secuencia de solventes a utilizar para realizar la cromatografía en columna, y en qué momentos debe cambiar la polaridad del solvente, durante el desarrollo de la misma.

B. Preparación de la pastilla

En un balón de 50 o 100 ml se pesan 100 mg de la muestra, se agrega CH_2Cl_2 hasta disolver el sólido y se incorporan 400 mg de sílica gel. Se evapora el solvente en el evaporador rotatorio.

C. Armado y siembra de la columna

Se utiliza una columna de 15 cm de largo y 2 cm de diámetro, con llave de teflón. Se coloca un pequeño trozo de algodón en la parte inferior de la columna, y a continuación se vuelca una suspensión de sílica gel en el solvente de armado (~5 cm de altura en la columna). Se abre el robinete de la columna, dejando gotear el solvente hasta que alcance el nivel superior del adsorbente. Se incorpora desde un embudo la pastilla preparada. Se agrega un pequeño volumen de solvente que cubra la pastilla.

D. Desarrollo y seguimiento de la columna

Se coloca un tubo de ensayo a la salida de la columna y se abre el robinete iniciando el desarrollo de la columna. Se agrega el primer solvente de elución. Se observa que avanza en la columna una franja amarilla de o-nitroacetanilida. Cuando esta llega al extremo inferior de la columna, se comienza a recoger fracciones de aproximadamente 4 ml en cada tubo. La presencia o ausencia de compuesto en cada tubo se analiza sembrando un par de gotas de cada tubo en una placa de sílica gel y revelando bajo lámpara UV 254nm. Se seleccionan los tubos en los que se observa compuesto para luego eluir una CCD y determinar el/los compuesto/s presente/s en cada tubo.

Se continúa la elución con el mismo solvente hasta comprobar por CCD la ausencia en las fracciones eluídas de acetanilida, que es el componente de la mezcla de reacción que se eluye en segundo término. Luego, se aumenta la polaridad del solvente al segundo solvente de elución para eluir la p-nitroacetanilida.

E. Aislamiento y caracterización de los compuestos

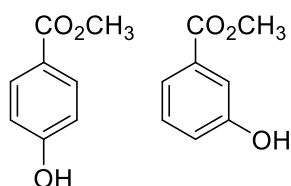
Se juntan las fracciones eluídas que presenten un único compuesto con igual R_f y se evapora el solvente en evaporador rotatorio. Se compara el color de los residuos obtenidos y se determina el punto de fusión de cada uno de ellos.

Los compuestos aislados se guardan para ser analizados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, ver TP N°8), para luego discutir la eficiencia obtenida en la separación de la muestra por columna cromatográfica.

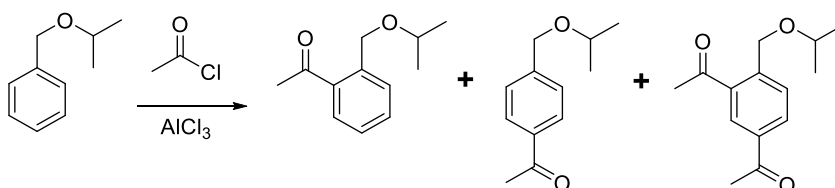
TRABAJO PRÁCTICO N° 6

CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

1. ¿Qué técnicas cromatográficas preparativas conoce? Describa por lo menos 3. ¿Con qué masa puede trabajar con cada una de ellas? (cromatografía en capa preparativa, cromatografía flash, cromatografía en columna).
2. ¿Cómo se arma una columna?
3. ¿Cómo se realiza el sembrado? ¿Qué requisitos debe cumplir el solvente en el cual se disuelve la muestra a sembrar?
4. ¿Cómo se procede cuando la sustancia a sembrar sólo es soluble en un solvente más polar que el solvente de elución?
5. ¿Cómo se determina el solvente (o mezcla de solventes) de elución de una columna?
6. ¿Cómo se determina la presencia de componentes en cada fracción eluída de la columna?
7. Explique el orden de elución observado para los compuestos obtenidos en esta práctica.
8. ¿Qué fases puede emplear como fase estacionaria?
9. ¿Cuál es la relación habitual fase estacionaria/sustancia a separar en una columna cromatográfica? ¿Qué pasa si la relación es muy alta?, ¿y si es muy baja?
10. ¿A qué se debe el ensanchamiento de las bandas observado a lo largo de la elución de la columna? Explique el efecto de caminos múltiples, la difusión longitudinal y el efecto de transferencia de masa.
11. ¿Por qué se trabaja con presión media en la cromatografía flash?
12. ¿Qué ocurre si se deja secar una columna?, ¿y si se suspende una corrida y se continúa al otro día?
13. Indique verdadero o falso:
 - a) Una sustancia se puede considerar pura si después de dos recrystalizaciones sucesivas se obtiene por CCD una única mancha.
 - b) Una sustancia que en hexano tiene un $R_f = 0,2$ puede tener en CH_2Cl_2 -MeOH 99:1 un $R_f = 1,1$.
 - c) Se puede utilizar MeOH- H_2O 9:1 como solvente en cromatografía de adsorción.
 - d) Se pueden separar $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$ en fase normal.
 - e) Se debe utilizar fase reversa para separar componentes que no se separan en fase normal
 - f) Se pueden separar estos compuestos empleando sílica gel como fase estacionaria.



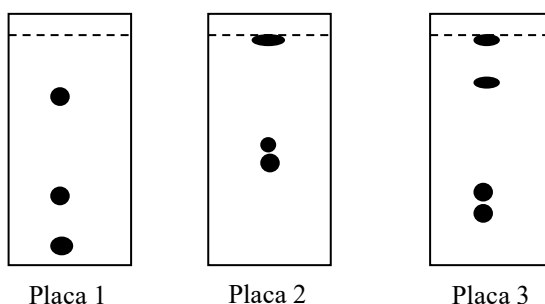
14. Se tiene aproximadamente 1g de una mezcla cruda de la siguiente reacción:



La mezcla se desea purificar por cromatografía, para lo cual se estudió su comportamiento en placas de sílica con distintos solventes:

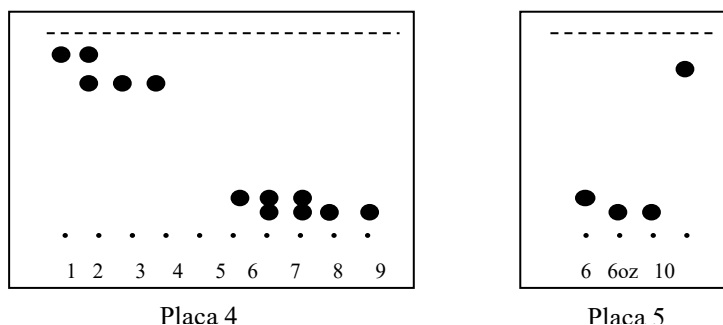
Solvente	Rf			
W	0.5	0.2	0.2	0.1
X	0.7	0.4	0.3	0.2
Y	1	0.9	0.9	0.6
Z	1	1	1	1

- Describa cómo procedería para separar los compuestos.
 - ¿Cómo procedería si tuviera sólo 50 mg?
 - Indique qué compuestos corresponden a cada Rf.
15. Los gorgojos del algodón son atraídos por la secreción de α -pineno (A) producido por la planta huésped. Este compuesto es metabolizado a los compuestos B, C y D, los cuales a su vez atraen a las hembras de esa especie. Para analizar este hecho se realizó un extracto de CH_2Cl_2 de las heces de estos insectos observándose los siguientes resultados:



Se realizó una columna de cromatografía en sílica gel combinando los solventes de las placas anteriores, obteniéndose las fracciones que se muestran en la Placa 4.

Para conocer la identidad de los compuestos presentes en los tubos 6 a 10 se procedió a realizar, sobre una muestra de cada tubo, una ozonólisis reductiva (6oz y 10oz, Placa 5).

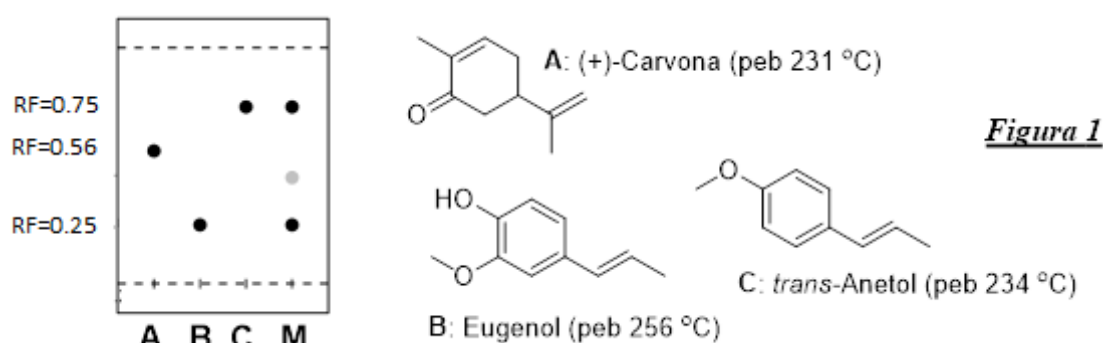


Sabiendo que los solventes empleados en las placas 1 a 3 fueron hexano, hexano- CH_2Cl_2 9:1 y CH_2Cl_2 (no necesariamente en ese orden):

a) Indique qué solvente corresponde a cada placa.

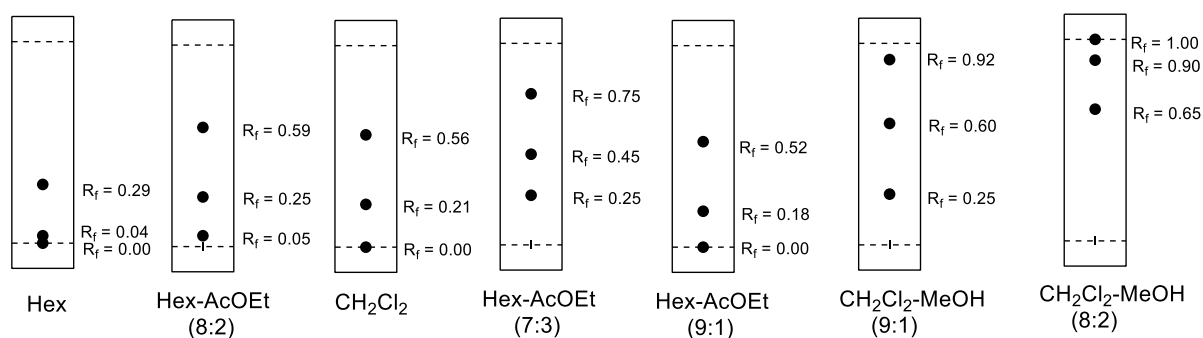
b) Indique los R_f de los compuestos **A** a **D**. Justifique sobre la base de sus polaridades y de sus productos de ozonólisis.

16. Se quiere aislar, separar y analizar los compuestos principales que están presentes en una mezcla de productos naturales formada por clavo de olor, anís y comino. Para ello, se siguió el siguiente protocolo: se agregó 10 a 15 g de cada una de las especias molidas a un balón con agua. Luego se realizó una destilación por arrastre con vapor de agua. Posteriormente, el destilado se colocó en una ampolla de decantación y se realizó una extracción líquido-líquido usando éter etílico como solvente orgánico. La fase orgánica M se secó con sulfato de sodio, se filtró, y el solvente se evaporó a presión reducida. A continuación, se analizó el residuo obtenido por CCD utilizando testigos (A, B, y C), usando hexano-AcOEt (7:3) como solvente de desarrollo y luz UV (254 nm) como revelador. Se obtuvo la CCD que se muestra en la Figura 1.



Para separar la mezcla obtenida, se procedió a ensayar varios sistemas de solventes con el fin de encontrar el sistema adecuado para realizar la columna cromatográfica. Las placas desarrolladas se muestran a continuación en la Figura 2:

Figura 2



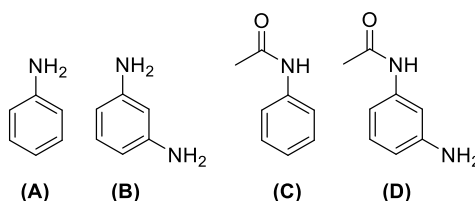
a) ¿Qué información se obtiene de la CCD de la Figura 1?

b) ¿Cómo separaría los compuestos mediante cromatografía en columna? Indique:

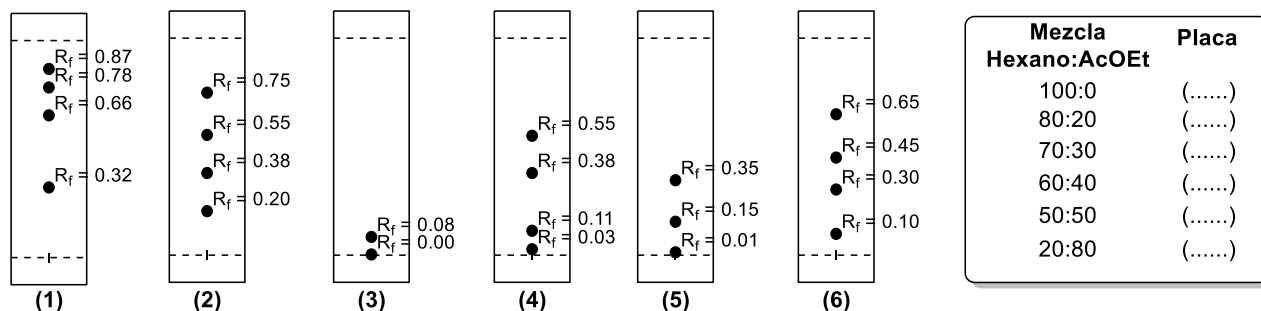
- solvente de armado;
- solvente de elución, detallando con qué fase móvil eluiría cada compuesto;
- método de siembra.

Justifique su respuesta brevemente para cada ítem.

17. Se tiene una mezcla de 4 compuestos (A-D) que se desean separar por cromatografía en columna.



Para ello se corrieron 6 placas CCD con distintas fases móviles, y se revelaron utilizando luz UV 254nm.



- a) Sabiendo que se utilizaron como fase móvil hexano y mezclas de hexano-AcOEt 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 y 2:8, asigne cada fase móvil a la placa correspondiente.
- b) Discuta el orden de elución de los compuestos A-D. Para la placa **(2)**, asigne el valor de R_f que le corresponde a cada uno.
- c) Indique, en orden, que mezclas de solventes utilizaría como fase móvil para llevar a cabo el armado de la columna y la separación de los compuestos. Mencione que compuesto eluiría de la columna en cada caso.
- d) ¿Cuáles son los dos métodos de siembra utilizados en cromatografía en columna? ¿Qué información necesita sobre el comportamiento de la muestra para determinar cuál es la adecuada? Proponga un ensayo que le permita obtener esta información.
- e) Describa brevemente como se realiza el seguimiento de la columna y la identificación de compuestos.

TRABAJO PRÁCTICO N° 7

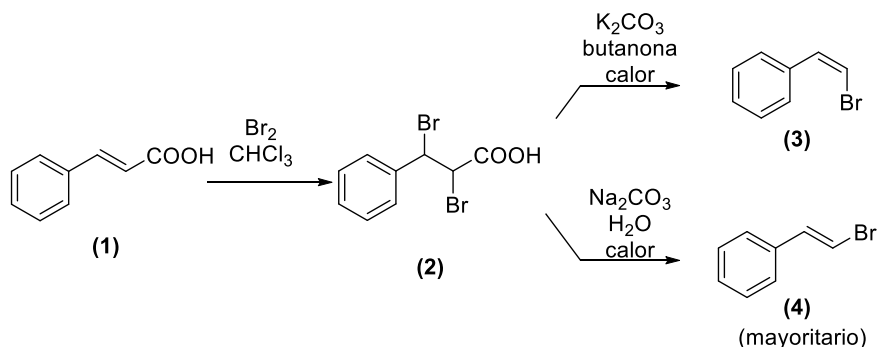
ESTEREOQUÍMICA: SÍNTESIS DE E-β-BROMOESTIRENO Y Z-β-BROMOESTIRENO

Objetivos

- Adición diastereoespecífica de bromo a un doble enlace. Obtención del par de enantiómeros (2*R*,3*S*) y (2*S*,3*R*).
- Influencia del solvente en el curso estereoquímico de una reacción de eliminación en cuanto a la obtención de isómeros geométricos *E* y *Z*.

Introducción

En este trabajo práctico se propone la síntesis de 1-bromo-2-feniletieno (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.



Esquema 1- Síntesis de los isómeros geométricos del β-bromoestireno.

Desarrollo experimental

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

En un erlenmeyer de 150 ml, se suspende ácido cinámico (1,7 g, 11 mmol) en aproximadamente 20 ml de cloroformo. Se agrega lenta y cuidadosamente bajo campana una solución de bromo 10 M en cloroformo (1,4 ml). 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 con trampa de vacío, se lava con cloroformo frío y se seca. El producto de reacción se analiza por CCD, junto con los patrones correspondientes.

Esta parte no se realiza en el laboratorio. Los docentes proporcionarán el sustrato para el paso siguiente.

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) en un balón de 50 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-AcOEt (1:1) 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 (Na_2SO_4). Se filtra el desecante a un balón esmerilado previamente pesado y el filtrado se evapora en un evaporador rotatorio para obtener un producto que es un aceite amarillento. El producto se pesa y se calcula el 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 acuosa 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-AcOEt (1:1) como eluyente. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente y se procede a la purificación como en la técnica anterior.

D. Análisis de los productos

Los productos de reacción (isómeros geométricos del β - bromoestireno) se analizan por cromatografía gaseosa (ver TP N°8) y se determina la proporción de los isómeros geométricos obtenidos en cada reacción, para luego discutir la selectividad en cada caso.

Como complemento, se realiza un espectro de RMN ^1H para discutir los resultados.

Bibliografía

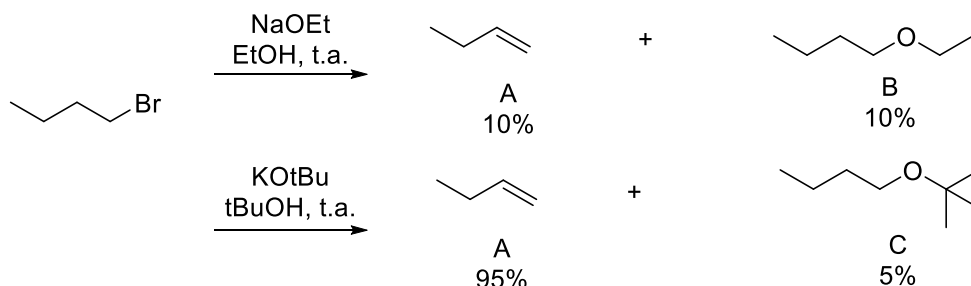
- Covari, L.; Mc Lee, J. R.; Zanger, M. J. The synthesis of 2'Bromostyrene. *J. Chem. Ed.* **1991**, 68, 161.
- Mestdagh, H.; Puechberty, A. J. Decarboxylative elimination of 2,3-dibromo-3-phenylpropanoic acid to E or Z 1-bromo-2-phenylethylene (β -bromostyrene). *Chem. Ed.* **1991**, 68, 515.
- Strom, L. A.; Anderson, J. R.; Gandler, J. R. The synthesis of E- β -bromostyrene. *J. Chem. Ed.* **1992**, 69, 588.

TRABAJO PRÁCTICO N° 7

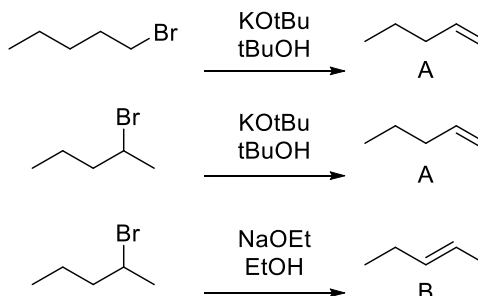
E Y Z-BROMOESTIRENO - ESTEREOQUÍMICA

- ¿Por qué se obtiene solamente el par de enantiómeros *2R,3S* y *2S,3R* en la síntesis del ácido (*RS,SR*)-2,3-dibromo-3-fenilpropanoico? Plantee el mecanismo de la reacción y discuta su especificidad.
- El dibromo derivado **2** sufre posteriormente una descarboxilación eliminativa, y así se obtiene el dibromoestireno.
 - ¿Por qué se obtiene sólo el isómero *Z* cuando se emplea butanona como solvente?
 - ¿Por qué se obtiene el isómero *E* como compuesto mayoritario cuando emplea agua como solvente?

Justifique las respuestas en base de los mecanismos de reacción y discuta su especificidad y selectividad.
- ¿Cuál es el punto de fusión del isómero (*RR,SS*) del ácido 2,3-dibromo-3-fenilpropanoico?
- ¿Qué sucedería si la butanona no estuviera destilada y seca?
- ¿Por qué utiliza la técnica de cromatografía gaseosa para el análisis de los productos? ¿Qué otra herramienta puede utilizar?
- ¿Qué método cromatográfico utilizaría para el análisis de enantiómeros?
- Explique los resultados obtenidos en función del mecanismo involucrado en la obtención de A, B, C y D. Indique cuál es la base o nucleófilo según corresponda. Explique el cambio en la proporción de productos.



8. Dadas las siguientes reacciones,



Explique en base a los mecanismos qué está sucediendo en cada caso para obtener los productos mayoritarios indicados.