

Ref. Concurso AY. 1º DP EX-2023-04714902- -UBA-DMESA#FCEN
Ref. Concurso AY. 1º DE EX-2023-04714556- -UBA-DMESA#FCEN

En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, el día **LUNES 13 de NOVIEMBRE de 2023** se exponen en cartelera digital el tema para la prueba de oposición del Concurso de Ayudante de Primera DP tramitado por el expediente de referencia, aprobado por Res. CD 1921/23, área Química Orgánica y del Concurso de Ayudante de Primera DE tramitado por el expediente de referencia, aprobado por Res. CD 1920/23, área Química Orgánica de este Departamento.

Las/os postulantes deberán exponer (durante 15 minutos, más 5 minutos adicionales de preguntas) a partir del **MARTES 21 de NOVIEMBRE de 2023** en pizarrón (con marcador), uno de los siguientes temas:

- **Práctica Nº 2: Aldehídos y cetonas (Química Orgánica 2, Lic. Ciencias Químicas)**
- **Práctica Nº 6: Hidratos de Carbono (Química Orgánica, Lic. Ciencias Biológicas)**
- **Práctica Nº 7: Estereoquímica. Síntesis de E-β-Bromoestireno y Z-β-Bromoestireno (Química Orgánica I, Lic. Ciencias Químicas)**

Cronograma Martes 21/11 (presentarse 15 minutos antes del horario asignado)

Horario	Postulante	DNI
9:30	DE DIEGO SAADIA, Sheila Irina (*)	38789871
9:50	QUINTANA, Paula Gabriela (*)	24237322
10:10	ALONSO, Fernando	18823443
10:30	ALTALEFF, Lautaro	36403861
11:10	ARGENTO ARRUÑADA, Ignacio Manuel	42586964
11:30	AVANZO, Romina Edith	31089417
11:50	BENECH ARNOLD, Tomás	32171980
12:10	BERALDI, Oriana Nahir	39642117
14:00	BLANCO GUERRERO, Astrid Carolina	95711598
14:20	BOCKOR, Sabrina Sol	39457377
14:40	BODMER, Esteban	39813471
15:20	CINGOLANI, Romina	38532506
15:40	COLMENAREZ LOBO, Custodiana Alejandra	95716810
16:00	CRISTÓFALO, Alejandro Ezequiel	35367354
16:40	FERNÁNDEZ LUNA, Abril	41236247
17:00	FERRERIA KREITER, Emilio Federico	34655851
17:20	GALAKA, Tamila Pavlivna	19030881

Cronograma Miércoles 22/11 (presentarse 15 minutos antes del horario asignado)

Horario	Postulante	DNI
9:30	GALILEA, Agustín	36400886
9:50	GIUDICE, Agustina Daniela	38425394
10:10	GÓMEZ BLANCO, Natalia Sofía	40227483
10:30	HERRERA RIVAS, Norielys José Mercedes	96165410
11:10	JARA, Walter Emiliano	37752618
11:30	MARTINEZ CAMPOS, Luis Alberto	96161154
11:50	MARVAL PEREZ, Rosa Elena	96043172
12:10	MORRONE, Pablo Damián	34932772
14:00	PELAZZO, Luciana Paula	39789030
14:20	PEÑA GARCÍA, Vicente Leafar	19109891
14:40	PERNICONE, Agustín Osvaldo	38201886
15:20	PRIETO, Iván Maximiliano	32786513
15:40	PUGLIESE, Micaela Belén	40730718
16:00	RENGIFO CARRILLO, Mayra Graciela	96193983
16:40	RIVAS ROJAS, Edgard Alejandro	96172706
17:00	RIVAS ROJAS, Luis Eduardo	96161102
17:20	RODRÍGUEZ, Maximiliano Nicolás	34999511

Cronograma Jueves 23/11 (presentarse 15 minutos antes del horario asignado)

Horario	Postulante	DNI
11:00	ROSSI, Paula Vanesa	33597011
11:20	SCHWARZKOPF, Martín Alejandro	38673232
11:50	STEINGRUBER, Hugo Sebastian	34233501
12:10	SUÁREZ, Daniel Tomás	38625049
12:50	TOVAR AGATON, Miguel Adrian	96155352
13:10	VALDEZ, María Belén	37597874
13:30	VÁZQUEZ, Tamara Jimena Belén	40857559
13:50	YACOVONE, Cristel Inés	39758292

IMPORTANTE

Las exposiciones son PRESENCIALES en el AULA DE 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 según el siguiente procedimiento:

1. El postulante deberá unirse con los siguientes datos:

DATOS DE ACCESO	DATOS DE ACCESO ALTERNATIVO
https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02 ID reunión: qo.aula02 Password: exactas20	https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02 ID de reunión: 7055974618 Código de acceso: exactas20

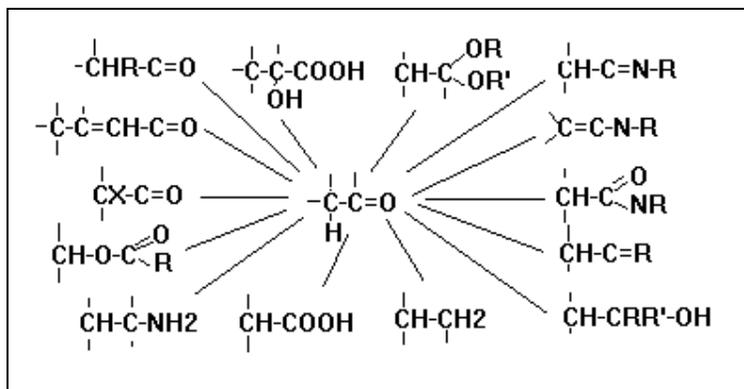
2. Deberán nombrarse con APELLIDO, Nombre/s. Una vez que el jurado lo incorpore a la sala exhibir su DNI y luego comenzar su exposición. Una vez finalizada la prueba/preguntas deberá salir de la sala.
3. En caso de necesitar justificadamente un cambio de franja horaria, deberá comunicarlo a los Jurados (antes del 17/11/23) vía e-mail: concursos.si@qo.fcen.uba.ar con el comprobante que lo certifique.
4. En caso de NO PRESENTARSE a la prueba de oposición deberá informar antes del 17/11/23, vía e-mail a concursos.si@qo.fcen.uba.ar su renuncia

PRÁCTICA Nº 2 ALDEHÍDOS Y CETONAS

INTRODUCCIÓN

La reactividad del grupo carbonilo es uno de los temas fundamentales en el programa de Química Orgánica II, y esto se debe a la versatilidad que le ofrece al químico como grupo funcional intermediario en rutas sintéticas.

Este amplio panorama se observa mejor en la siguiente red “parcial” de su reactividad (Ud. complete con los reactivos sobre las flechas).



Por supuesto, la naturaleza ha demostrado maestría en la aplicabilidad de tan enorme reactividad, y es así que el grupo carbonilo está presente, como parte de sustrato, de enzima, o de producto final, en la mayoría de los procesos bioquímicos.

En esta práctica, sintetizaremos compuestos derivados del carbonilo que son intermediarios en la síntesis de polímeros de uso textil.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Cada alumno:

- a) Realizará las experiencias de caracterización de grupo carbonilo.
- b) Obtendrá dos derivados cristalinos de ciclohexanona.

IMPORTANTE: ¡Es fundamental que los reactivos no se contaminen con pipetas sucias! NO INTRODUCIR PIPETAS EN LAS BOTELLAS. USAR LOS FRASCOS GOTERO.

1. Reacciones generales de aldehídos y cetonas

Realizar los ensayos de caracterización de aldehídos y cetonas para los compuestos entregados por los docentes (acetona, acetaldehído, formaldehído y benzaldehído).

- a) *Acción sobre el reactivo de Tollens:* El reactivo de Tollens se prepara agregando gota a gota, amoníaco al 10 % sobre 3 mL de una solución acuosa (preparada mezclando volúmenes iguales de solución A y B) de nitrato de plata hasta que se redisuelva el precipitado de óxido de plata. Al reactivo así preparado se le agrega 1 mL del compuesto carbonílico y se calienta en baño de agua hirviente.

Solución A: 3,3 % p/v de AgNO₃ en agua.

Solución B: 3,35 % p/v de NaOH en agua.

- b) *Acción sobre el reactivo de Fehling:* Agregar 1 mL de solución diluida del compuesto a 5 mL de reactivo de Fehling, que se prepara mezclando volúmenes iguales de solución 1 y 2, y calentar a ebullición. Formular la reacción.

Solución 1: 70 g de CuSO₄ en 1 litro de agua acidulada.

Solución 2: 120 g de NaOH y 346 g de tartrato de sodio y potasio en 1 L de agua.

- c) *Oxidación con permanganato de potasio:* Colocar en un tubo de ensayos 2 mL de una solución débilmente coloreada de permanganato de potasio acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico diluido y agregarle unas gotas de solución del compuesto. Formular la reacción.
- d) *Formación de compuesto de adición:* Colocar en un tubo de ensayo 3 mL de solución saturada en frío de bisulfito de sodio y agregar 1 mL de compuesto. Agitar y enfriar exteriormente con hielo. Si no se formara precipitado, agregar 1-2 mL de etanol. Formular la reacción.
- e) *Acción sobre el reactivo de Schiff:* Agregar unas gotas de solución de compuesto a 1 mL de reactivo de Schiff. Observar e interpretar los resultados

Reacciones de condensación

- a) *Formación de la base de Schiff:* a 0,3 g de *p*-nitrobenzaldehído se le agrega 0,2 mL de anilina en baño de hielo. Se agita con varilla formándose un producto cristalino mientras se lleva a temperatura ambiente agitando. Se recrystalizará de etanol. Se corre una c.c.d. en hexano: acetato de etilo (8:2).

2. Caracterización de ciclohexanona

Preparación de la 2,4-dinitrofenilhidrazona

Suspenda 0,25 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 5 mL de metanol y agregue 0,4-0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado con cuidado (se eleva la temperatura); filtre la solución si hay restos sólidos. Prepare una solución de 0,1-0,2 g de ciclohexanona ($\delta = 0.95$ g/mL) con la mínima cantidad de metanol posible y agréguela sobre la anterior.

Si no se separa un sólido en 10 min., diluya cuidadosamente con H₂SO₄ 1 M.

Filtre al vacío el precipitado obtenido y lave con metanol acuoso. El precipitado se recristaliza de etanol. (P.f. 159-160 °C)

Preparación de la Oxima

En un tubo de crioscopia se disuelve 1 g de clorhidrato de hidroxilamina y 1,6 g de acetato de sodio cristalino en 4 mL de agua.

Se lleva a 40°C y se agregan 1 g de la ciclohexanona, se tapa el tubo con un corcho y se agita vigorosamente.

La oxima precipita. Se enfría con hielo la mezcla de reacción, se filtra, se lava con agua helada y se recristaliza de éter de petróleo. (P.f. 91 °C)

La oxima así preparada se guarda para la síntesis de caprolactama.

3. Síntesis de caprolactama

En un vaso de precipitado se coloca 1 g de oxima y 2 mL de H₂SO₄ 85 %. Se calienta con llama pequeña y agitando hasta que aparezcan las primeras burbujas (la reacción es violenta y debe tener color oscuro). Se suspende el calentamiento inmediatamente y se deja 1 minuto sin agitar (debe realizarse bajo campana).

Una vez que llegó a temperatura ambiente se coloca en baño de hielo y se lleva hasta leve alcalinidad por adición de KOH 4 M (aq.) desde una ampolla (aprox. 70 mL) entre 30 y 60 min. Se filtra para sacar el K₂SO₄ con vacío y se extrae con CH₂Cl₂ (4 x 12,5 mL).

Los extractos se lavan con 10 mL de agua 2 veces (comprobar neutralidad) y se seca con Na₂SO₄. Se elimina el solvente al vacío, se enfría y precipitan cristales blancos. Se recristaliza con carbón si es necesario, de hexano: CH₂Cl₂ (7:1). P.f. 65-70 °C.

Se pueden correr placas de sílica con acetato de etilo de la oxima y la caprolactama.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Vogel. "Practical Organic Chemistry" Longman, 3 Ed., 1972.

CUESTIONARIO

Conteste las preguntas sobre las siguientes técnicas:

Preparación de derivados cristalinos de compuestos carbonílicos.

a) Semicarbazonas.

Disolver 0,5 g de clorhidrato de semicarbazida y 0,8 g de acetato de sodio en 5 mL de agua en un tubo de ensayos y agregar 0,5 mL de compuesto carbonílico. Tapar y agitar el tubo vigorosamente. Retirar el tapón y colocar el tubo en un baño de agua hirviendo. Parar el calentamiento y dejar enfriar hasta temperatura ambiente, dentro del baño de agua. Llevar el tubo de ensayos a un baño de hielo y raspar en un costado del tubo con una varilla de vidrio en la interfase entre el líquido y el agua. La semicarbazona puede ser recrystalizada de agua o etanol-agua. Si el compuesto carbonílico es insoluble en agua, disolverlo en 5 mL de etanol. Agregar agua hasta que la solución se enturbie y luego un poco de etanol hasta que la turbidez desaparezca. Agregar el clorhidrato de semicarbazida y el acetato de sodio y continuar como lo descrito más arriba a partir de este punto.

b) 2,4-Dinitrofenilhidrazonas.

Si el reactivo no es provisto, prepararlo disolviendo 1 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agregar esta solución a 7 mL de agua y 25 mL de etanol 95 %, con agitación. Luego de agitar vigorosamente, filtrar la solución para separar cualquier resto de sólido sin disolver. Disolver una o dos gotas del compuesto carbonílico líquido (o alrededor de 100 mg de sólido) en 2 mL del reactivo. Agitar la mezcla vigorosamente; si el precipitado no se forma inmediatamente, dejar reposar la solución durante unos 15 min. Si se desean más cristales para tomar el punto de fusión, disolver 200-500 mg de compuesto carbonílico en 20 mL de etanol 95 % y agregar esta solución a 15 mL del reactivo. El producto puede ser recrystalizado de etanol.

- ¿Por qué guarda la semicarbazida como clorhidrato?
- ¿En qué medio efectúa la condensación con 2,4-dinitrofenilhidrazina? ¿Por qué? ¿Cuál es la diferencia con la semicarbazida?
- Formule y dé el mecanismo de ambas reacciones.
- ¿Con qué objeto se realizan estas reacciones?

TRABAJO PRÁCTICO N° 6

HIDRATOS DE CARBONO

Los hidratos de carbono - carbohidratos o azúcares – son compuestos orgánicos polares de fórmula general $C_n(H_2O)_n$ que pueden considerarse polihidroxicetonas o polihidroxialdehidos, y que por lo tanto pueden dar las reacciones características de los alcoholes y de los compuestos carbonílicos. Sin embargo, la reactividad química está fuertemente influenciada por las características estructurales de la molécula en conjunto. En esta práctica se ejemplificarán algunas de estas reacciones, particularmente útiles en la síntesis y el análisis de los carbohidratos.

1.-Preparación de los acetatos de alditoles

El docente entregará las muestras incógnitas de alditoles.

Los alditoles (5-10 mg) se acetilan por agregado de piridina (0,5 mL) y anhídrido acético (0,5 mL) calentando durante 30 min a 80 °C en tubo cerrado con tapa a rosca. La solución se enfría y se extrae con cloruro de metileno/agua 1.1 (6 mL), en un tubo de ensayos. La fase acuosa se separa con pipeta Pasteur y se reextrae con cloruro de metileno (3 mL). Los extractos orgánicos combinados se extraen con $NaHCO_3$ (s.s., 5 mL). Luego de quitar la fase acuosa, se hace una última extracción de la fase orgánica con agua (5 mL). La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 o $MgSO_4$, se filtra y se concentra con corriente de aire hasta aproximadamente 0,5 mL. La solución concentrada obtenida se analiza por CCD o bien se inyecta en el cromatógrafo gaseoso.

Análisis por CCD

Siembre en una placa de sílica-gel, solvente de desarrollo acetato de etilo / éter de petróleo 1:1, revelando con una solución de H_2SO_4 (5%) en EtOH. Comparar los R_f .

Análisis por CG

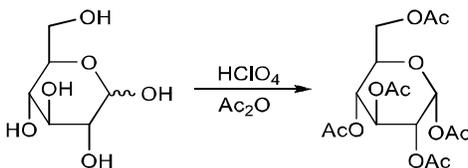
Se analizará la composición de la muestra incógnita convenientemente derivatizada, inyectando 1 μ L de la fase orgánica. Se realizarán las corridas (Temp. del horno 230 °C. Temp. de Inyector y Detector 240 °C), y se identificarán los componentes de la muestra comparando con los tiempos de retención de los patrones adecuados.

Columna SP2330 (longitud 30 m; diámetro interno 0,25 mm; espesor de film 0,25 μ m)

2.-Síntesis de pentaacetil glucopiranasas

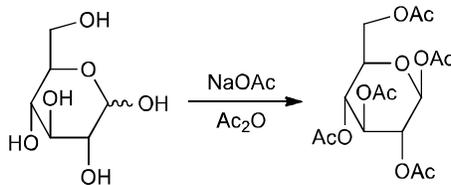
En esta práctica se prepararán dos acetatos cristalinos del mismo azúcar, que corresponden a los anómeros alfa y beta de la pentaacetil-D-glucopiranosas.

a) Obtención de la 1,2,3,4,6-penta-O-acetil- α -D-glucopiranosas



En un tubo con tapa a rosca provisto por el docente pese 0,5 g de glucosa anhidra y agregue 2 mL de anhídrido acético y 2 mL de ácido acético glacial. Sobre la mezcla añada 2 gotas de ácido perclórico (**¡CUIDADO! Es altamente oxidante**). Cierre el tubo y agite suavemente hasta disolución (tenga en cuenta que pueden quedar restos insolubles; y el tubo de ensayos se calienta). Deje reaccionando durante 10 min agitando ocasionalmente.

Luego de este período, vierta la mezcla en otro vaso de precipitados de 100 mL que contenga 20 g de hielo y deje cristalizar. Filtre con vacío el producto obtenido, lavando dos veces con agua fría hasta pH 7. Seque, determine el punto de fusión y reserve el producto para su análisis.

b) Obtención de la 1,2,3,4,6-penta-O-acetil-β-D-glucopiranos

En otro tubo con tapa a rosca provisto por el docente mezcle íntimamente, con ayuda de una espátula, 0,5 g de glucosa anhidra y 0,3 g de acetato de sodio **anhidro**. Agregue lentamente 2,5 mL de anhídrido acético y caliente la mezcla en un baño de agua a ebullición durante una hora, agitando periódicamente.

Transcurrido ese tiempo, vuelque la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 100 mL que contenga 20 g de hielo. Deje reposar veinte minutos hasta que se complete la cristalización.

Filtre el producto obtenido, lavando dos veces con agua fría hasta pH 7. Deje secar, determine el punto de fusión y reserve el producto para su análisis.

c) c) Análisis de los productos obtenidos**Análisis por CCD**

Disuelva una pequeña porción de cada uno de los productos obtenidos en acetato de etilo y analizar por CCD eluyendo con acetato de etilo / éter de petróleo 1:1, revelando con una solución de H₂SO₄ (5%) en EtOH. Comparar los R_f.

Análisis por RMN-¹H

Disuelva 10 mg de cada compuesto en CDCl₃ y obtener los correspondientes espectros de RMN-¹H. Asigne la configuración del carbono anomérico de cada compuesto en base a las constantes de acoplamiento observadas.

Análisis por CG

Se analizará la composición de los productos de reacción, inyectando 1 μL de una solución de concentración 2 mg/mL. Se realizarán las corridas (Temp. del horno 230 °C. Temp. de Inyector y Detector 240 °C). y se identificarán los componentes de la muestra comparando con los tiempos de retención de los patrones.

Columna SP2330 (longitud 30 m; diámetro interno 0,25 mm; espesor de film 0,25 μm)

CUESTIONARIO

1. Por hidrólisis ácida de un compuesto **A**, ($C_{21}H_{38}O_{16}$) que no reduce el reactivo de Tollens, se obtuvo glucosa, galactosa y un compuesto **B** (C_3H_8O). El espectro RMN - 1H de **B** mostró un doblete a $\delta = 1,20$, un multiplete a $\delta = 3,94$ y un singulete ancho a $\delta = 4,50$. Por tratamiento de **A** con periodato de sodio y posterior hidrólisis, se obtuvieron dos moles de ácido fórmico y galactosa, entre otros productos. El tratamiento de **A** con α -glucosidasa produjo glucosa y un disacárido **C** que no reduce el reactivo de Tollens. El tratamiento de **A** con β -glucosidasa produce **B** y un trisacárido reductor **D**. Por tratamiento con sulfato de metilo en medio alcalino y posterior hidrólisis ácida se obtuvo: 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-glucosa; 2,4,6-tri-*O*-metil-galactosa y 2,3,4-tri-*O*-metil-glucosa.

- Escriba una estructura - en fórmulas de Haworth - para el compuesto **A** compatible con los datos, justificando brevemente. ¿Existen otras estructuras posibles?
- Asigne las señales correspondientes al espectro de RMN- 1H de **B**.

2. De una explicación razonable a los siguientes hechos experimentales:

- Si bien es una cetosa, la fructosa da positivo la prueba de Tollens.
- Un polisacárido de glucosas unidas α (1-3), por tratamiento con exceso de periodato de sodio y posterior hidrólisis, rinde como producto mayoritario glucosa.

3. Se desea determinar la estructura de un trisacárido **A** no reductor, para lo cual se realizan los siguientes ensayos:

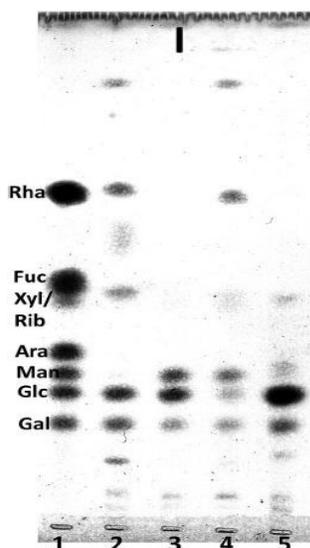
- Por tratamiento de **A** con HCl 2N durante 2 h a 100 °C, se obtiene una mezcla de D-Glc, D-Gal y D-Man en relación (1:1:1).
- Por tratamiento de **A** con una α -manosidasa se obtiene un monosacárido **X** y un disacárido **B** no reductor.
- Por tratamiento de **A** con una β -glucosidasa se obtiene un monosacárido **Y** y un disacárido reductor **C**. El mismo resultado se obtiene por tratamiento de **A** con una β -galactosidasa.
- Cuando **B** se trata con i) Me_2SO_4 ; ii) H_3O^+ , se obtiene 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-glucosa y 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-galactosa.
- El tratamiento de **C** con $NaBH_4$, seguido de hidrólisis con HCl 2N durante 2 h a 100 °C, rinde D-Man y D-Galactitol.
- A** consume 6 moles de $NaIO_4$ y libera 3 moles de ácido fórmico como producto.

- Deduca la estructura de **A**, **B** y **C** e indica cuáles son los monosacáridos **X** e **Y**. Explique qué información obtiene de cada uno de los resultados indicados en los ítems i)-vi).
- Indique qué productos se obtienen por tratamiento de **A** con i) Me_2SO_4 ; NaOH; ii) H_3O^+ . Escriba las reacciones involucradas.

4.

¿En qué se basa la cromatografía de partición?

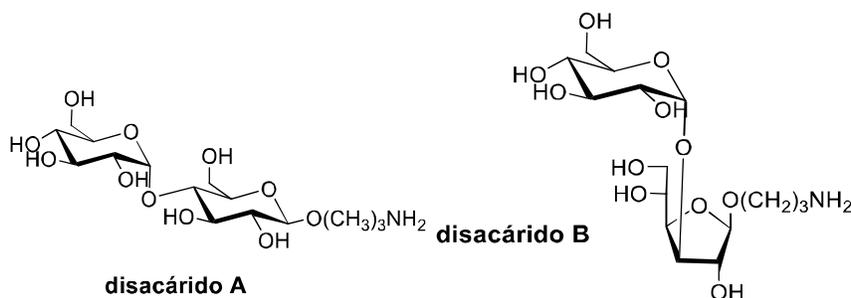
- Si la cromatografía en capa delgada de celulosa es de partición, ¿Cuáles son las dos fases líquidas?
- Los azúcares sin modificar ni derivatizar se pueden analizar por cromatografía de partición sobre placas de celulosa. ¿Qué es el R_f ? ¿Por qué en la cromatografía en placa delgada de celulosa no se usa el R_f ?
- Se muestra a continuación una CCD del producto de hidrólisis de oligosacáridos naturales, desarrollada sobre placas de sílica gel utilizando sucesivamente: 1) EtOAc / n-propanol / ácido acético / agua (2:4:2:1) y luego 2) acetonitrilo / agua / Ácido acético (91:12:6). Revelador: nitrato de plata y luego NaOH.



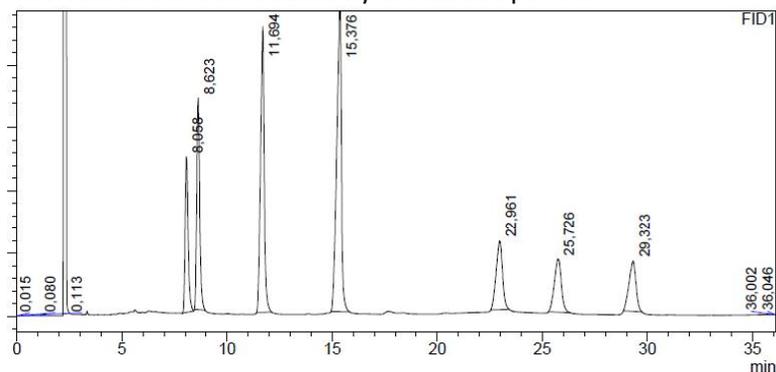
Busque las estructuras de la Ramnosa (Rha), Fucosa (Fuc), Xilosa (Xyl), Ribosa (Rib), Arabinosa (Ara), Manosa (Man), Glucosa (Glc) y Galactosa (Gal) que se indican como patrones en el carril de la izquierda. Analice las movilidades relativas de estos azúcares.

5.

Los oligosacáridos antigénicos aislados de bacterias constituyen la base del desarrollo de muchas vacunas. En particular, los disacáridos antigénicos A y B fueron evaluados en el desarrollo de vacunas y kits diagnósticos frente a la bacteria patógena *Klebsiella pneumoniae*.



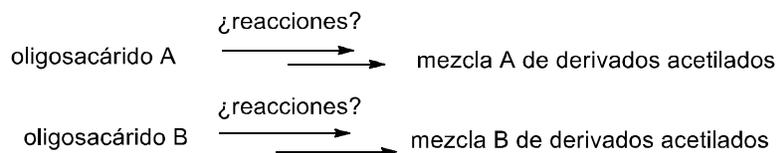
A continuación, se muestra el cromatograma y los tiempos de retención obtenidos para una mezcla de patrones de monosacáridos derivatizados y analizados por CG.



t_R (min)	Compuesto
8,058	Eritritol tetraacetato
8,623	Fucitol pentaacetato
11,694	Arabinitol pentaacetato
15,376	Xilitol pentaacetato
22,961	Manitol hexaacetato
25,726	Galactitol hexaacetato
29,323	Glucitol hexaacetato

Columna **SP-2330**- Longitud: 30 m.
 Diámetro: 0,25 mm-Temp. horno: 220 °C-
 Temp. Inyector: 240 °C- Temp. Detector: 240 °C-
 Gas Carrier N₂. Flujo: 1mL/min

a) Describa el procedimiento para analizar la composición de monosacáridos de los disacáridos (A y B) de modo de utilizar el cromatograma anterior como referencia. Elija los reactivos que correspondan de la lista siguiente (i a v) y ordénelos de manera correcta para obtener los derivados para el análisis por CG. Escriba los productos obtenidos en cada etapa.



- i) HCl 2M, 100 °C, 2 hs;
- ii) NaIO₄;
- iii) NaH, DMSO, CH₃I;
- iv) Ac₂O; piridina
- v) NaBH₄

b) Indique en forma aproximada los tiempos de retención esperados para cada cromatograma.

c) Justifique las siguientes afirmaciones:

- 1- El tratamiento realizado en el inciso (a) no permite distinguir entre ambos oligosacáridos.
- 2- El tratamiento de cada oligosacárido en primer lugar con CH₃I/NaH/DMSO, luego con HCl 1 N durante 2 horas y finalmente adecuada derivatización para análisis por CG permite diferenciar ambos disacáridos.

TRABAJO PRÁCTICO N° 7

ESTEREOQUÍMICA

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

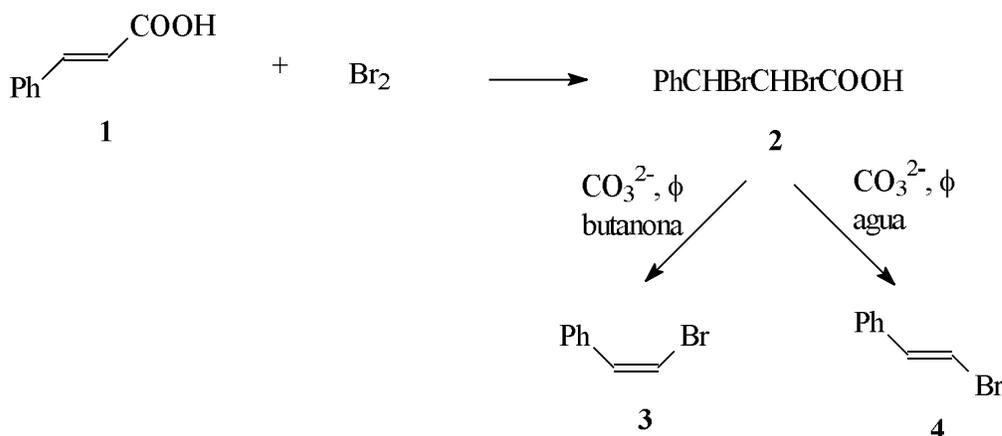
Objetivos

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 (2R,3S) y (2S,3R). 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 elrenmeyer 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 (1.4 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 ($MgSO_4$). 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.

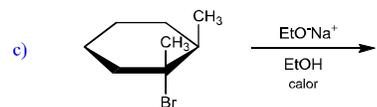
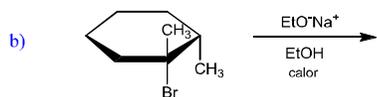
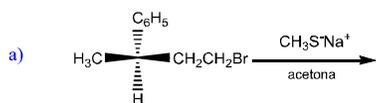
E. Bibliografía

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.

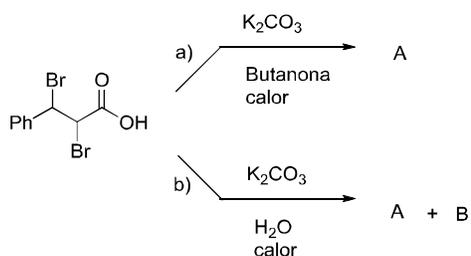
TRABAJO PRÁCTICO N° 7

ESTEREOQUÍMICA

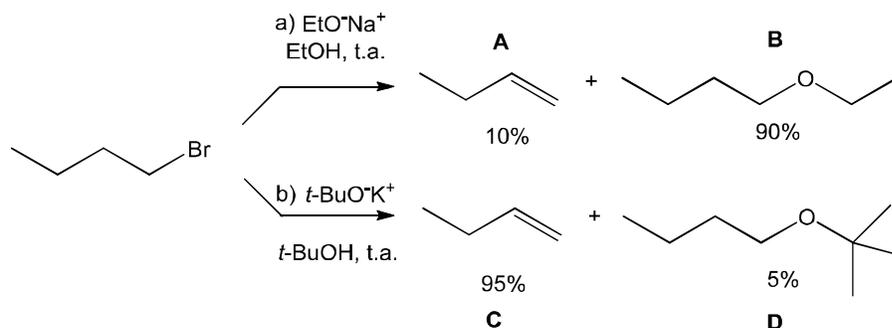
1. ¿Por qué se obtiene solamente el par de enantiómeros *2R,3S* y *2S,3R* en la síntesis del ácido (*RS,SR*)-2,3-dibromo-3-fenilpropanoico? Plantee el mecanismo de la reacción y discuta su especificidad.
2. El dibromo derivado **2** sufre posteriormente una descarboxilación eliminativa, y así se obtiene el dibromoestireno.
 - i. ¿Por qué se obtiene sólo el isómero *Z* cuando se emplea butanona como solvente?
 - ii. ¿Por qué se obtiene el isómero *E* como compuesto mayoritario cuando emplea agua como solvente?
 - iii. Justifique las respuestas en base de los mecanismos de reacción y discuta su especificidad y selectividad.
3. ¿Cuál es el punto de fusión del isómero (*RR,SS*) del ácido 2,3-dibromo-3-fenilpropanoico?
4. ¿Qué sucedería si la butanona no estuviera destilada y seca?
5. ¿Por qué utiliza la técnica de cromatografía gaseosa para el análisis de los productos?
¿Qué otra herramienta puede utilizar?
6. ¿Qué método cromatográfico utilizaría para el análisis de enantiómeros?
7. Complete las siguientes reacciones indicando: mecanismo, estereoquímica de los productos, base o nucleófilo.



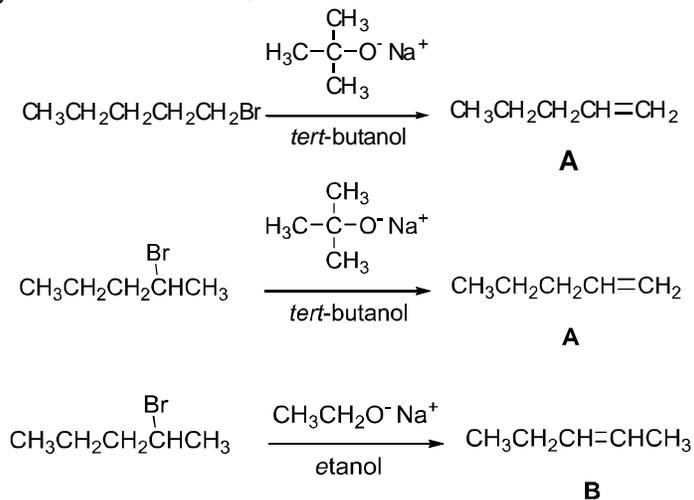
8. Indique qué compuestos son A y B. Explique, en base al mecanismo, la estereoquímica observada en la práctica indicando cuál es el compuesto mayoritario en la reacción b).



9. 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.



10. Dadas las siguientes reacciones,



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