



LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA

2º CURSO
GRADO EN QUÍMICA

AUTORES

Álvarez Cienfuegos Rodríguez, Luis

Blanco Suárez, Víctor

Cuerva Carvajal, Juan Manuel

Dobado Jiménez, José Antonio

González Campaña, María Araceli

Isac García, Joaquín

Ortega Muñoz, Mariano

Guía docente de la asignatura

**Laboratorio de Química Orgánica
(291112A)**

Grado	Grado en Química	Rama	Ciencias				
Módulo	Química Orgánica	Materia	Química Orgánica				
Curso	2º	Semestre	1º	Créditos	6	Tipo	Obligatoria

PRERREQUISITOS Y/O RECOMENDACIONES

Se recomienda haber cursado con aprovechamiento la asignatura Química General IV y estar cursando la asignatura Química Orgánica I.

BREVE DESCRIPCIÓN DE CONTENIDOS (Según memoria de verificación del Grado)

Metodología Sintética. Determinación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos.

COMPETENCIAS ASOCIADAS A MATERIA/ASIGNATURA**COMPETENCIAS GENERALES**

- CG01 - El alumno deberá adquirir la capacidad de analizar y sintetizar
- CG01 - El alumno deberá adquirir la capacidad de analizar y sintetizar
- CG02 - El alumno deberá adquirir la capacidad de organizar y planificar
- CG02 - El alumno deberá adquirir la capacidad de organizar y planificar
- CG03 - El alumno deberá adquirir la capacidad de comunicarse de forma oral y escrita en la lengua oficial del Grado
- CG03 - El alumno deberá adquirir la capacidad de comunicarse de forma oral y escrita en la lengua oficial del Grado
- CG09 - El alumno deberá adquirir la capacidad de razonar críticamente
- CG09 - El alumno deberá adquirir la capacidad de razonar críticamente

COMPETENCIAS ESPECÍFICAS

- CE01 - El alumno deberá saber o conocer los aspectos principales de terminología química, nomenclatura, convenios y unidades
- CE01 - El alumno deberá saber o conocer los aspectos principales de terminología

- química, nomenclatura, convenios y unidades
- CE04 - El alumno deberá saber o conocer los tipos principales de reacciones químicas y las principales características asociadas a cada una de ellas
 - CE04 - El alumno deberá saber o conocer los tipos principales de reacciones químicas y las principales características asociadas a cada una de ellas
 - CE05 - El alumno deberá saber o conocer los principios y procedimientos empleados en el análisis químico, para la determinación, identificación y caracterización de compuestos químicos
 - CE05 - El alumno deberá saber o conocer los principios y procedimientos empleados en el análisis químico, para la determinación, identificación y caracterización de compuestos químicos
 - CE09 - El alumno deberá saber o conocer la naturaleza y comportamiento de los grupos funcionales en moléculas orgánicas.
 - CE09 - El alumno deberá saber o conocer la naturaleza y comportamiento de los grupos funcionales en moléculas orgánicas.
 - CE10 - El alumno deberá saber o conocer las propiedades de los compuestos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos y organometálicos
 - CE10 - El alumno deberá saber o conocer las propiedades de los compuestos alifáticos, aromáticos, heterocíclicos y organometálicos
 - CE14 - El alumno deberá saber o conocer la estructura y reactividad de las principales clases de biomoléculas y la química de los principales procesos biológicos
 - CE14 - El alumno deberá saber o conocer la estructura y reactividad de las principales clases de biomoléculas y la química de los principales procesos biológicos
 - CE18 - El alumno deberá saber o conocer los aspectos estructurales de compuestos químicos, incluyendo estereoquímica
 - CE18 - El alumno deberá saber o conocer los aspectos estructurales de compuestos químicos, incluyendo estereoquímica
 - CE25 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de evaluar e interpretar datos e información Química
 - CE25 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de evaluar e interpretar datos e información Química
 - CE26 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de organizar y ejecutar tareas del laboratorio químico, así como diseñar la metodología de trabajo a utilizar
 - CE26 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de organizar y ejecutar tareas del laboratorio químico, así como diseñar la metodología de trabajo a utilizar
 - CE27 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de aplicar conocimientos químicos adquiridos a la resolución de problemas cualitativos y cuantitativos según modelos previamente desarrollados
 - CE27 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de aplicar conocimientos químicos adquiridos a la resolución de problemas cualitativos y cuantitativos según modelos previamente desarrollados
 - CE28 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de utilizar buenas prácticas de laboratorio químico
 - CE28 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de utilizar buenas prácticas de laboratorio químico
 - CE29 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de presentar, tanto de forma escrita como oral, material y argumentación científica a una audiencia especializada
 - CE29 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de presentar, tanto de forma escrita como oral, material y argumentación científica a una audiencia especializada
 - CE31 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de manipular con seguridad materiales químicos, teniendo en cuenta sus propiedades físicas y químicas, incluyendo cualquier peligro específico asociado con su uso
 - CE31 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de manipular con seguridad materiales químicos, teniendo en cuenta sus propiedades físicas y químicas, incluyendo

- cualquier peligro específico asociado con su uso
- CE32 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de gestionar y registrar de forma sistemática y fiable la documentación química
 - CE32 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de gestionar y registrar de forma sistemática y fiable la documentación química
 - CE34 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de observar, seguir y medir propiedades, eventos o cambios químicos.
 - CE35 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de interpretar los datos procedentes de observaciones y medidas en el laboratorio en términos de su significación y de las teorías que la sustentan
 - CE36 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de realizar valoraciones de riesgos en el uso de sustancias químicas y procedimientos de laboratorio
 - CE36 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de realizar valoraciones de riesgos en el uso de sustancias químicas y procedimientos de laboratorio
 - CE39 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de utilizar correctamente instrumentación química habitual para investigaciones estructurales y separaciones
 - CE39 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de utilizar correctamente instrumentación química habitual para investigaciones estructurales y separaciones
 - CE40 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de elucidar la estructura de los compuestos químicos sencillos
 - CE41 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de aplicar correctamente las principales técnicas instrumentales empleadas en química.
 - CE41 - El alumno deberá saber hacer o tener la capacidad de aplicar correctamente las principales técnicas instrumentales empleadas en química.

RESULTADOS DE APRENDIZAJE (Objetivos)

- Planificar y llevar a cabo experimentalmente síntesis sencillas de compuestos orgánicos con seguridad y utilizando las técnicas adecuadas.
- Manejar las técnicas experimentales habituales en la determinación estructural de compuestos orgánicos.
- Comprender las propiedades estructurales y la reactividad de los compuestos y de los grupos funcionales orgánicos aplicándolos a la solución de problemas sintéticos y estructurales.
- Entender y utilizar la información bibliográfica y técnica referida a los compuestos orgánicos.

PROGRAMA DE CONTENIDOS TEÓRICOS Y PRÁCTICOS

TEÓRICO

PRÁCTICO

- Bloque I: Seminarios Teórico-prácticos.
 - S1. Resonancia Magnética nuclear (RMN) como técnica para la elucidación estructural de compuestos orgánicos. Principales aplicaciones.
 - S2. Introducción a la espectroscopía IR. Principales aplicaciones. Introducción a

la espectroscopía UV. Principales aplicaciones. Introducción a la espectrometría de Masas. Principales aplicaciones.

- Bloque II: Prácticas de Laboratorio.
 - Práctica 1. Reacción de Claisen-Schmidt.
 - Práctica 2. Nitración de benzoato de metilo.
 - Práctica 3. Síntesis de cloruro de t-butilo. Uso en la síntesis de 1,4-di-t-butibenceno.
 - Práctica 4. Síntesis de éteres del 2-naftol.
 - Práctica 5. Reducciones quimioselectivas.
 - Práctica 6. Reacción del haloformo sobre acetofenona.
 - Práctica 7. Síntesis de la aspirina.
 - Práctica 8. Síntesis de la p-nitroanilina a partir de anilina.
 - Práctica 9. Preparación del ácido 4-vinilbenzoico por reacción de Wittig.
 - Práctica 10. Preparación de ácido adípico a partir de ciclohexeno.
 - Práctica 11. Síntesis de acetato de etilo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA FUNDAMENTAL

- Fieser, L.F.; Willianson, K.L., Organic Experiments. Editorial Heath & Company, 1987
- Harwood, L. M.; Moody, C. J.; Percy, J. M., Experimental Organic Chemistry. Editorial Blacwell Science, 1999.
- Martínez, M.A.; Csáky, A., Técnicas Experimentales en Síntesis Orgánica. Editorial Sintesis, 1998
- Vogel, A.I., Vogel's textbook of practical organic chemistry. Editorial Longman , 1989.
- Wilcox, C.F., Experimental organic chemistry: a small-scale approach. Editorial MacMillan, 1988.
- Zubrick, J.W. "The Organic Chem Lab Survival Manual". A student's guide to techniques, (5ª ed.). Editorial J. Wiley & Sons, 2001
- Isac García, J.; Dobado, J. A.; García Calvo-Flores, F.; Martínez García, H. Tratado de Química Orgánica Experimental. Editorial Garceta, 2013
- Isac García, J.; Dobado, J. A.; García Calvo-Flores, F.; Martínez García, H. Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual. Editorial Academic Press, 2015

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ENLACES RECOMENDADOS

<http://www.ugr.es/~quiorred/>

Plataformas docentes: PRADO 2: <http://prado.ugr.es/>

METODOLOGÍA DOCENTE

- MD01 Lección magistral/expositiva.

- MD01 Lección magistral/expositiva.
- MD02 Resolución de problemas y estudios de casos prácticos.
- MD02 Resolución de problemas y estudios de casos prácticos.
- MD03 Prácticas de laboratorio.
- MD03 Prácticas de laboratorio.
- MD06 Seminarios.
- MD06 Seminarios.
- MD08 Realización de trabajos en grupo.
- MD08 Realización de trabajos en grupo.
- MD09 Realización de trabajos individuales.

EVALUACIÓN (instrumentos de evaluación, criterios de evaluación y porcentaje sobre la calificación final)

EVALUACIÓN ORDINARIA

- **Evaluación de los contenidos teórico-prácticos de la asignatura.** Examen escrito. Un 60% de la calificación.
- **Realización de un Cuaderno de Laboratorio.** Un 10% de la calificación.
- **Evaluación de los seminarios de determinación estructural.** Examen escrito. Un 25% de la calificación.
- **Evolución del aprendizaje** (preguntas durante las prácticas, manejo del material, montajes, limpieza, comportamiento, etc.). Un 5% de la calificación.

Es obligatoria la asistencia al 100% de las sesiones prácticas y de seminarios. Se requiere al menos una calificación de 4 puntos sobre 10 en el apartado de evaluación de los contenidos teórico-prácticos y una calificación global de 5 para conseguir el aprobado y superar la asignatura.

EVALUACIÓN EXTRAORDINARIA

- **Examen teórico-práctico sobre la asignatura:** 100% de la calificación.

Aquellos alumnos que no hayan realizado todas las prácticas que se hayan propuesto en su grupo deben hacer una prueba práctica. Esta prueba consistirá en un examen teórico-práctico que se realizará en un laboratorio y en el que el alumno deberá demostrar su capacidad para planificar y llevar a cabo la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos, con seguridad y utilizando las técnicas adecuadas, mediante la realización de una de las síntesis propuestas en el programa.

En cualquier caso, se requiere la calificación de 5 para conseguir el aprobado.

EVALUACIÓN ÚNICA FINAL

En virtud al Artículo 8 de la Normativa de Evaluación y Calificación de los Estudiantes de la Universidad de Granada, el alumno puede examinarse mediante la evaluación única final. Para acogerse a esta opción, el estudiante ha de solicitarlo al Director del Departamento en las dos primeras semanas de impartición de la asignatura o en las dos semanas siguientes a su matriculación, alegando y acreditando las razones que le asisten para no poder seguir el sistema de evaluación continua.

Esta prueba consistirá en un **examen teórico-práctico que se realizará en un laboratorio** y en el que el alumno deberá demostrar su capacidad para planificar y llevar a cabo la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos, con seguridad y utilizando las técnicas adecuadas, mediante la realización de una de las síntesis propuestas en el programa. Se requiere la calificación de 5 para conseguir el aprobado.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Esta asignatura corresponde a un laboratorio de experimentación, con especial énfasis en las técnicas y metodologías básicas en Química Orgánica y caracterización de compuestos orgánicos.

Algunos aspectos esenciales de esta asignatura son:

1. Utilizar correctamente y de forma segura los productos y el material necesario para llevar a cabo reacciones habituales en un laboratorio de Química Orgánica, siendo consciente de sus características más importantes incluyendo su peligrosidad.
2. La realización de las prácticas de laboratorio proporcionará al alumno los conocimientos fundamentales de las diferentes técnicas experimentales usadas en un laboratorio de Química Orgánica. Durante las sesiones prácticas de laboratorio el alumno realizará la síntesis de diferentes compuestos orgánicos y estudiará la reactividad de determinados grupos funcionales presentes en compuestos orgánicos. El alumno profundizará en la metodología utilizada para proceder al aislamiento de los productos procedentes de una reacción química y en las técnicas para la separación y purificación de los mismos.
3. Durante la realización de las prácticas, el alumno aprenderá a realizar los cálculos necesarios para la realización de los procesos de síntesis que se les planteen. Se introducirá al alumno en el uso de equivalentes para el estudio de una reacción química.
4. El alumno realizará un análisis de los resultados obtenidos. Deberá obtener conclusiones de dichos resultados y de lo observado durante la realización de la práctica, haciendo hincapié en los posibles fallos que hacen que un rendimiento sea bajo o demasiado alto.
5. El alumno se iniciará en el uso de técnicas de seguimiento de reacciones químicas (TLC).
6. Mediante los seminarios teórico-prácticos, el alumno adquirirá las bases teóricas necesarias para resolver problemas básicos relativos a la determinación estructural de moléculas orgánicas sencillas mediante la utilización de las diferentes técnicas espectroscópicas, haciendo un especial hincapié en la resonancia magnética nuclear. El alumno aplicará los conocimientos adquiridos en estos seminarios para caracterizar e identificar los productos obtenidos en las sesiones prácticas.
7. Durante su estancia en el laboratorio, el alumno adquirirá hábitos respetuosos con el medio ambiente y concienciar sobre la correcta manipulación de los residuos generados en un laboratorio químico.
8. Se adecuará el trabajo del alumno a las normas de seguridad básicas de un laboratorio. Trabajo obligatorio en vitrina en todas las operaciones posibles. Uso obligatorio de gafas de seguridad y guantes. Uso de bata colocada de forma correcta.

NORMAS DE SEGURIDAD

Comportamiento

- No entres en el laboratorio sin que el correspondiente profesor esté presente.
- Sigue todas las indicaciones de tu profesor.
- Estudia cada experiencia antes de clase. Antes de llevar a cabo cualquier reacción o proceso químico, lee detenidamente el procedimiento experimental.
- No realices experiencias nuevas sin la autorización de tu profesor.
- No molestes ni distraigas a tus compañeros. Mantén una actitud responsable, tu seguridad y la de tus compañeros depende de ello. Un comportamiento distraído puede provocar accidentes graves, por lo que es necesario que prestes la mayor atención en todo momento.
- En la mesa de trabajo sólo debes colocar el cuaderno de prácticas y los utensilios que vayas a utilizar. Evita colocar ropa delicada, apuntes, libros, bolsos, etc. Utiliza las taquillas que hay para tal fin.
- Mantén ordenado y limpio tu lugar de trabajo y el material de laboratorio. El orden y la limpieza evitan muchos incidentes potencialmente peligrosos.
- Una vez finalizada la sesión, limpia, recoge y guarda todo el material.
- Mantén limpio el espacio común del laboratorio como las vitrinas, lavaderos y proximidades de las balanzas.
- No comas, bebas o fumes en el laboratorio de prácticas. No mastiques chicle.

Vestimenta

- Utiliza la bata de laboratorio siempre que trabajes en el mismo, y siempre abrochada.
- No uses pantalón corto.
- Protege tus manos con guantes.
- Protege siempre tus ojos con las gafas de seguridad.
- En caso de usar lentillas ten especial cuidado, y si puedes, evítalas.
- No uses sandalias o zapatos descubiertos, cualquier pequeño accidente puede causar quemaduras o cortes.

- Si tienes el pelo largo llévalo recogido.

Manipulación de Sustancias Químicas

- Recuerda las propiedades de los compuestos que manejas. En general, asume que todos los compuestos químicos son potencialmente peligrosos.
- Lávate las manos al entrar y al salir del laboratorio, o cuando hayas estado en contacto con algún producto químico.
- Consulta las etiquetas de los recipientes. No emplees un reactivo sin haber leído previamente la etiqueta, prestando especial atención a los pictogramas de seguridad y a los consejos para su manejo.
- Debes realizar una manipulación cuidadosa de los productos químicos.
- No huelas ningún producto. Jamás intentes "probar" los productos.
- No hagas uso de las pipetas succionando con la boca. Utiliza un dosificador o una pera de goma.
- Evita el contacto con la piel. No toques directamente los productos.
- Al pesar, evita tocar directamente las sustancias. Usa espátulas u otros instrumentos que impidan el contacto directo con la piel.
- No uses ni llamas ni fuentes de calor en las proximidades de los productos y reactivos.
- Cuando utilices placas calefactoras, ten cuidado con las mismas al objeto de evitar quemaduras o sobrecalentamientos.
- Nunca calientes un sistema (matraz, montaje...) completamente cerrado (con tapón).
- Durante el calentamiento de tubos de ensayo con muestras en el interior, no debe mirarse el interior del mismo mientras se calienta ni tampoco debes apuntar la boca del tubo en dirección hacia algún compañero.
- Cuando sea preciso utilizar refrigeración mediante corriente de agua, ten mucho cuidado en regular y vigilar el caudal de agua.
- Procura trabajar siempre en las vitrinas. La manipulación de disolventes, reactivos y reacciones que puedan desprender vapores tóxicos debe realizarse siempre en vitrina.

- Extrae de cada recipiente de reactivo solo la cantidad que necesites, con el fin de no generar residuos.
- Cierra todas las botellas y recipientes una vez utilizados. Ten especial cuidado en no derramar los reactivos ni disolventes.
- Antes de poner en marcha aparatos e instalaciones hay que conocer su funcionamiento y requisitos de seguridad.
- Al finalizar cada sesión recoge los materiales y reactivos usados.
- Asegúrate de desconectar los aparatos y cerrar las llaves de los grifos.
- Cualquier recipiente donde se encuentren grandes volúmenes de sustancias químicas peligrosas como ácidos y álcalis, deben ser manipulados por el profesor o técnico de laboratorio.

Residuos

Durante el desarrollo de las prácticas se pueden generar residuos de diferente tipo:

- Disolventes clorados
- Disolventes no clorados
- Disoluciones acuosas
- Sales inorgánicas
- Papel de filtro usado
- Agujas
- Productos orgánicos sólidos diversos
- Vidrio procedente de roturas de material

Existen recipientes y contenedores adecuados en cada laboratorio para el almacenamiento y posterior tratamiento de los residuos. Tu profesor te indicará cómo y cuándo utilizarlos.

Riesgos de Accidentes

La manipulación de una gran variedad de sustancias químicas y utensilios conlleva riesgos:

- Generales: mecánicos, eléctricos, etc.

- Específicos, derivados de:
 - Las características de los aparatos y utensilios utilizados.
 - Del proceso con temperaturas y presiones elevadas.
 - De las propiedades peligrosas de los productos manipulados: tóxicos corrosivos, inflamables, etc...

Todos estos riesgos provocan accidentes que pueden tener consecuencias muy graves.

Por eso es importante identificar y controlar los peligros potenciales:

- Comprueba la localización exacta de duchas de seguridad, botiquín, lavaojos, mantas ignífugas, salidas de emergencia y extintores.
- En caso de accidente, aunque parezca insignificante, avisa inmediatamente al responsable del laboratorio.
- Si una sustancia corrosiva entra en contacto con ojos o piel, lavar inmediatamente durante 10 minutos con los lavaojos o las duchas de seguridad.
- Quítate la ropa y objetos mojados por el producto.
- No intentes neutralizar.
- En caso de acudir al médico, llevar la etiqueta y ficha de datos de seguridad del producto.

Para mayor información:

Servicio de Prevención y Riesgos Laborales del Gabinete de Prevención y Calidad Ambiental de la Universidad de Granada:

<http://ssprl.ugr.es/>

http://csaludable.ugr.es/pages/unidad_calidad_ambiental

Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo:

Fichas de Seguridad de productos químicos

<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspnOOOO.htm>

Servicio Nacional de Información Toxicológica: Telf: 915620420

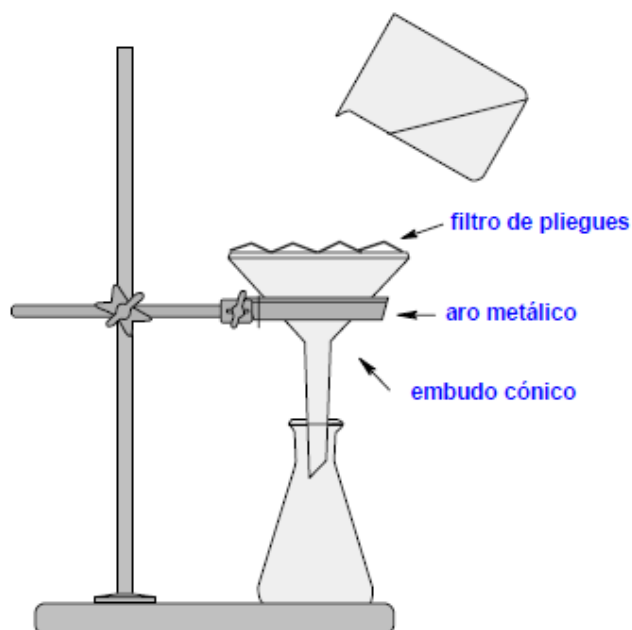
OPERACIONES BÁSICAS:

Filtración

La filtración es una operación que consiste en la separación de un sólido que se encuentra en el seno de un líquido. Existen dos procesos mediante los cuales llevarla a cabo:

a) Filtración por gravedad.

Este procedimiento se emplea cuando lo que se quiere desechar es el sólido, siendo el líquido la sustancia de interés. En este proceso, el sólido queda retenido en el papel de filtro colocado sobre un embudo cónico, mientras que la fase líquida es recogida en un matraz.

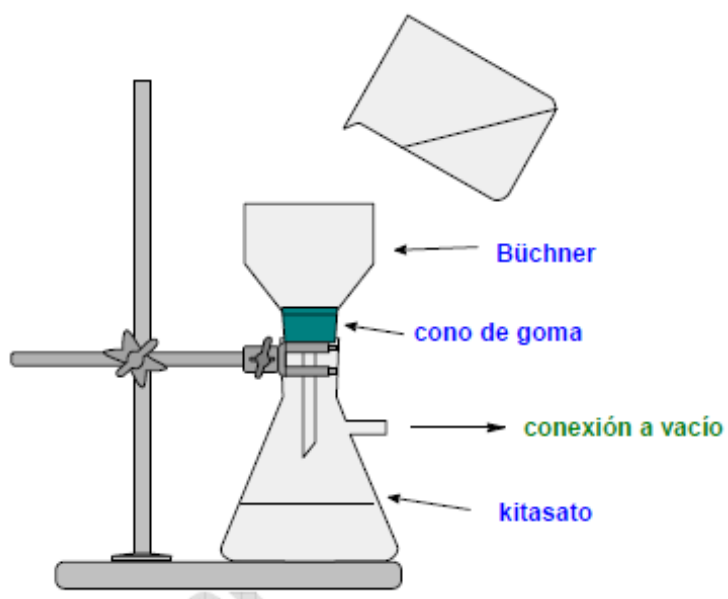


Esta técnica se suele usar en procesos de recristalización así como a la hora de eliminar una sustancia desecante que hemos añadido sobre una disolución que contiene un disolvente orgánico.

b) Filtración por succión.

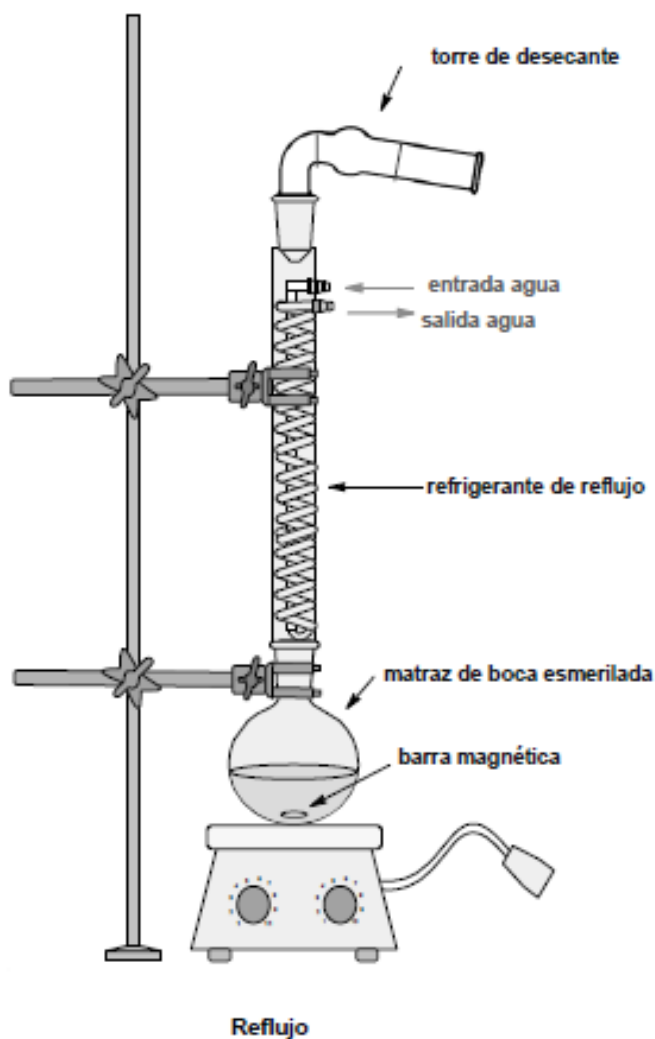
Esta operación de filtración se emplea cuando se desea recuperar un sólido contenido en el seno de la disolución. Normalmente se usa para separar cristales

obtenidos a partir de una disolución. Esta operación se realiza con el sistema Büchner-Kitasatos y la aplicación de vacío.



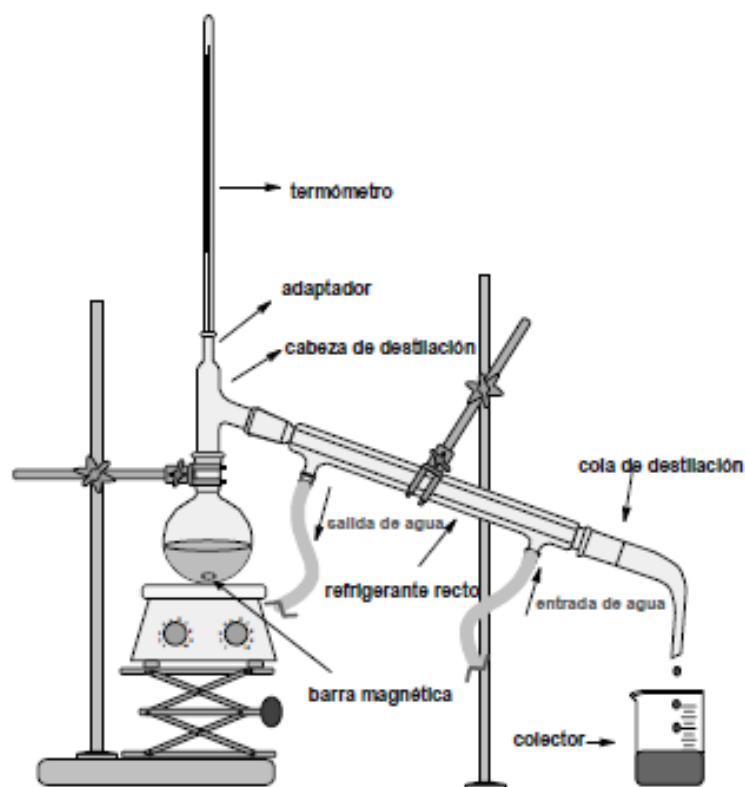
Sistema de Reflujo

Un número importante de reacciones en Química Orgánica se realizan empleando el dispositivo que se observa en la figura. Permite mantener disueltos y a una temperatura constante (la del punto de ebullición del disolvente) los reactivos. En este sistema, el disolvente se evapora al alcanzar la temperatura de ebullición (realmente siempre se emplea una temperatura unos grados superior a la de ebullición de la mezcla de reacción), condensa en el refrigerante de reflujo y vuelve al matraz de reacción, con lo que el volumen del disolvente no varía en todo el proceso. Actualmente, las reacciones que se realizan con el sistema de reflujo se hacen con agitación (usando una barra magnética agitadora), con lo que se evita que se produzcan salpicaduras. Además, para evitar la entrada de humedad en el seno de la disolución (sobre todo si esto es indeseable en la reacción), se coloca un tubo desecante en el extremo superior, el cual puede presentar diversos diseños.



Destilación Simple

Este sistema de destilación se usa para la separación de líquidos que presentan puntos de ebullición inferiores a 150 °C (a presión atmosférica) de impurezas no volátiles, o de otros líquidos miscibles que tengan un punto de ebullición al menos 25 °C superior al primero de ellos.

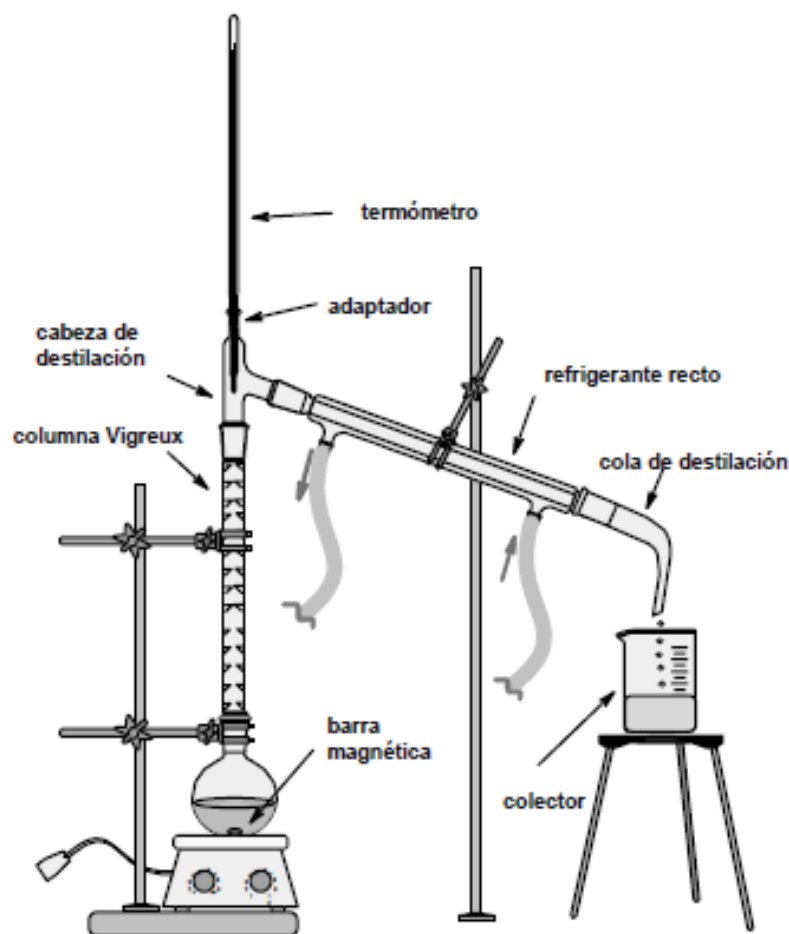


Destilación Simple

Destilación con rectificación (o fraccionada)

Este segundo tipo de sistema de destilación se suele emplear para llevar a cabo la separación de mezclas de líquidos que, en este caso, difieren en menos de 25 °C en sus puntos de ebullición. Cada uno de los componentes separados de esta forma se denominan fracciones. Tal y como se observa en la figura, el montaje es muy similar al visto para el sistema de destilación simple, con la diferencia de que entre el matraz y la cabeza de destilación se coloca una columna de rectificación, la cual puede tener un diseño diverso (tipo vigreux, de relleno, etc.). Al calentar la mezcla, el vapor se va

enriqueciendo en el componente más volátil, que es el primero que asciende por la columna para así conseguir la separación.



Destilación con rectificación

Eliminación de disolventes a presión reducida: Uso del rotavapor

La eliminación de un disolvente para dejar en el interior del matraz la sustancia deseada se realiza bajo presión reducida en un dispositivo conocido por rotavapor (ver imagen). El fundamento de este dispositivo consiste en, mediante la aplicación de una presión negativa (vacío), disminuir el punto de ebullición del disolvente de la mezcla problema. Así, éste se evaporará (también se aplica calor para facilitar la evaporación), condensará en el refrigerante y será recogido en la bola colectora. Por su parte, la sustancia deseada (ya sea sólida o líquida), que normalmente tiene un punto de

ebullición bastante por encima al del disolvente, quedará en el matraz, habiéndose conseguido de esta manera la separación deseada.



Secado de Líquidos

Los procesos de síntesis y aislamiento de compuestos orgánicos generalmente conducen a la obtención de una disolución de dicho compuesto en un disolvente orgánico, contaminado con trazas de agua. Por ejemplo, en los lavados con disoluciones acuosas de una fase orgánica se produce normalmente la transferencia de parte del agua a la fase orgánica, debido a una miscibilidad parcial de la fase acuosa y la orgánica. También puede ocurrir que alguna reacción se realice en fase acuosa y sea necesario extraer el compuesto con un disolvente orgánico, para aislarlo y caracterizarlo adecuadamente.

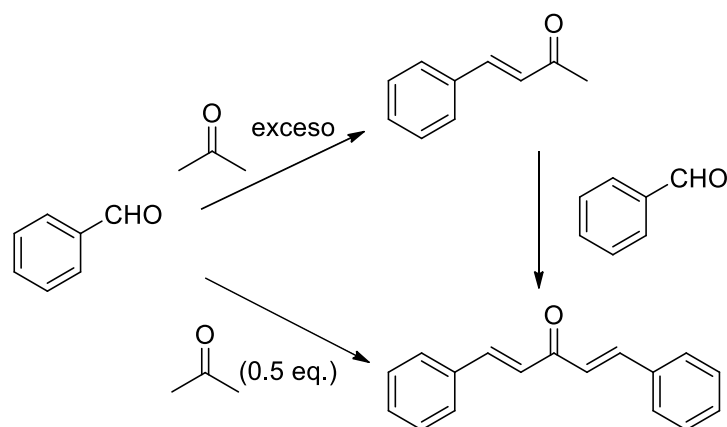
En cualquier caso, para eliminar las trazas de agua presentes de manera indeseada en la fase orgánica, lo usual es tratar dicha fase con una sustancia o agente desecante. Los desecantes suelen ser sales inorgánicas anhidras que toman agua hasta hidratarse. Las más empleadas suelen ser CaCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4 , K_2CO_3 o Na_2SO_4 , siendo esta última la que nosotros usaremos de manera casi exclusiva.

El desecante se deja en contacto durante unos minutos con la disolución y después se separa por filtración.

GUIONES DE LAS PRÁCTICAS

PRÁCTICA N° 1**Síntesis de cetonas α,β -insaturadas: reacción de Claisen-Schmidt****Introducción:**

La reacción de Claisen-Schmidt es un tipo de condensación aldólica consistente en la síntesis de cetonas α,β -insaturadas por condensación de un aldehído aromático con una cetona. Como el aldehído aromático no presenta átomos de hidrógeno en la posición α respecto al grupo carbonilo, no puede sufrir el fenómeno de autocondensación, pero sí es capaz de reaccionar fácilmente con la cetona presente en el medio. El aducto inicial de la condensación no puede ser aislado ya que deshidrata espontáneamente bajo las condiciones de reacción empleadas. La cetona α,β -insaturada así obtenida también presenta átomos de hidrógeno reactivos y puede condensar con una segunda molécula de aldehído. Dependiendo de la cantidad de cetona utilizada se puede optimizar la formación de los productos mono- y doblemente condensados, respectivamente, que se distinguen atendiendo a sus propiedades físicas y espectroscópicas.



La formación del derivado procedente de la mono-condensación se produce añadiendo un gran exceso de cetona, que evita o minimiza el posible segundo paso de condensación. Sin embargo, cuando se quiere obtener de manera directa el derivado doblemente condensado se utiliza el doble de cantidad del aldehído respecto a la cetona, en presencia de un exceso de EtOH que permite que el derivado inicial dure el tiempo

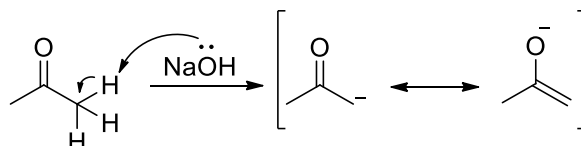
suficiente para reaccionar con una segunda molécula de aldehído y generar así el correspondiente producto de doble condensación.

En nuestro caso, realizaremos la preparación del compuesto dibencilidenacetona (dba), usando como reactivos de partida benzaldehído y acetona.

Mecanismos de reacción:

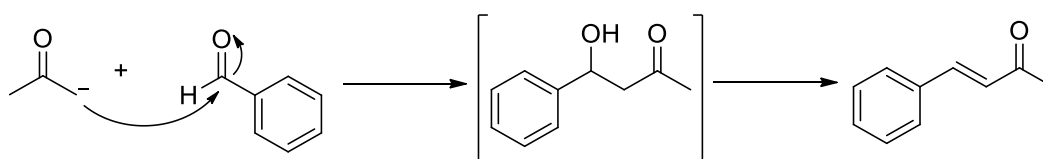
a) Formación del enolato de la acetona

Cuando se trata acetona en presencia de un medio básico fuerte (NaOH 10%) se produce la desprotonación de la misma, por abstracción de un átomo de hidrógeno en posición relativa α del grupo carbonilo por parte de la base, generando el correspondiente anión enolato:



b) Adición del enolato de la acetona sobre el benzaldehído

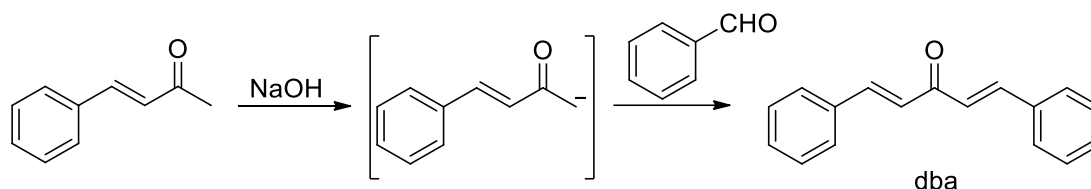
Una vez formado el anión enolato de la acetona, éste se adiciona sobre el grupo carbonilo del benzaldehído, produciéndose de forma inmediata la deshidratación (crotonización) del producto obtenido:



Se genera el producto de mono-condensación (bencilidenacetona).

c) Preparación de la dibencilidenacetona (dba)

Los dos pasos anteriores se repiten de igual forma sobre la segunda posición α disponible de la acetona, para generar el producto de doble condensación, la dibencilidenacetona (dba).



Material necesario:

1 matraz esférico de 100 mL

1 matraz Erlenmeyer de 100 mL

Pipeta de 5 mL

1 barra agitadora

1 Büchner

1 Kitasato

Reactivos necesarios:

Benzaldehído

Acetona

Hidróxido sódico

Etanol

Acetato de etilo

Procedimiento experimental:

Por un lado, en el matraz Erlenmeyer de 100 mL se añaden las lentejas de hidróxido sódico y se disuelven en 25 mL de agua. Si la mezcla se calienta, enfriar con un baño de agua.

Por otra parte, el matraz esférico de 100 mL se coloca en una placa agitadora y se le añaden las cantidades correspondientes de acetona y benzaldehído (calcular en la tabla correspondiente) y 20 mL de etanol, además de una barra magnética agitadora. A continuación, se añade la disolución de NaOH preparada previamente y la mezcla se agita durante 15 min a 20-25 °C (colocar un baño de agua para ello). Posteriormente, el precipitado obtenido se filtra por succión, lavando con agua fría para eliminar los restos de base. Se seca el producto lo mejor posible a vacío y colocándolo en un papel de filtro para absorber la mayor cantidad de humedad. Finalmente, se pesa y se calcula el rendimiento de la dibencilidenacetona (dba) impura. Para obtener dba pura y cristalina, el compuesto obtenido se somete a recristalización en acetato de etilo (utilizar 2.5 mL de acetato de etilo por cada gramo de dba) y calcular el rendimiento y el punto de fusión para el producto puro.

Cálculo de cantidades necesarias:

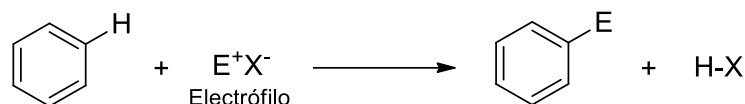
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Acetona		58.1	0.0122		0.791	1
Benzaldehído		106.12			1.04	2
Hidróxido sódico		40				5.1
Etanol				20 mL		
Dibencilidena cetona		234.29				

PRÁCTICA Nº 2

Nitración del benzoato de metilo

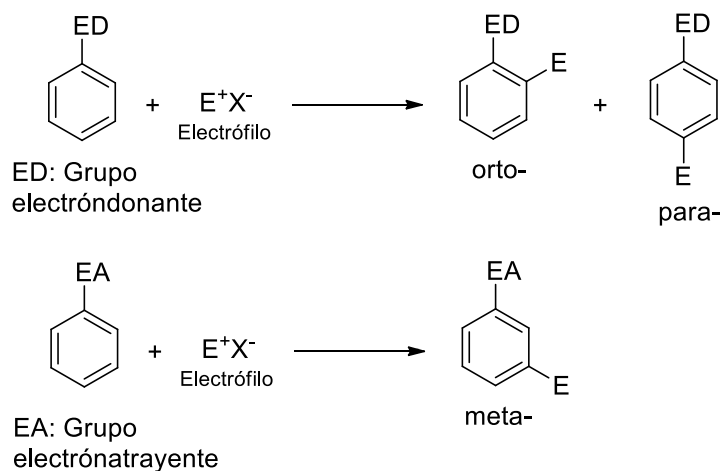
Introducción:

La introducción de un grupo nitro (-NO₂) en la estructura de un anillo aromático es un ejemplo de una reacción típica de este tipo de compuestos, la sustitución electrofílica aromática (proceso en el que se produce la sustitución de un átomo de hidrógeno presente en el anillo aromático por un electrófilo externo (E⁺) que se adiciona sobre él).



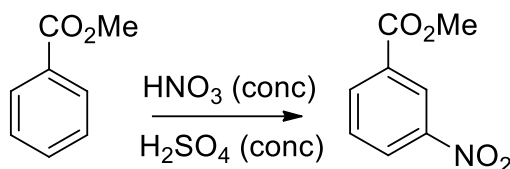
En general, este proceso consta de dos etapas en su mecanismo, la adición del electrófilo sobre el anillo aromático y la posterior salida de un protón para regenerar el sistema aromático.

Cuando el anillo aromático presenta sustituyentes, la regioquímica de este proceso va a estar controlada por el carácter electrónico de dichos sustituyentes. Así, sustituyentes electrón-donantes orientan la entrada de los electrófilos de forma preferente a las posiciones relativas orto- y para- de dichos sustituyentes. Por su parte, los sustituyentes electrón-atrayentes dirigen el ataque de los electrófilos a la posición relativa meta-.



En la práctica que nos ocupa, realizaremos la reacción de sustitución electrofílica aromática sobre el compuesto benzoato de metilo, usando como agente electrófilo un

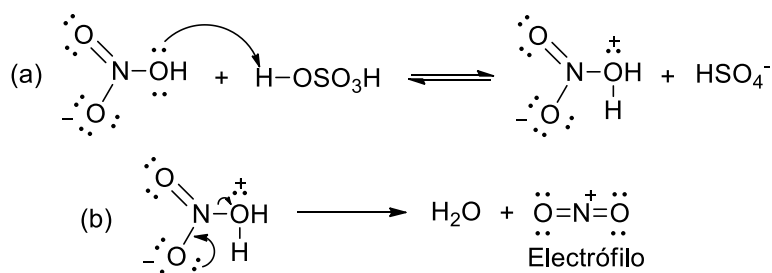
grupo NO_2^+ (generado a partir de una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrados). Al ser el sustituyente presente en el anillo aromático un grupo éster (que tiene carácter electrónatrayente), la adición del electrófilo ocurrirá, según hemos indicado anteriormente, en posición relativa meta-.



Mecanismos de reacción:

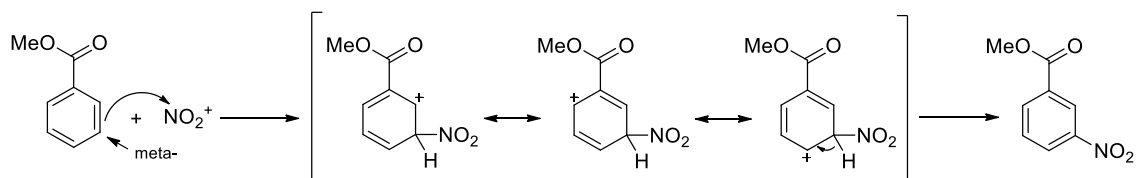
a) Preparación del agente nitrante

El agente nitrante que usaremos como electrófilo en este proceso se prepara por reacción de una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrados, según el siguiente mecanismo:



b) Reacción sustitución electrofílica aromática sobre benzoato de metilo

La adición del electrófilo generado en la etapa anterior se produce en la posición relativa meta del sustrato de partida, de la siguiente forma:



Si el ataque del electrófilo se hubiese producido en posición orto- o para-, el intermedio de reacción no sería estable, por lo que no es posible la adición en dichas posiciones.

Material necesario:

1 matraz esférico de 100 mL	1 matraz Erlenmeyer de 100 mL
1 pipeta Pasteur	1 vaso de precipitados de 100 mL
1 Büchner	1 Kitasato
1 barra agitadora	

Reactivos necesarios:

Benzoato de metilo	Ácido nítrico concentrado
Ácido sulfúrico concentrado	Etanol

Procedimiento experimental:

PRECAUCIÓN: En el transcurso de esta práctica se producen vapores nitrosos nocivos para la salud. Realizar todo el proceso dentro de una vitrina extractora.

Se pesan 0.015 moles de benzoato de metilo en un matraz esférico de 100 mL, se coloca una barra agitadora, un baño de agua-hielo y a continuación se añaden 4.4 mL de ácido sulfúrico, agitando la mezcla simultáneamente.

Por otro lado, en un matraz Erlenmeyer de 100 mL se coloca el ácido nítrico, se enfría el matraz con un baño de hielo y se añade cuidadosamente el resto del ácido sulfúrico. Una vez obtenida la mezcla, se añade ésta a la anterior disolución de benzoato de metilo, con agitación y enfriando con un baño de agua-hielo. La adición se realiza de manera cuidadosa, durante un periodo de 30 minutos. Una vez concluida, se agita la mezcla de reacción 10 minutos más a temperatura ambiente.

Una vez hecho ésto, se vierte la disolución sobre un vaso de precipitados de 100 mL que contenga hielo, y se agita la mezcla hasta que el precipitado que aparece adquiera una apariencia granulosa. Posteriormente, se filtra dicho precipitado por succión, lavándolo bien con agua fría.

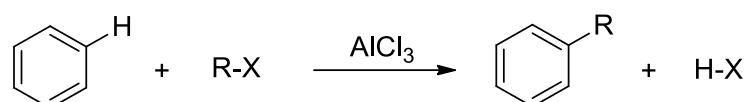
El producto así obtenido (3-nitrobenzoato de metilo) se puede recrystalizar en etanol, para dar un sólido casi incoloro.

Cálculo de cantidades necesarias:

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Benzoato de metilo		136.15	0.015			1
Ácido nítrico 60%		63.01			1.38	1.4
Ácido sulfúrico 96%		98.08	0.114		1.84	
3-nitro benzoato de metilo						

PRÁCTICA Nº 3**Síntesis de cloruro de *t*-butilo. Uso en la síntesis de 1,4-di-*t*-butibenceno.****Introducción:**

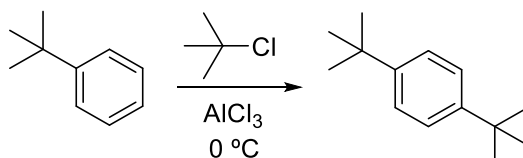
La reacción de alquilación de Friedel-Crafts de anillos aromáticos es un proceso que permite la formación de enlaces C-C entre un anillo aromático y un reactivo adecuado. Normalmente, para que tenga lugar esta reacción, se requiere del empleo de un ácido de Lewis como catalizador (como AlCl_3) y un agente alquilante, el cual suele ser un haluro de alquilo (R-X).



La reactividad del haluro de alquilo aumenta con la polaridad del enlace C-X, según el siguiente orden: $\text{RI} < \text{RBr} < \text{RCl} < \text{RF}$. Además de AlCl_3 , otros ácidos de Lewis que también se pueden emplear en esta reacción son BF_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , AlBr_3 .

A pesar de su utilidad y versatilidad, esta reacción presenta algunas limitaciones, como los procesos de transposición de los carbocationes intermedios formados en estas condiciones de reacción, así como procesos de polialquilación del anillo aromático. Este último fenómeno se debe a que los alquilderivados del benceno son más reactivos hacia la reacción de Friedel-Crafts que el propio benceno.

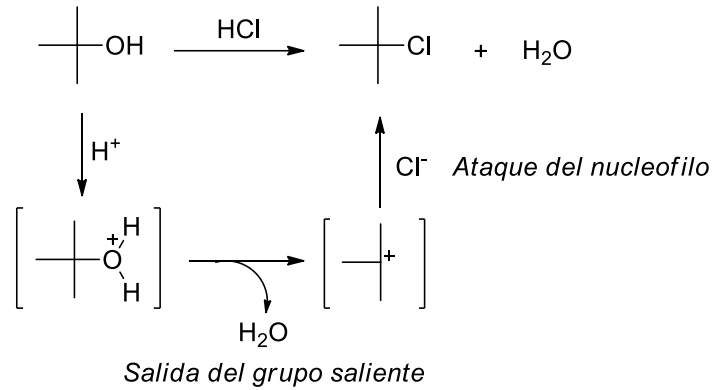
Por otra parte, en la presente práctica hemos de preparar previamente el haluro de alquilo correspondiente, que después se utilizará para llevar a cabo la alquilación de Friedel-Crafts. Para ello, haremos uso de un proceso de sustitución nucleofílica unimolecular ($\text{S}_{\text{N}}1$) de un alcohol por tratamiento con ácido clorhídrico.



Mecanismos de reacción:

a) Formación del haluro de alquilo

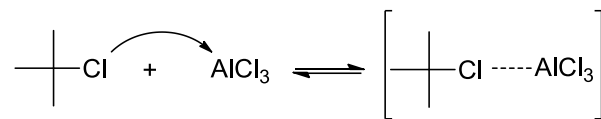
En esta práctica usaremos como haluro de alquilo para realizar la reacción de Friedel-Crafts el cloruro de *t*-butilo. Este compuesto lo obtendremos por reacción de *t*-butanol con ácido clorhídrico, siguiendo un mecanismo de tipo S_N1.



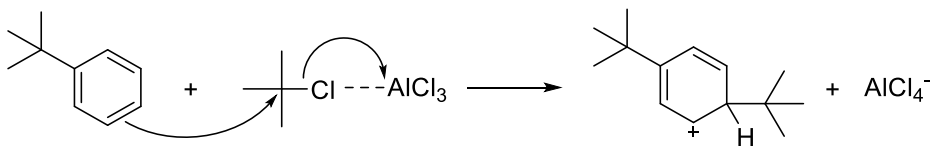
b) Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

El mecanismo de esta reacción consta de 3 etapas:

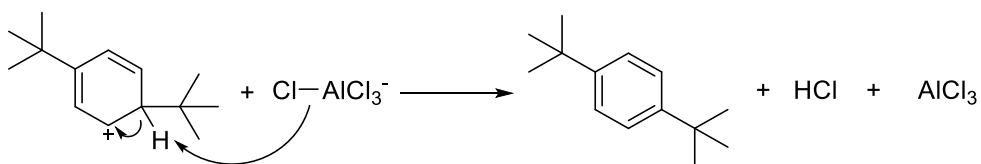
1.- Activación del haluro de alquilo.



2.- Ataque nucleofílico del anillo aromático sobre el haluro de alquilo (electrófilo) activado.



3.- Eliminación del protón del anillo aromático.



Material necesario:**a) Preparación de cloruro de *t*-butilo.**

1 embudo de decantación de 250 mL	1 aro metálico
1 probeta de 100 mL	1 embudo
2 matraces de 250 mL	1 montaje de destilación simple

b) Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

1 matraz esférico de tres bocas de 100 mL	1 termómetro
1 frasco lavador	1 baño de hielo
1 barra agitadora	1 embudo de decantación de 250 mL
2 matraces de 250 mL	1 matraz esférico de 250 mL

Reactivos necesarios:**a) Preparación de cloruro de *t*-butilo.**

<i>t</i> -Butanol	Ácido clorhídrico 12N
Disolución de K ₂ CO ₃ 5%	Sulfato sódico anhidro

b) Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

Cloruro de <i>t</i> -butilo	Benceno
Disolución saturada de NaHCO ₃	Tricloruro de aluminio
Éter dietílico	Sulfato sódico anhidro

Procedimiento experimental:**a) Preparación de cloruro de *t*-butilo**

Se toma un embudo de decantación de 250 mL y se coloca en un aro metálico situado en el interior de la vitrina extractora. Con la probeta, se mide el volumen correspondiente a 0.26 moles de *t*-butanol y se introducen en el embudo de decantación. Posteriormente, se añaden muy lentamente 100 mL de disolución de HCl 12N, y se remueve lentamente para que se mezclen ambas fases.

A continuación, se agita vigorosamente durante 2 o 3 minutos de forma continuada, abriendo esporádicamente la llave del embudo de decantación para liberar los gases producidos y evitar sobrepresión. Posteriormente, se agita el embudo de decantación de forma esporádica durante un periodo de 10 minutos. Finalmente, se deja reposar la mezcla hasta separación nítida de las dos fases. Se desecha la fase acuosa, y la fase orgánica se lava a continuación con disolución de K_2CO_3 al 5% (2 x 10 mL), abriendo nuevamente la llave del embudo durante la agitación para evitar sobrepresión. A continuación, se transfiere la fase orgánica a un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se seca con Na_2SO_4 anhidro. El desecante se elimina por filtración.

El fluido obtenido se transfiere a un matraz de fondo redondo de 100 mL sobre el que se coloca el montaje estándar de destilación simple. Se calienta con placa calefactora, y se recogen dos fracciones. Una primera fracción con las primeras gotas de destilado (que se desecha) y una segunda fracción sobre un matraz tarado previamente. Se pesa esta segunda fracción, se calcula el rendimiento de cloruro de *t*-butilo obtenido y se emplea dicho producto en el siguiente paso.

b) Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

En un matraz de tres bocas de 100 mL equipado con un termómetro, se introduce la cantidad obtenida de cloruro de *t*-butilo (1 equivalente) y benceno (1.6 equivalentes) y una barra magnética agitadora. Por otra parte, se pesa sobre un papel de filtro el catalizador $AlCl_3$ (0.04 equivalentes) y se guarda inmediatamente en un tubo de ensayo tapado con un corcho.

El matraz de tres bocas se coloca sobre una placa agitadora con un baño de hielo-agua (temperatura 0-3 °C), y se conecta una de sus bocas a un frasco lavador que contiene disolución saturada de $NaHCO_3$.

Una vez preparado este montaje, se añade aproximadamente la cuarta parte del catalizador $AlCl_3$. Se retira el termómetro, se tapa y se agita la mezcla vigorosamente durante unos minutos. Se observará una reacción vigorosa, con desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Posteriormente, se añade el resto del catalizador en 3 porciones, en intervalos de 2 minutos. Cuando la reacción está finalizando se observa la aparición de un sólido blanco y el cese del burbujeo de gas. En ese momento, se desconecta el frasco lavador (evitando que haya retroceso de su disolución), se retira el baño de hielo

y se deja que el crudo de reacción alcance la temperatura ambiente. Se agita 5 minutos adicionales y se añade cuidadosamente una mezcla de agua-hielo a la reacción.

La mezcla (una vez fundido todo el hielo) se pasa a un embudo de decantación de 250 mL colocado en el interior de la vitrina y se extrae con éter dietílico (3 x 20 mL). La fase orgánica se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se seca sobre Na_2SO_4 anhidro y se filtra. Se elimina el disolvente a presión reducida. Se obtiene un sirupo que puede cristalizar cuando se enfría. Se pesa el producto y se calcula el rendimiento obtenido.

Para recrystalizar el producto, se disuelve en etanol en caliente (20 mL de metanol por cada 15 g de producto) y se enfría en baño de hielo hasta total separación del sólido.

Cálculo de cantidades necesarias:

a) Preparación de cloruro de *t*-butilo

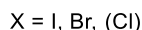
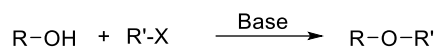
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
<i>t</i> -Butanol		74.12	0.26		0.775	1
HCl 12N		36.5		100 mL		
Cloruro de <i>t</i> -butilo		92.57			0.84	

b) Reacción de alquilación de Friedel-Crafts

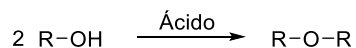
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Cloruro de <i>t</i> -butilo		92.57			0.84	
<i>t</i> -Butilbenceno		134.2			0.87	0.8
AlCl_3		133.34				0.04
1,4-di- <i>t</i> -butilbenceno						

PRÁCTICA N° 4**Síntesis de éteres del 2-naftol****Introducción:**

Los éteres se pueden obtener a partir de alcoholes mediante reacciones de sustitución nucleófila. La reacción más clásica es la síntesis de Williamson, que permite obtener éteres a partir de un alcohol y un haluro de alquilo en medio básico. Esta reacción permite obtener éteres tanto simétricos como no simétricos, siempre y cuando el alcohol no esté impedido, ya que se puede variar fácilmente la estructura de cada reactivo.

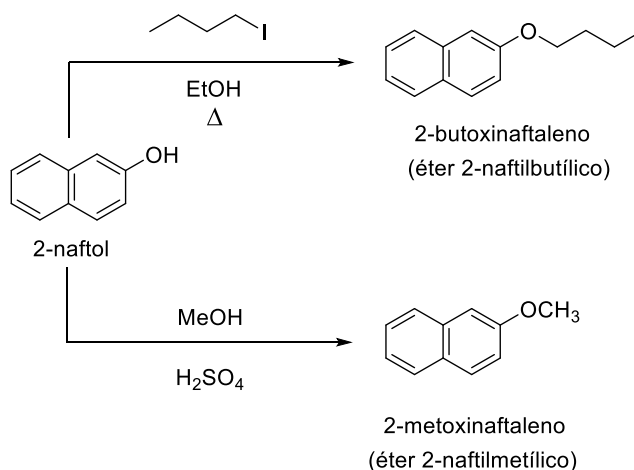


Los éteres también se pueden preparar mediante reacción de un alcohol en medio ácido. En este caso, el hidroxilo (muy mal grupo saliente) se protona transformándose en un excelente grupo saliente (ión alquiloxonio), ya que se libera agua. Esto permite la reacción con nucleófilos no tan buenos, como puede ser otra molécula de alcohol, mediante una reacción de sustitución nucleófila.



Normalmente este método permite la obtención únicamente de éteres simétricos. Otro problema adicional es la tendencia a la deshidratación para formar alquenos, lo que está muy favorecido con alcoholes secundarios.

En esta práctica se van a aplicar estas dos metodologías para obtener éteres a partir del 2-naftol (naftalen-2-ol) mediante reacciones de tipo S_N2.



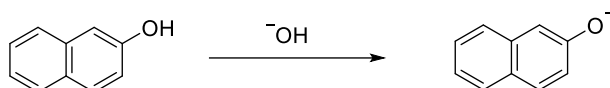
Los éteres del 2-naftol se usan en perfumería por su olor, entre otras aplicaciones.

Mecanismos de reacción:

a) Formación del éter en medio básico

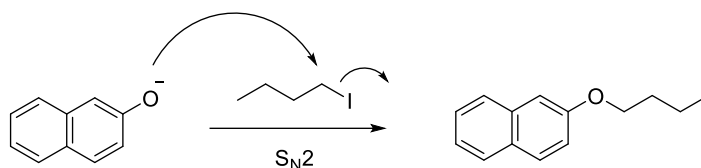
Si la formación del éter se realiza en medio básico, el mecanismo a través del cual transcurre este proceso implica los siguientes pasos:

1.- Desprotonación del naftol en medio básico.



El naftol presenta un fenol (alcohol aromático) que se puede desprotonar con facilidad. Se obtiene un fenolato (alcóxido aromático), que es más nucleófilo que el alcohol inicial.

2.- Reacción de sustitución nucleófila.

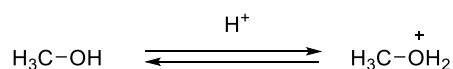


A continuación, se produce el ataque del fenolato nucleófilo al ioduro de alquilo. Dado que tenemos un buen nucleófilo y un muy buen grupo saliente en un C primario, la reacción transcurre a través de un mecanismo de tipo S_N2 .

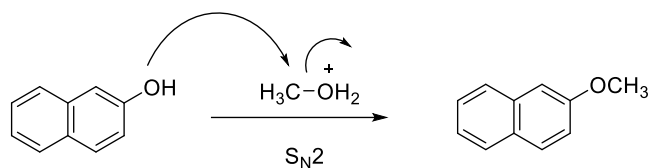
b) Formación del éter en medio ácido

En este caso el mecanismo sería el siguiente:

1.- Protonación del metanol en medio ácido.



Los alcoholes tienen carácter anfótero y pueden actuar como ácidos o bases. En este caso, al tratar un alcohol con un ácido fuerte, actúa como base y se protona. De esta manera se transforma el OH, que es mal grupo saliente, en un grupo saliente excelente (ión alquiloxonio) dado que se libera agua, una molécula neutra. Por tanto, pueden participar en reacciones de sustitución nucleófila.

1.- Reacción de sustitución nucleófila.

La forma protonada del metanol reacciona con el naftol para formar el éter correspondiente. Al ser un C primario, la reacción transcurre de nuevo a través de un mecanismo de tipo $\text{S}_{\text{N}}2$.

Cabe destacar que, en este caso, la síntesis del éter en medio ácido no presenta competencia con reacciones de eliminación ya que ninguno de los alcoholes puede dar reacciones de eliminación.

Se podría dar la reacción del ión metiloxonio con MeOH en lugar de 2-naftol, pero en ese caso el producto es el dimetiléter, que es muy volátil ($P_{\text{eb}} = -24\text{ }^\circ\text{C}$) y se elimina del medio. Este hecho hace posible la obtención del éter no simétrico entre el 2-naftol y el metanol en medio ácido.

Material necesario:

1 placa calefactora con agitador magnético	1 matraz de dos bocas de 100 mL
1 matraz de fondo redondo de 100 mL	1 refrigerante de reflujo
1 probeta	1 barra agitadora
1 vaso precipitado 250 mL	1 varilla de vidrio
Papel de filtro	1 Büchner
1 cono de goma	1 Kitasato
1 desecador	

Reactivos necesarios:

2-naftol (naftalen-2-ol)	1-iodobutano
NaOH	H_2SO_4
Etanol	Metanol
Agua fría	Hielo
NaOH 10%	

Procedimiento experimental:**a) Síntesis de 2-butoxinaftaleno**

En un matraz de dos bocas de 100 mL se añade 2-naftol (6.9 mmol), NaOH (14 mmol) y EtOH (20 mL). La mezcla se calienta a reflujo hasta total disolución de los reactivos. A continuación, se deja enfriar ligeramente y se añade lentamente iodobutano (1.3 equivalentes) y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se deja enfriar y se añade en un vaso de precipitados de 250 mL con unos 25 g de hielo. Se puede arrastrar el contenido del matraz con agua fría. Se agita con una varilla de vidrio el contenido del vaso de precipitados hasta que la mayor parte del hielo funda. A continuación, se filtra a vacío, lavando el sólido con agua fría. Si se observa la formación de precipitado en el filtrado, volver a filtrar. El sólido se seca primero en corriente de aire unos minutos y a continuación a vacío.

b) Síntesis de 2-metoxinaftaleno

En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se añade 2-naftol (13.9 mmol), MeOH (10 mL) y, finalmente con cuidado, H₂SO₄ concentrado (7 equivalentes). La mezcla se calienta a reflujo durante 1 h. La mezcla de reacción se deja enfriar y se vierte sobre 100 ml de agua/hielo. El precipitado se filtra a vacío y se lava 2 veces con agua enfriada previamente, una vez con 20 mL de una disolución fría de NaOH al 10 % y otra vez con agua fría. El producto obtenido se recrystaliza en EtOH, decolorándose con carbón activo si fuera necesario.

Cálculo de cantidades necesarias:**a) Síntesis de 2-butoxinaftaleno**

Reactivo o disolvente	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mmol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
2-naftol		144.17				
NaOH		40				
1-iodobutano					1.617	
Etanol				20 mL		
2-butoxinaftaleno						

b) Síntesis de 2-metoxinaftaleno

Reactivo o disolvente	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mmol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
2-naftol		144.17				
H ₂ SO ₄ (96%)		98.08			1.84	
Metanol				10 mL		
2-metoxinaftaleno						

PRÁCTICA Nº 5

Reducciones quimioselectivas

Introducción:

Son numerosas las moléculas orgánicas que contienen más de un grupo funcional en su estructura, y muchas de ellas pueden reaccionar de diferentes maneras. A menudo esto supone un inconveniente grande en síntesis orgánica, ya que la alta reactividad de estos compuestos hace difícil su transformación de modo controlado y selectivo, lo que ha hecho necesario el desarrollo tanto de la química de grupos protectores como de reacciones selectivas.

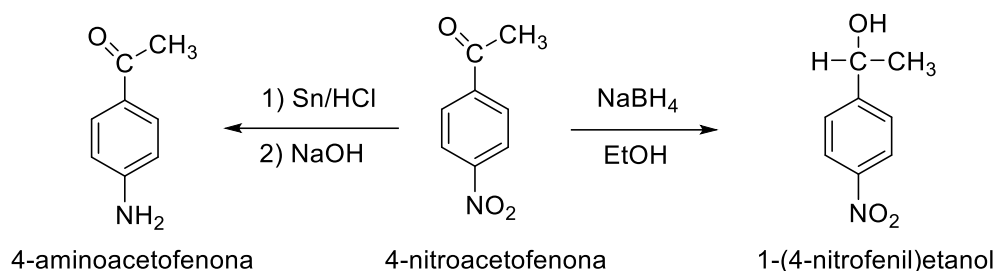
La selectividad en síntesis orgánica se presenta de tres maneras: estereoselectividad, regioselectividad y quimioselectividad.

- La estereoselectividad hace referencia al aspecto estereoquímico de la reacción, del grupo funcional y del producto final.
- La regioselectividad se refiere a la orientación del ataque, y da lugar a la formación preferente de un isómero estructural sobre otros. (Ejemplo: reacción de sustitución electrofílica aromática).
- La quimioselectividad hace referencia al grupo funcional que se afecta en la reacción.

Cuando se buscan reacciones quimioselectivas en síntesis orgánica, generalmente se tienen en cuenta tres aspectos fundamentales: la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la molécula que reacciona y la reactividad relativa de estos grupos funcionales, la naturaleza del reactivo que pueda llevar a cabo estas reacciones de modo selectivo y las condiciones de reacción.

La quimioselectividad se pone de manifiesto en numerosas reacciones orgánicas. No obstante, en las reacciones de reducción es donde mejor se ha desarrollado. En la actualidad son muchos los grupos funcionales que se pueden reducir de forma quimioselectiva sin necesidad de utilizar grupos protectores. En esta práctica se trata un ejemplo de reacción de reducción quimioselectiva, donde la naturaleza de los grupos funcionales es clave.

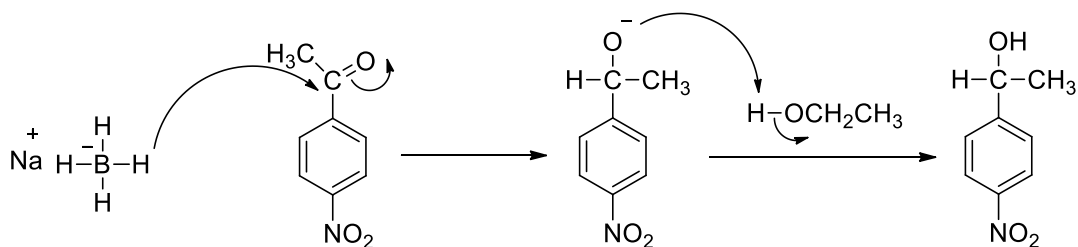
El compuesto 4-nitroacetofenona contiene dos grupos funcionales reducibles, como son los grupos nitro y carbonilo. En una primera parte de esta práctica se realizará la reacción de reducción quimioselectiva del grupo carbonilo utilizando un hidruro de metal como agente reductor, como es el borohidruro sódico (NaBH_4). En la segunda parte, se procede a la reacción de reducción quimioselectiva del grupo nitro a grupo amina, utilizando un metal en disolución como agente reductor, como es el estaño en medio ácido.



Mecanismo de reacción:

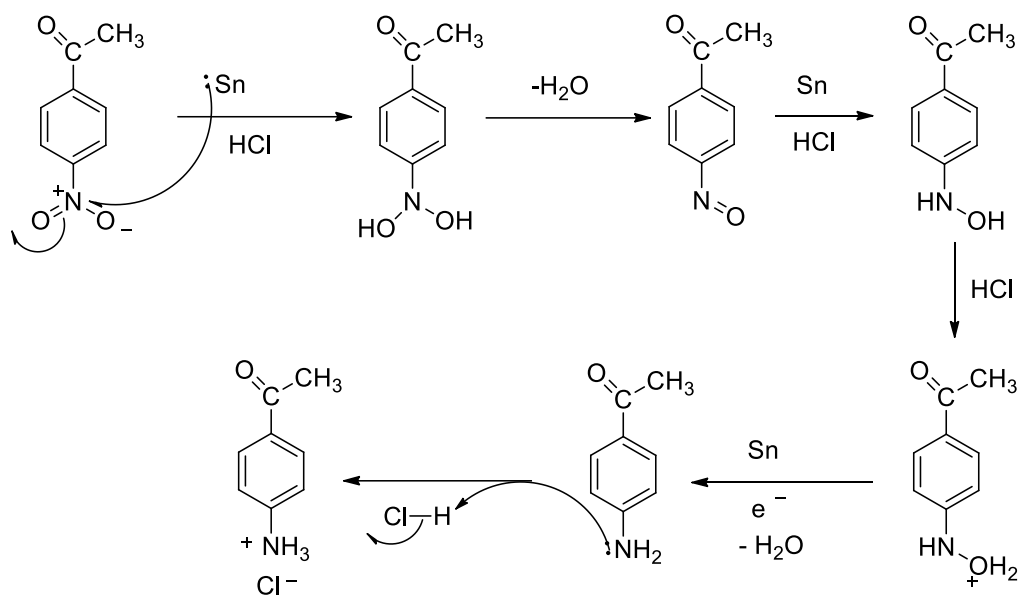
a) Reducción con NaBH_4

El grupo carbonilo cetónico se reduce al correspondiente grupo hidroxilo mediante adición del ión hidruro del borohidruro de sodio, normalmente en disolución etanólica.



b) Reducción con Sn/HCl

El mecanismo de la reacción puede explicarse mediante secuencias repetidas de transferencias de electrones (procedentes de la oxidación del Sn) y transferencias de protón (desde HCl) hasta llegar al grupo amonio, tal y como se muestra en el siguiente esquema.



Material necesario:

2 matraces esféricos de 100 mL

1 embudo cónico

1 vaso de precipitados

1 refrigerante de reflujo

1 embudo de decantación

1 Büchner

1 Kitasato

2 barras agitadoras

Reactivos necesarios:

4-Nitroacetofenona

Borohidruro sódico

Etanol

Estaño granulado

Ácido Clorhídrico 37%

Disolución de hidróxido sódico 40%

Agua

Ácido clorhídrico 2N

Procedimiento experimental:

a) Reducción con NaBH₄

En un matraz esférico de 100 mL provisto de una barra agitadora se prepara la disolución de 4-nitroacetofenona (10 mmol) en etanol (se necesita calor y agitación), a la cual se le agrega en pequeñas porciones NaBH₄ y la mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, analizando el progreso de la reacción mediante cromatografía en capa fina (hexano/AcOEt 7:3). A continuación, se enfría la mezcla utilizando un baño de hielo y se añade cuidadosamente HCl diluido, hasta que cese el

burbujeo de hidrógeno. La mezcla se diluye con una mezcla de agua - CH_2Cl_2 (20:20 mL) y se transfiere, utilizando el embudo cónico, a un embudo de decantación. Se agitan las fases vigorosamente, se separan, y se extrae de nuevo la fase acuosa con CH_2Cl_2 (20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secan sobre Na_2SO_4 , se filtra utilizando un filtro de pliegues y se evapora el disolvente en un rotavapor, obteniéndose el alcohol correspondiente.

b) Reducción con Sn/HCl

En un matraz esférico de 100 mL provisto de una barra agitadora y de refrigerante de reflujo, se introducen trozos pequeños de estaño metal, 4-nitroacetofenona (10 mmol), agua y HCl concentrado y se agita la mezcla a reflujo durante 1.5 h. Al cabo de este tiempo, se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se separa el estaño sólido sin reaccionar de la mezcla mediante filtrado por succión. A continuación, se enfría la mezcla a 0 °C usando un baño de hielo y se agrega lentamente una disolución de NaOH al 40% con agitación. El precipitado resultante (4-aminoacetofenona) se recoge mediante filtración en un Büchner y el sólido obtenido se lava con agua. Este compuesto se puede recrystalizar

Recrystalización de 4-aminoacetofenona

Al sólido anteriormente obtenido se le agregan unos 20 mL de agua y se calienta a ebullición. En caso de que se queden residuos sin disolver, se filtra en caliente y se deja enfriar el filtrado hasta temperatura ambiente. Se filtra de nuevo el sólido obtenido y se deja secar en un desecador.

Cálculo de cantidades necesarias:**a) Reducción con NaBH₄**

Reactivo o disolvente	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mmol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
4-Nitroacetofenona		165.15	10			1
NaBH ₄		37.83				1.2
Etanol				20 mL		
1-(4-nitrofenil) etanol						

b) Reducción con Sn/HCl

Reactivo o disolvente	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mmol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
4-Nitroacetofenona		165.15	10			1
Estaño	3.3	118.69				
Agua				24 mL		
HCl (conc)				9 mL		
NaOH al 40%				20 mL		

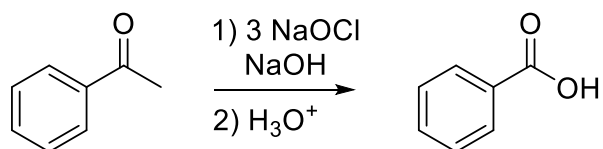
PRÁCTICA Nº 6

Reacción del haloformo sobre acetofenona

Introducción:

La reacción del haloformo se puede definir como aquel proceso general en el que una metilcetona (como la acetofenona) reacciona con un halógeno (Cl, Br, I, etc.) o con otro compuesto que pueda actuar como fuente de átomos de halógeno, en medio básico. En este proceso, tras etapas sucesivas, se sustituyen los tres átomos de hidrógeno de la metilcetona por tres átomos del halógeno considerado. Finalmente, el derivado trihalogenado sufre el ataque de un grupo OH^- (presente gracias al medio básico empleado), promoviendo la expulsión del grupo trimetilhalogenado y generando un ácido carboxílico.

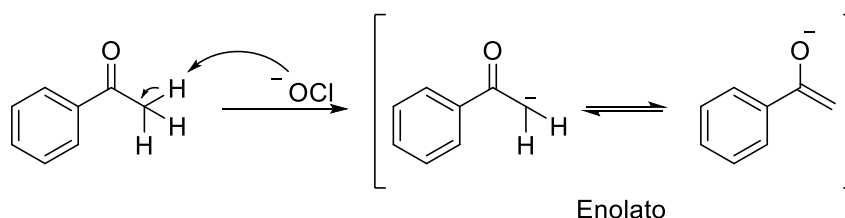
En nuestro caso, la metilcetona de partida será la acetofenona, por lo que el producto de reacción será el ácido benzoico.



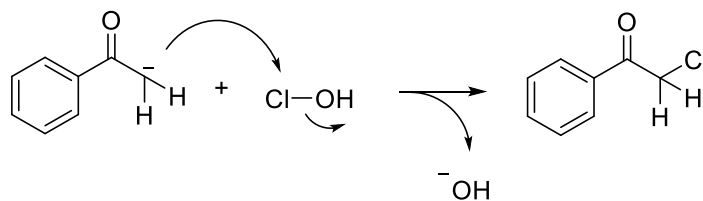
Mecanismos de reacción:

El mecanismo que sigue la reacción del haloformo consta de varias etapas, que son las siguientes:

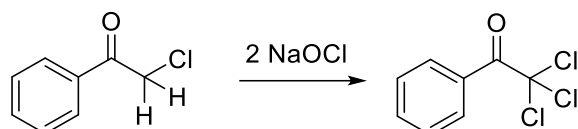
- 1.- Desprotonación en la posición α del grupo carbonilo por acción de la base.



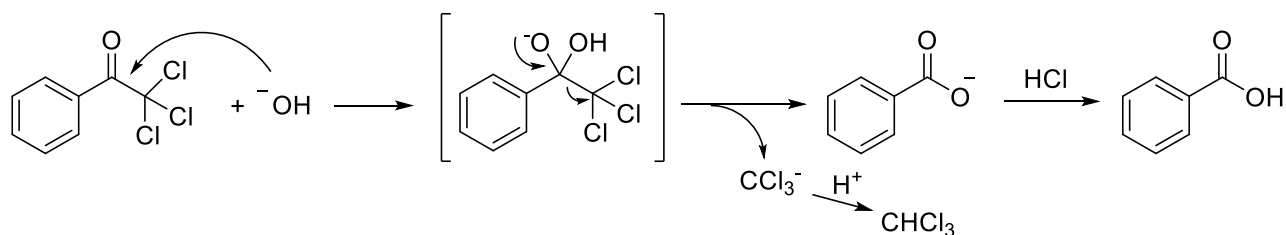
- 2.- Adición del carbanión generado a una primera molécula de NaOCl.



3.- Las etapas 1 y 2 se repiten nuevamente hasta que todo el cloro haya sustituido a los hidrógenos de la posición α del grupo carbonilo.



4.- Adición de OH^- sobre el grupo carbonilo, eliminación de $-\text{CCl}_3$ y formación de ácido benzoico. El anión CCl_3^- adiciona un átomo de hidrógeno del grupo ácido del ácido benzoico para dar cloroformo. Finalmente, la protonación del carboxilato con HCl concentrado genera el producto deseado.



Material necesario:

1 placa agitadora	1 matraz de fondo redondo de 250 mL
1 barra agitadora	1 pipeta 2 mL
1 embudo de decantación	1 vaso de precipitados 100 mL
1 vaso de precipitados 250 mL	1 embudo cónico
1 papel de filtro	1 varilla de vidrio
Papel indicador	1 Büchner
1 Kitasato	1 desecador

Reactivos necesarios:

Hidróxido sódico	Agua
Hielo picado	Lejía comercial
Acetofenona	Ácido clorhídrico concentrado

Procedimiento experimental:

Se pesan 2.5 mL de acetofenona (anotar el peso en gramos), y se colocan en un matraz de fondo redondo de 250 mL con un agitador magnético. Por cada gramo de acetofenona usada se le agregan al matraz 40 mL de lejía comercial (NaOCl al 5%). Se agita la mezcla a temperatura ambiente mientras se agregan 3.33 mL de disolución de NaOH al 10% (por cada gramo de acetofenona usada). Se acopla un refrigerante de reflujo y se procede a calentar la reacción en un baño de agua a 70 °C, durante 30-45 min con agitación magnética. Durante este tiempo de calentamiento, el cloroformo (CHCl₃) que se produce se evapora de la mezcla. Al comienzo de este proceso, se puede observar una capa aceitosa de acetofenona flotando sobre la mezcla acuosa; al final de la reacción, la fase aceitosa no se debería observar porque ha reaccionado para dar el producto.

Después del calentamiento, se enfría la reacción a temperatura ambiente (usar un baño de hielo externo si es necesario), se retira el refrigerante de reflujo y se agrega en pequeñas porciones 1 mL de acetona mientras se agita, para eliminar el NaOCl restante. Se agrega lentamente HCl (conc.) con una pipeta, con agitación, hasta que se haya formado una cantidad significativa de precipitado. Cuando no se pueda detectar la formación de más precipitado, se mezcla bien y se verifica que el pH de la fase líquida sea 2-3 o menos. Enfriar la mezcla en un baño de hielo para completar la cristalización del producto de ácido benzoico y aislar este producto mediante filtración a vacío. Se lava muy bien el producto con agua fría y luego se deja secar en la corriente de vacío durante un tiempo. Pesar el ácido benzoico seco y calcular el rendimiento.

Cálculo de cantidades necesarias:

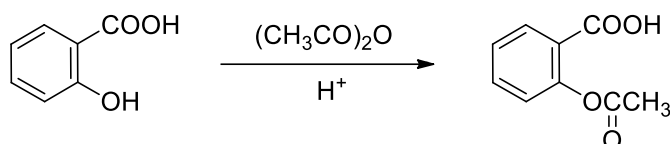
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Acetofenona		120	0.02		1.03	1
NaOCl al 5%		74.5				
NaOH		40				
Ácido Benzoico		122.12				

PRÁCTICA N° 7**Síntesis de la aspirina****Introducción:**

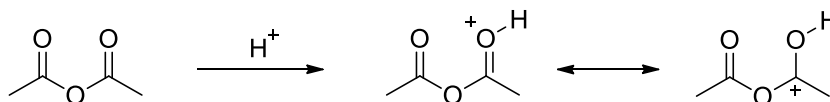
Aspirina es el nombre del fármaco con el que, la casa Bayer, comercializó por primera vez el ácido acetilsalicílico. Este ácido se obtiene a partir de ácido salicílico, presente en la naturaleza en el sauce blanco (*Salix alba*); la corteza y hojas de este árbol han sido usadas desde muy antiguo con fines medicinales. El ácido salicílico se aisló de la corteza de sauce en 1828 por Johann Büchner fue sintetizado por primera vez por Charles Frédéric Gerhardt en 1853, aunque con baja pureza. En 1897, Felix Hoffmann, investigador de Bayer, consiguió sintetizar este ácido con gran pureza, comenzando poco después su comercialización.

Esta sustancia actúa fundamentalmente como analgésico, antipirético, antiinflamatorio y antiagregante plaquetario, aunque presenta inconvenientes como son la posibilidad de irritación de la mucosa gástrica y la disminución de la capacidad de coagulación de la sangre.

El ácido acetilsalicílico se sintetiza a partir de ácido salicílico y anhídrido acético, en medio ácido.

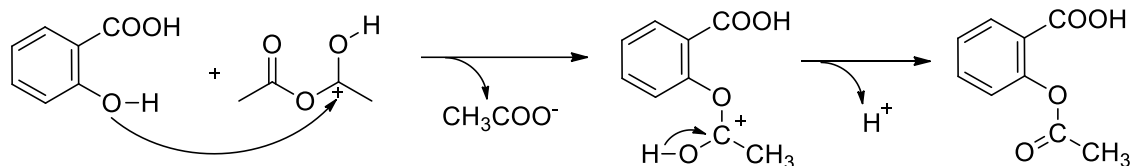
**Mecanismos de reacción:**

En primer lugar se produce la protonación del anhídrido acético, lo cual aumenta la electrofilia de este compuesto:



Posteriormente, los electrones del oxígeno del fenol del ácido salicílico se adicionan sobre el carbocatión que hemos generado en el anhídrido acético, con liberación de un

grupo acetato. El ácido acetilsalicílico se obtiene tras la desprotonación del intermedio obtenido.



Material necesario:

1 matraz esférico de 100 mL	1 refrigerante de reflujo
1 torre desecante	1 baño de agua
1 placa y barra agitadora	1 Büchner y Kitasato
1 vaso de precipitados	1 baño de hielo
1 erlenmeyer de 100 mL	1 embudo cónico

Reactivos necesarios:

Ácido salicílico	Anhídrido acético
Ácido fosfórico (85%)	Etanol

Procedimiento experimental:

PRECAUCIÓN: Debido al carácter irritante y lacrimógeno del anhídrido acético, realizar la práctica en la vitrina.

Se añaden 0.022 moles de ácido salicílico en un matraz esférico de 100 mL y se agregan 3 equivalentes de anhídrido acético y luego de 6 a 8 gotas de ácido fosfórico 85%. Al matraz se le acopla un refrigerante de reflujo y se calienta en un baño de aceite a 70-80 °C durante 15 min. A continuación, se aparta el matraz del baño y se añade gota a gota alrededor de 1 mL de agua, agitando después de cada adición. (Nota: el anhídrido acético reacciona violentamente con el agua y la mezcla puede salpicar). Una vez adicionado el primer mililitro de agua pueden añadirse rápidamente otros 20 mL de la misma. El matraz se enfría en un baño de hielo, con lo que el producto debe de comenzar a precipitar, y una vez precipitado se recoge por filtración a vacío. El matraz y el producto se lavan con una pequeña cantidad de agua fría.

El ácido acetilsalicílico se puede purificar por recristalización en una mezcla de disolventes. Se coloca la aspirina obtenida en un erlenmeyer de 100 mL y se añaden

de 8 a 10 mL de etanol. Se calienta suavemente hasta total disolución, y a continuación se añade lentamente 25 mL de agua continuando la calefacción hasta que la disolución entre en ebullición. Se filtra en caliente con un embudo cónico y el filtrado se deja reposar, al enfriar deben de ir apareciendo cristales, los cuales, como antes, se recogen por filtración a vacío, y se lavan con una pequeña cantidad de agua fría.

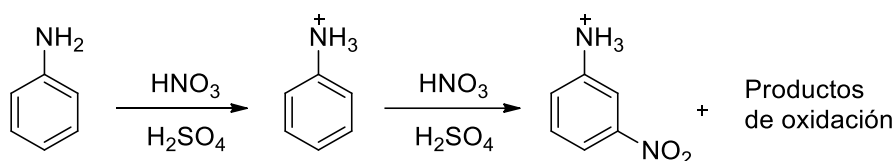
Para comprobar la pureza del producto sintetizado se realiza una cromatografía en capa fina, utilizando el producto de partida y la aspirina comercial como referencias. Se deja secar durante 24 horas, se pesa para calcular el rendimiento y se mide su punto de fusión (138-140 °C).

Cálculo de cantidades necesarias:

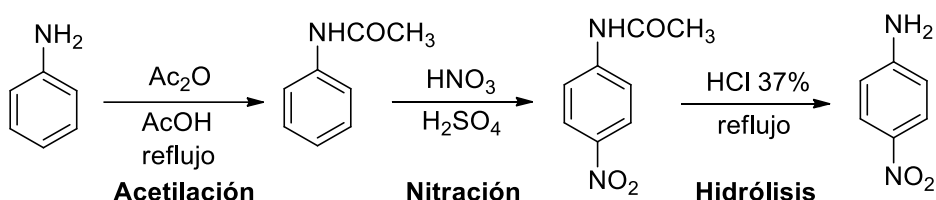
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Ácido salicílico		138.12	0.022			1
Anhídrido acético		102.09			1.08	3
Ácido acetilsalicílico		180.16				

PRÁCTICA N° 8**Síntesis de *p*-nitroanilina a partir de anilina****Introducción:**

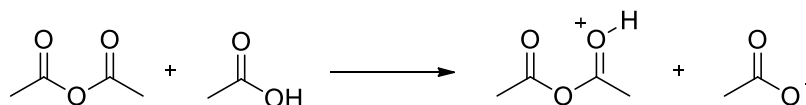
La *p*-nitroanilina no se puede obtener mediante nitración directa de la anilina porque se obtendría el isómero en meta, debido a que en medio ácido el grupo amino se protona y se convierte en un grupo electrónatractor y, por lo tanto, metadirigente. Además, la susceptibilidad a la oxidación de las aminas por el ácido nítrico generaría subproductos no deseados.



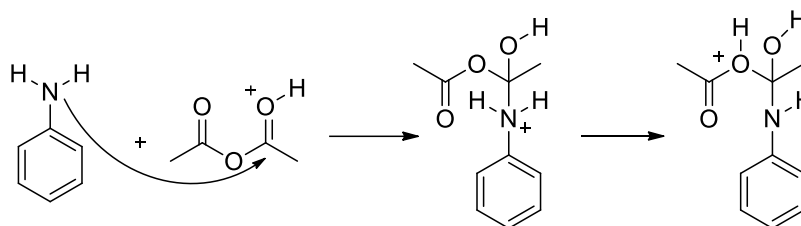
Por esta razón, para poder llevar a cabo la síntesis de la *p*-nitroanilina se procederá en primer lugar a la protección del grupo amino de la anilina, a continuación se realizará la reacción de nitración y finalmente, se eliminará el grupo protector, para obtener el producto deseado.

**Mecanismo de reacción:****a) Acetilación de la anilina**

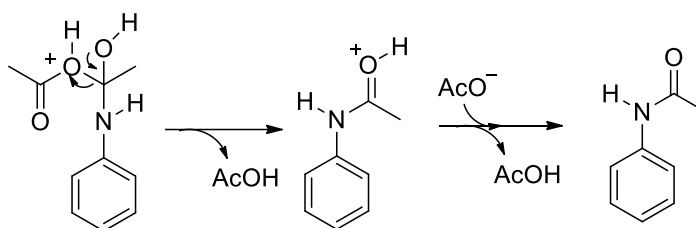
En primer lugar, ocurre la protonación del grupo carbonilo del anhídrido acético, aumentando de esta manera su carácter electrófilo.



A continuación, se produce una adición nucleofílica del nitrógeno del grupo amino sobre el grupo carbonilo protonado, seguido de una transferencia de protón desde el nitrógeno al oxígeno.



Finalmente, se produce una eliminación de ácido acético y una desprotonación, con formación de una nueva molécula de ácido acético.

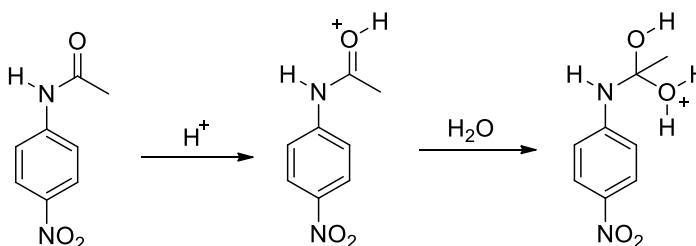


b) Nitración de la acetanilida

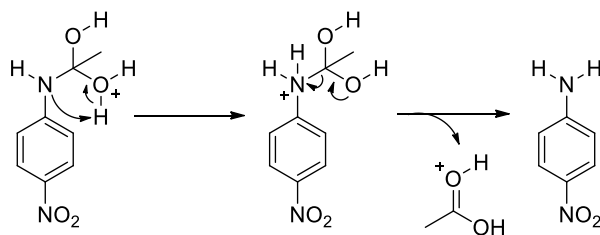
(Ver práctica 2)

c) Hidrólisis de la *p*-nitroacetanilida

Se realiza en medio ácido. En primer lugar se protona el oxígeno del grupo carbonilo y posteriormente se produce la adición nucleofílica del agua presente en el medio de reacción sobre el carbonilo protonado.



A continuación, ocurre una transferencia intramolecular de un protón hacia el nitrógeno y una eliminación de ácido acético, lo que conduce a la obtención de la *p*-nitroanilida, la cual, debido a que se encuentra en un medio ácido, está protonada y necesita un tratamiento básico para obtener su forma neutra.



Material necesario:

1 matraz esférico de 250 mL	1 refrigerante de reflujo
1 torre desecante	1 baño de agua
1 placa y barra agitadora	1 Büchner y Kitasato
1 vaso de precipitados	1 baño de hielo
1 erlenmeyer de 100 mL	1 embudo cónico
1 termómetro	

Reactivos necesarios:

Anilina	Ácido acético
Anhídrido acético	Ácido sulfúrico (96%)
Ácido nítrico (60%)	Ácido clorhídrico (37%)
Amoniaco	Carbón activo

Procedimiento experimental:

a) Preparación de la acetanilida

En un matraz de 250 mL se colocan 0.1 mol de anilina, 1.7 equiv. de ácido acético glacial y 1.7 equiv. de anhídrido acético. Se adapta al matraz un refrigerante de reflujo, y la solución se calienta a ebullición durante 10 min. A continuación, se enfría el matraz y se vierte su contenido en un vaso de precipitados con 50 mL de agua y 40-50 g de hielo. Se agita la mezcla bien y los cristales de acetanilida que se generan se recogen por filtración en un Büchner. El producto se recrystaliza en agua (200 mL aprox.), decolorando si fuese necesario con carbón activo. (P.F. 115 °C).

b) Nitración de la acetanilida

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añade el 70% del ácido sulfúrico necesario y, a continuación, la acetanilida obtenida, en pequeñas porciones y con

agitación constante. Cuando se haya disuelto se introduce el vaso en un baño de hielo, y se añade, mediante una pipeta Pasteur, una disolución de ácido nítrico en ácido sulfúrico (1.4 equivalentes de ácido nítrico y el restante sulfúrico). La mezcla se añade en pequeñas porciones, agitando suavemente y regulando la adición de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 35 °C. Concluida la adición se saca el vaso de hielo, se deja a temperatura ambiente durante 5 min, y se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene agua (100 mL aprox.) y hielo (30 g aprox.). La mezcla se agita y el precipitado de *p*-nitroacetanilida se recoge por filtración en un Büchner. En el mismo filtro se lava con dos porciones de 50 mL de agua fría. (P.F. 216 °C).

c) Obtención de *p*-nitroanilina

La *p*-nitroacetanilida húmeda se coloca en un matraz de 250 mL, y se forma con ella una pasta fina añadiendo agua (30 mL aprox.) y agitando. A continuación, se le añade ácido clorhídrico concentrado, se le adapta un refrigerante de reflujo, y se calienta a ebullición durante 35 min. Posteriormente, se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se vierte sobre un vaso de precipitados y se añade hielo. La *p*-nitroanilina se precipita mediante la adición de amoníaco y el precipitado se filtra en un Büchner, lavando con pequeñas porciones de agua fría. Se puede purificar mediante recristalización en agua, decolorando con carbón activo. (P.F. 146 °C).

Cálculo de cantidades necesarias:

a) Preparación de la acetanilida:

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Anilina		93.13	0.1		1.022	1
Anh. acético		102.09			1.08	1.7
Ácido acético		60.05			1.049	1.7
Acetanilida		135.15				

b) Nitración de la acetanilida:

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
Acetanilida		135.15				1
Ácido sulfúrico (96 %)		98.08			1.84	7.6
Ácido nítrico (60%)		63.01			1.38	1.4
<i>p</i> - nitroacetanilida		180.16				

c) Obtención de la *p*-nitroanilina.

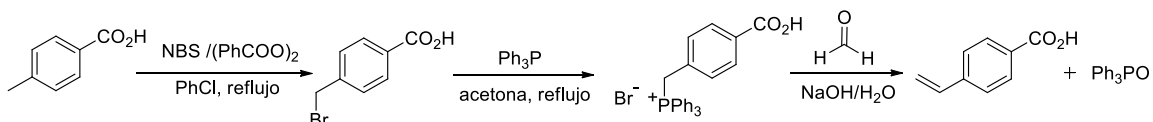
Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	mol	Volumen (mL)	Densidad (g/mL)	Equivalentes
<i>p</i> -nitroacetanilida		180.16				1
Ácido clorhídrico (37%)		36.46			1.2	8
<i>p</i> -nitroanilina		138.12				

PRÁCTICA N° 9

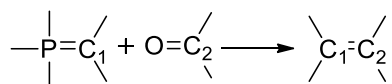
Preparación de ácido 4-vinilbenzoico por reacción de Wittig

Introducción:

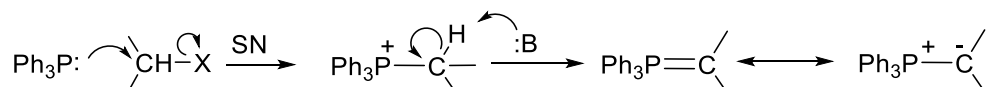
Se propone la síntesis de ácido 4-vinilbenzoico mediante la reacción de Wittig a partir de ácido 4-metilbenzoico y formaldehído. El proceso implica las siguientes tres reacciones:



La reacción de Wittig es un método importante de síntesis de alquenos por el que Wittig recibió el premio Nobel de Química en 1979. A diferencia de otros métodos basados en alcoholes o haluros de alquilo, donde se forma un doble enlace vía reacción de eliminación en un esqueleto ya formado, la reacción de Wittig implica el ensamblaje de dos bloques, dando lugar a un nuevo esqueleto. Consiste en la reacción de un iluro de fósforo (reactivo de Wittig) con un grupo carbonilo, para originar un doble enlace que conecta los dos esqueletos:



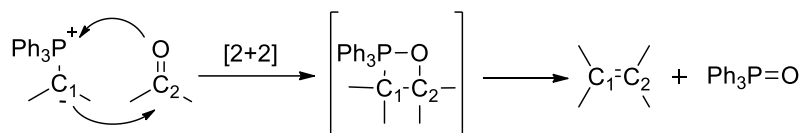
La síntesis del reactivo de Wittig se realiza por reacción de un haluro de alquilo con una fosfina trisustituida (generalmente trifenil fosfina) para dar la sal de fosfonio, que puede ser desprotonada con relativa facilidad por tratamiento con una base. El producto resultante es un iluro de fósforo, que es una especie nucleófila.



Es importante tener presente que la acidez de la sal de fosfonio es consecuencia de la estabilización por resonancia de la especie resultante y que la reacción de desprotonación necesitará condiciones básicas más o menos enérgicas en función de la capacidad de los sustituyentes del carbono para estabilizar la carga negativa. Así, la presencia de grupos electrónatrayentes en el carbono, estabilizarán el sistema y harán más fácil la desprotonación.

Mecanismos de reacción:

De acuerdo con el mecanismo propuesto se produce una cicloadición [2+2] del iluro sobre el carbonilo para formar un intermedio cíclico de cuatro miembros (oxafosfetano cíclico), que evoluciona por apertura del anillo para formar el alqueno correspondiente y el óxido de trifenilfosfina,



La reacción está termodinámicamente favorecida por la formación del enlace P=O, permitiendo la síntesis de alquenos a priori difíciles de obtener, como alquenos tensionados o alquenos terminales.

Material necesario:

1 matraz esférico de 100 mL	1 refrigerante de reflujo
1 torre con desecante	1 Büchner
1 Kitasato	1 erlenmeyer de 100 mL
1 probeta	

Reactivos

Ácido 4-metilbenzoico	<i>N</i> -bromosuccinimida
Peróxido benzoilo	Clorobenceno
Hexano	Trifenilfosfina
Acetona	Éter dietílico
Formaldehído	Hidróxido sódico
Ácido clorhídrico 37%	Etanol

Procedimiento experimental:

a) Preparación del ácido 4-bromometilbenzoico

En un matraz de fondo redondo se colocan 0.02 moles de ácido 4-metilbenzoico, la cantidad necesaria de *N*-bromosuccinimida y 0.0008 moles de peróxido de benzoilo con cuidado de que no se queden adheridos en las paredes interiores del matraz (es importante que no quede peróxido de benzoilo en la boca del matraz porque la fricción con el

refrigerante de reflujo puede provocar una explosión). Se añaden 25 mL de clorobenceno (P. ebullición: 131-132°C), arrastrando el sólido que hubiese quedado en las paredes. Se deja reaccionar a reflujo durante 1 hora. A continuación, la reacción se enfría (se puede ayudar el enfriamiento con un baño de agua) y se deja en baño de hielo durante 10 minutos). El precipitado se aísla por filtración con succión, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se transfiere a un vaso de precipitados. Se añaden 50 mL de agua y se agita durante 10 minutos para solubilizar la succinimida (subproducto de la reacción). Se filtra de nuevo por succión y el precipitado se lava sucesivamente con agua (2 x 10 mL) y hexano (2 x 10 mL). El producto se seca en corriente de aire¹. Finalmente se pesa para calcular el rendimiento y a una pequeña cantidad se le determina el punto de fusión (225-228°C).

b) Preparación de la sal de fosfonio (bromuro de 4 carboxibenciltrifenilfosfonio)

En un matraz de fondo redondo con 40 ml de acetona (P. ebullición 56°C), se disuelven 0.01 moles de ácido 4-bromometilbenzoico y la cantidad correspondiente de trifenilfosfina y se hacen reaccionar a reflujo durante 40 minutos. Tras enfriar, el precipitado se recoge mediante filtración por succión y se lava en el embudo con éter dietílico (3 x 10 mL). Se seca en corriente de aire, se pesa para calcular el rendimiento y se retira una pequeña cantidad para medir el punto de fusión.

c) Preparación del ácido 4-vinilbenzoico

En un matraz esférico de 100 mL sobre una placa agitadora sujeto con una pinza, se adicionan 0.005 moles de bromuro de 4-carboxibenciltrifenilfosfonio a 20 mL de formaldehído acuoso y 9 mL de agua. Agitando vigorosamente, se añade, en un intervalo de 10 minutos, 9 mL de disolución de NaOH al 20% y se deja reaccionar con agitación durante 45 minutos. El sólido generado se retira por filtración por succión y se lava con agua. Se recoge el filtrado y las aguas de lavado, de donde el producto se precipita por adición de HCl concentrado. El producto se recoge por filtración por succión. El producto puede ser recrystalizado en etanol acuoso (H₂O/EtOH 7:3). Se deja secar, se pesa para calcular el rendimiento y se mide el punto de fusión.

¹ Opcionalmente el producto se puede recrystalizar en acetato de etilo y se puede analizar mediante TLC usando con fase móvil ciclohexano:acetona (1:2).

Cálculos cantidades necesarias:**a) Preparación del ácido 4-bromometilbenzoico**

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	moles	Volumen (mL)	Equivalentes
A. 4-metilbenzoico		136.15	0.02		1
N-bromosuccinimida		177.99			1
Peróxido benzoilo		242.23	0.0008		
Clorobenceno				25	
Ácido 4-bromometilbenzoico		215.04			1

b) Preparación de la sal de fosfonio

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	moles	Volumen (mL)	Equivalentes
Ácido 4-bromometilbenzoico		215.04	0.01		1
Trifenilfosfina		262.29			1
Acetona				40	
Sal de fosfonio		477.33			1

c) Preparación del ácido 4-vinilbenzoico

Reactivo	Cantidad (g)	PM (mg/mmol)	moles	Volumen (mL)	Equivalentes
Sal de fosfonio		477.33	0.005		1
Formaldehido (disolución)		30.03		20	
Agua				9	
Ácido 4-vinil benzoico		148.16			

Bibliografía

- Práctica 1:

L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry. Standard and Microscale.", 2nd Ed. Blackwell Science Ltd., **1999**. ISBN: 0-632-04819-0

- Práctica 2:

L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry. Standard and Microscale.", 2nd Ed. Blackwell Science Ltd., **1999**. ISBN: 0-632-04819-0

- Práctica 3:

a) A. I. Vogel. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Revised by B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, 5th Ed. Longman Scientific & Technical, **1989**. ISBN: 0-582-46236-3; b) J. Isac García, J. A. Dobado, F. G. Calvo-Flores, H. Martínez-García, "Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual", Academic Press, **2016**. ISBN: 978-0-12-803893-2

- Práctica 4:

a) J. J. Esteb, J. R. Magers, L. McNulty, P. Morgan, A. M. Wilson, *J. Chem. Educ.* **2009**, 86, 850; b) J. Isac García, J. A. Dobado, F. G. Calvo-Flores, H. Martínez-García, "Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual", Academic Press, **2016**.

- Práctica 5:

L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry. Standard and Microscale", 2nd Ed. Blackwell Science Ltd., **1999**. ISBN: 0-632-04819-0

- Práctica 6:

J. Isac García, J. A. Dobado, F. G. Calvo-Flores, H. Martínez-García, "Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual", Academic Press, **2016**. ISBN: 978-0-12-803893-2

- Práctica 7:

a) J. A. Olmsted III, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1261; b) J. Isac García, J. A. Dobado, F. G. Calvo-Flores, H. Martínez-García, "Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual", Academic Press, **2016**. ISBN: 978-0-12-803893-2

- Práctica 8:

a) A. I. Vogel. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Revised by B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, 5th Ed. Longman Scientific & Technical, **1989**. ISBN: 0-582-46236-3; b) L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry. Standard and Microscale", 2nd Ed. Blackwell Science Ltd., **1999**. ISBN: 0-632-04819-0

- Práctica 9:

L. M. Harwood, C. J. Moody, J. M. Percy, "Experimental Organic Chemistry. Standard and Microscale", 2nd Ed. Blackwell Science Ltd., **1999**. ISBN: 0-632-04819-0

