

7. Anexos

7. ANEXOS

7.1 Instrumentación:

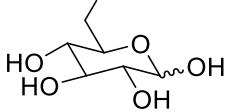
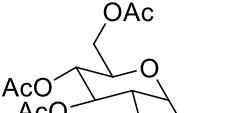
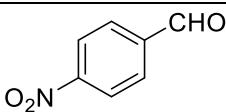
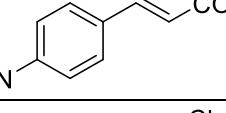
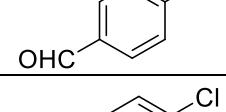
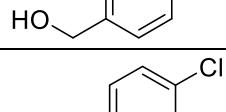
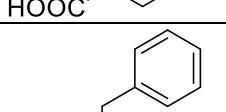
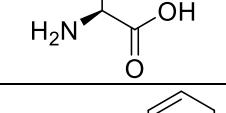
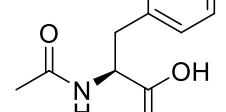
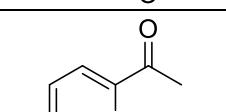
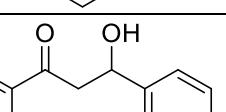
Los puntos de fusión se han medido en un Gallenkamp, en capilares abiertos.

Los espectros de IR se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1600FT en suspensión de Nujol o en pastilla de KBr. Las vibraciones se expresan en número de ondas (cm^{-1}).

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se han registrado en un Bruker AV-400, a 400 MHz para ^1H -RMN y a 100 MHz para ^{13}C -RMN. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm.

Las precauciones a tener con los reactivos empleados en los distintos experimentos se han obtenido de las fichas de seguridad del [Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo](#).

7.2 Espectros

Molécula	Referencia	Espectro	Figura	Página
	(A1)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.1 7.2 7.3	29 29 30
	(A2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.4 7.5 7.6	30 31 31
	(B1)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.7 7.8 7.9	32 32 33
	(B2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.10 7.11 7.12	33 34 34
	(C1)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.13 7.14 7.15	35 35 36
	(C2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.16 7.17 7.18	36 37 37
	(C3)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.19 7.20 7.21	38 38 39
	(D1)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.22 7.23 7.24	39 40 40
	(D2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.25 7.26 7.27	41 41 42
	(E1)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.28 7.29 7.30	42 43 43
	(E2)	IR ¹ H-RMN ¹³ C-RMN	7.31 7.32 7.33	44 44 45

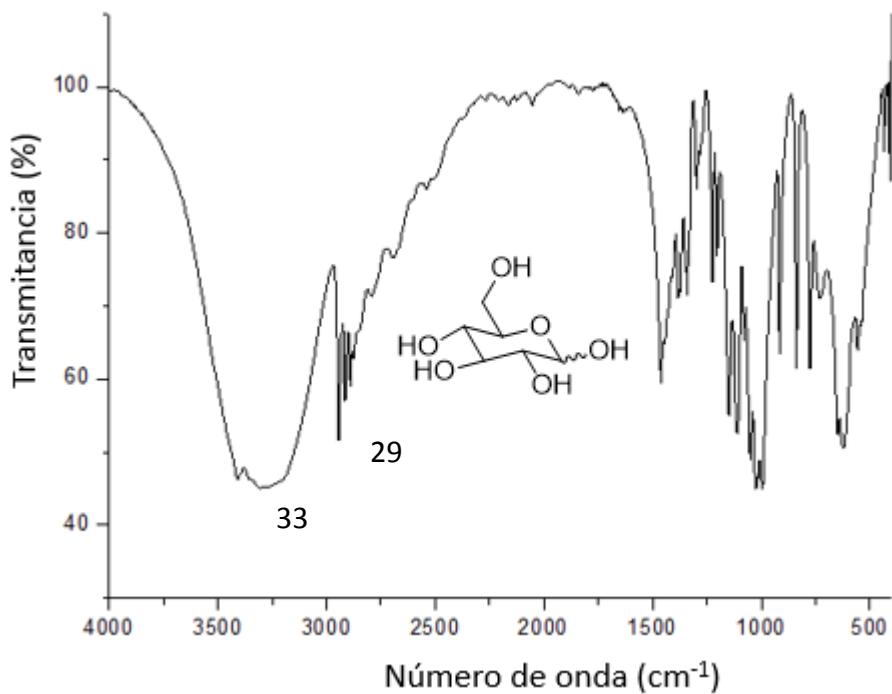


Figura 7.1: Espectro de IR de (A1)

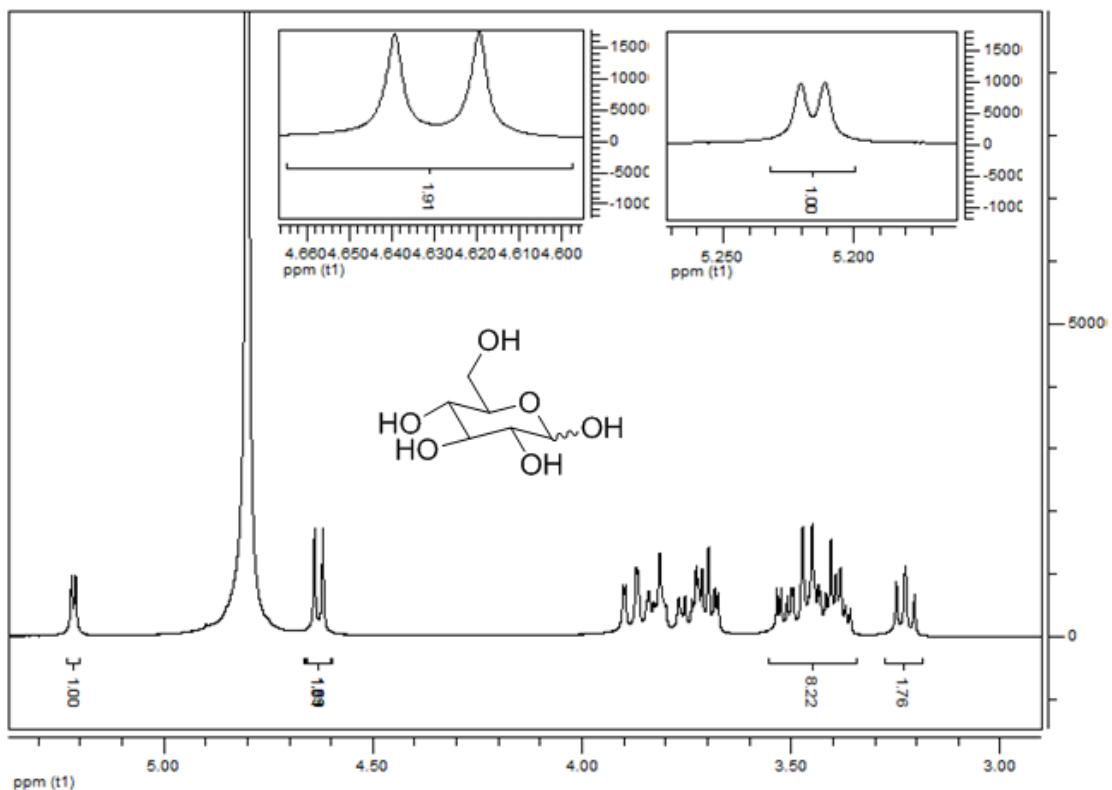


Figura 7.2: Espectro de ¹H-RMN de (A1)

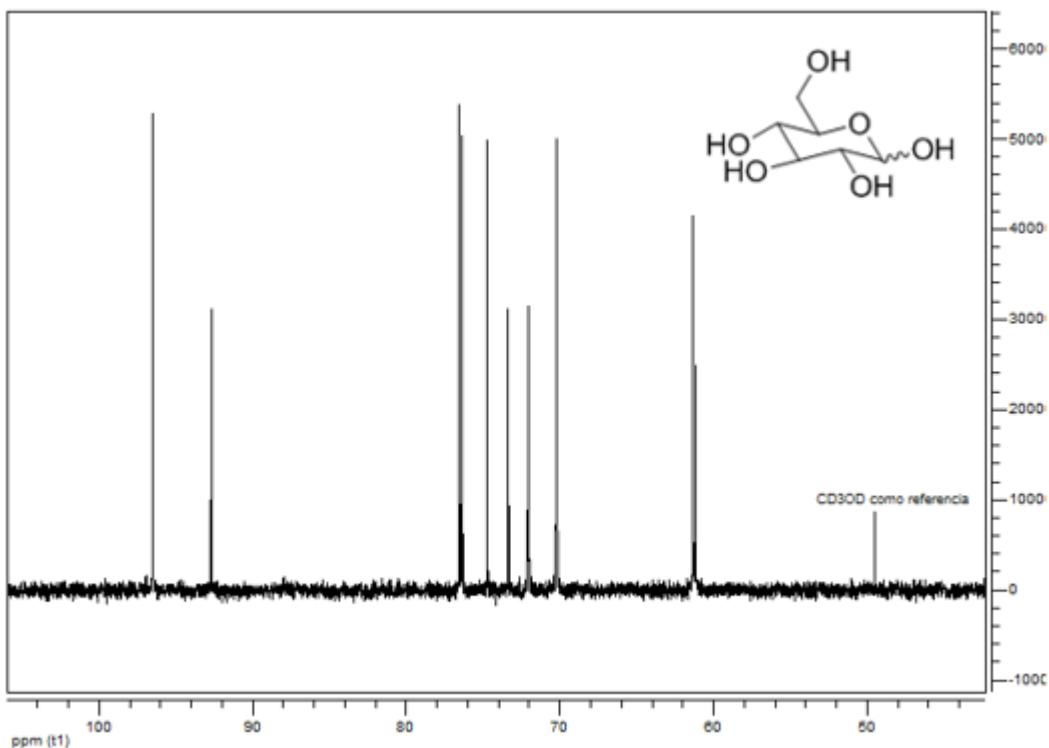


Figura 7.3: Espectro de ^{13}C -RMN de (A1)

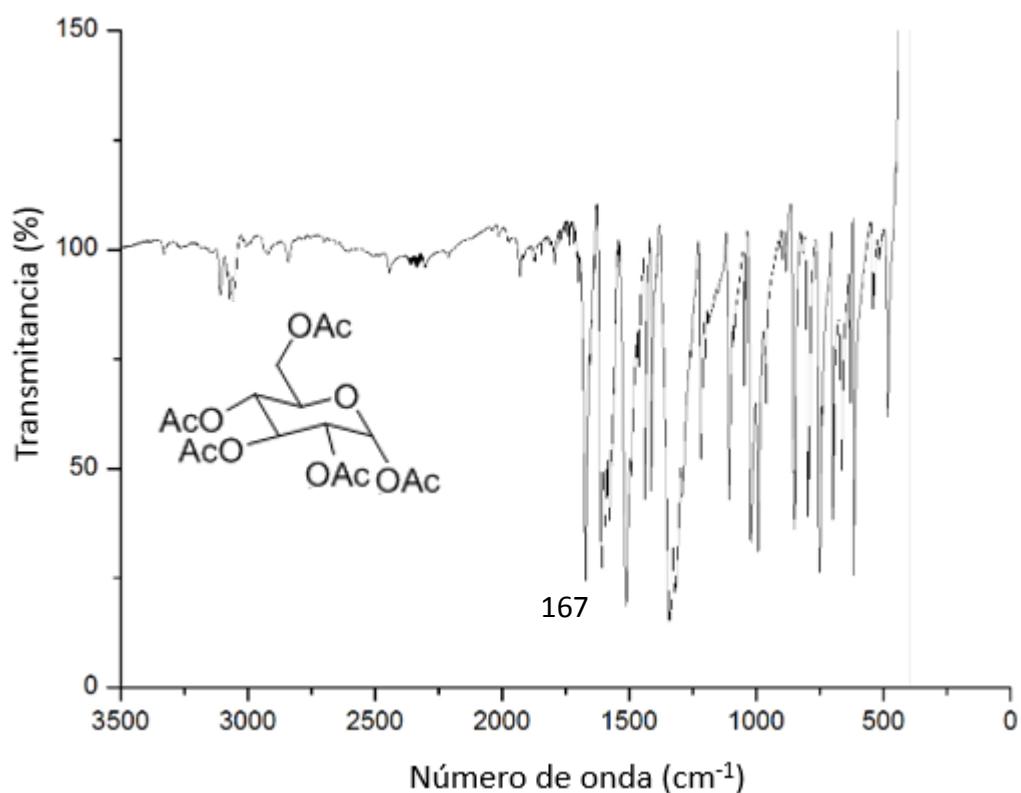
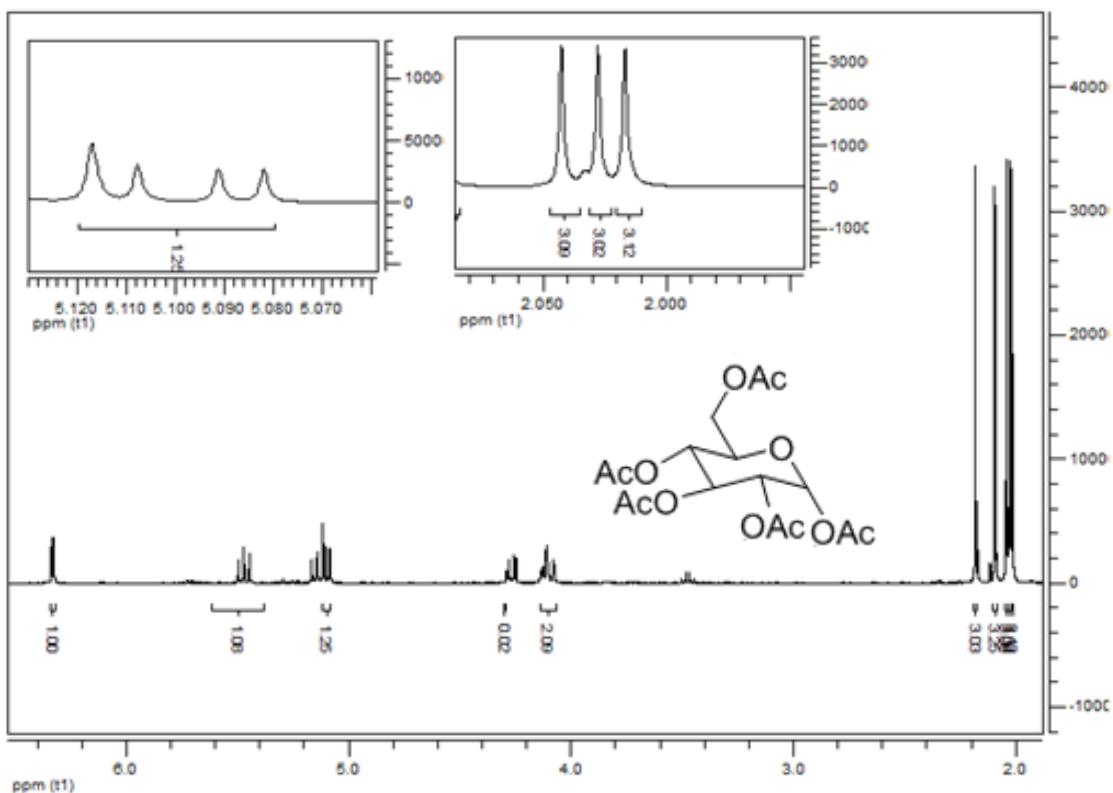
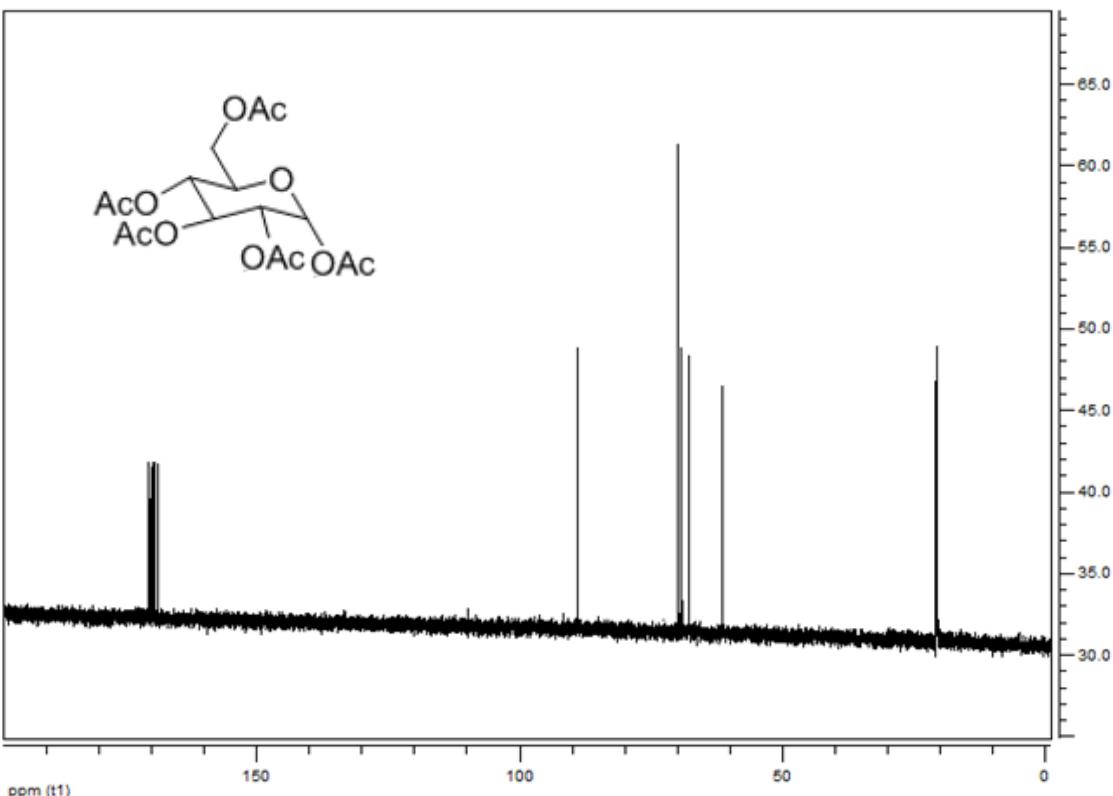


Figura 7.4: Espectro de IR de (A2)

Figura 7.5: Espectro de ¹H-RMN de (A2)Figura 7.6: Espectro de ¹³C-RMN de (A2)

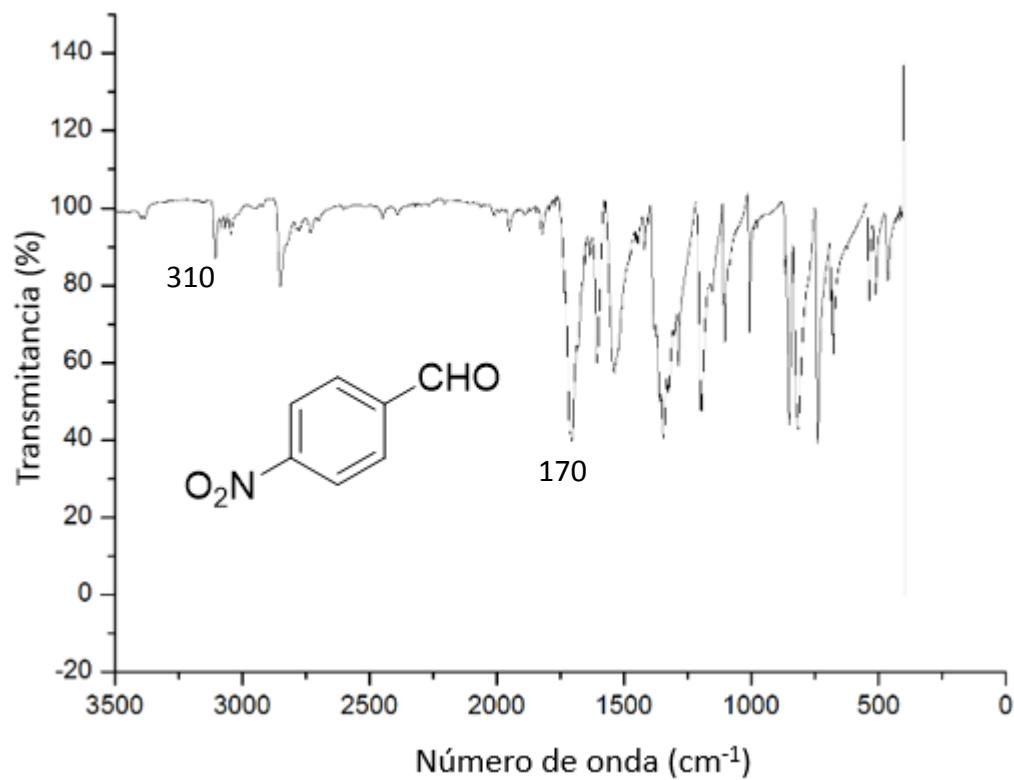


Figura 7.7: Espectro de IR de (B1)

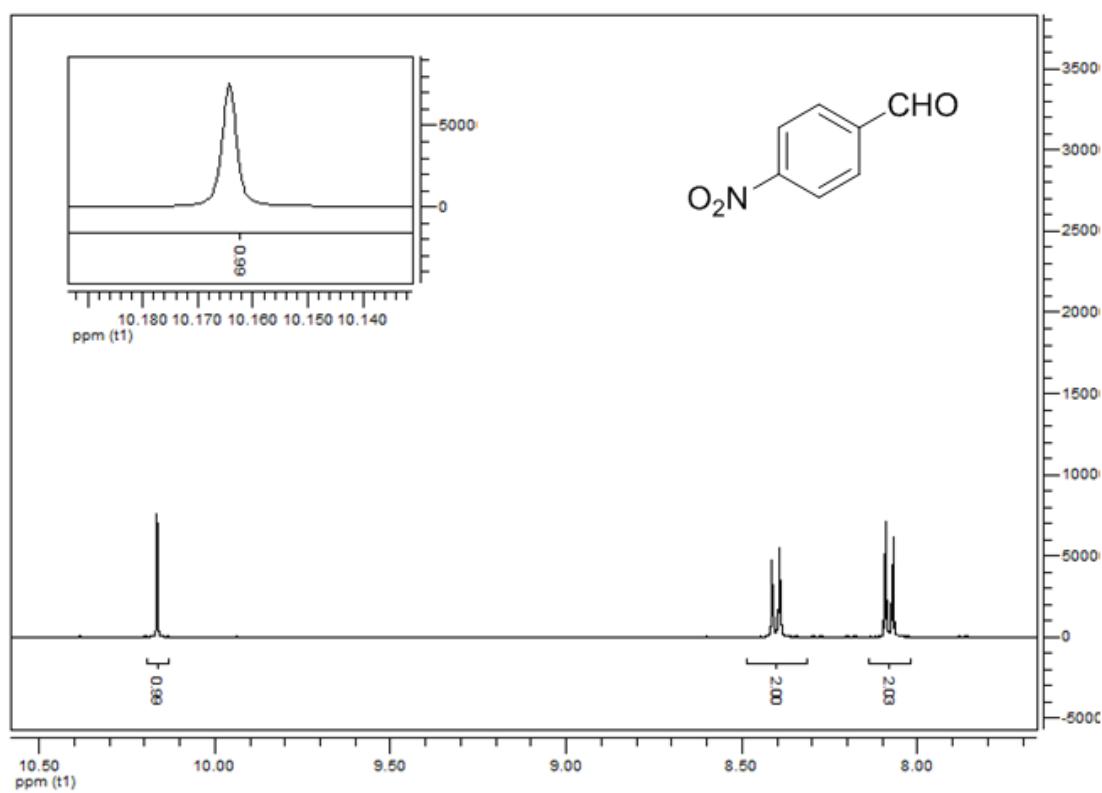


Figura 7.8: Espectro de ^1H -RMN de (B1)

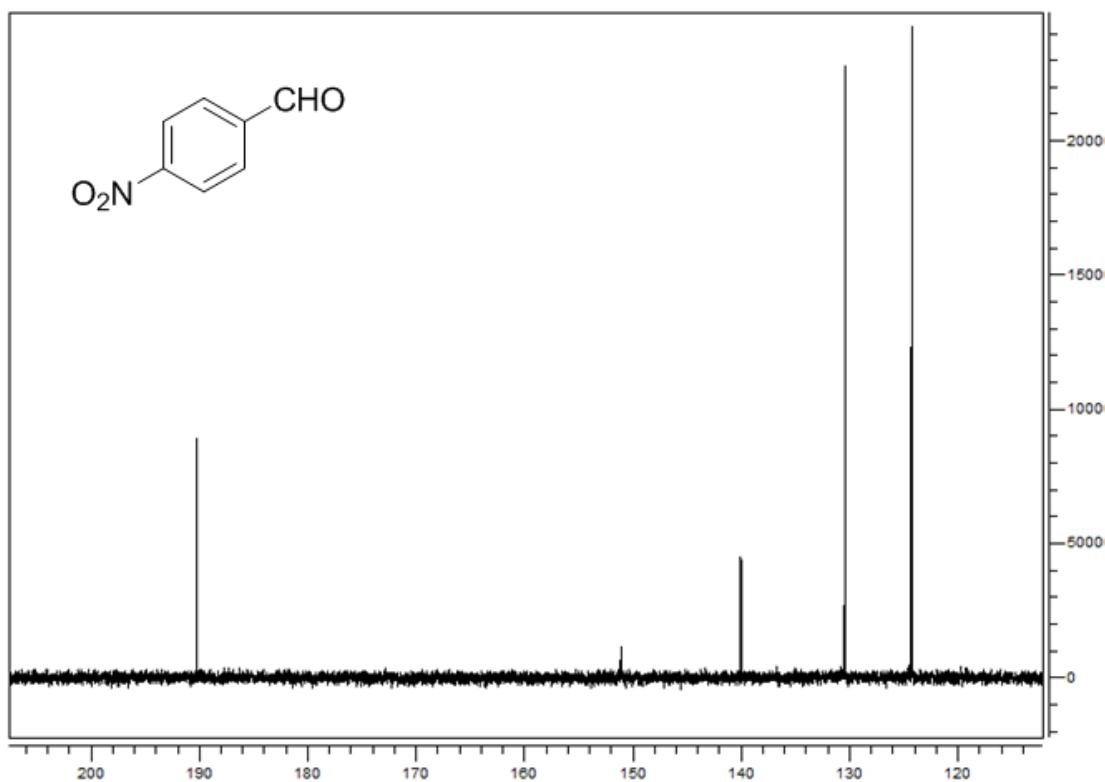


Figura 7.9: Espectro de ^{13}C -RMN de (B1)

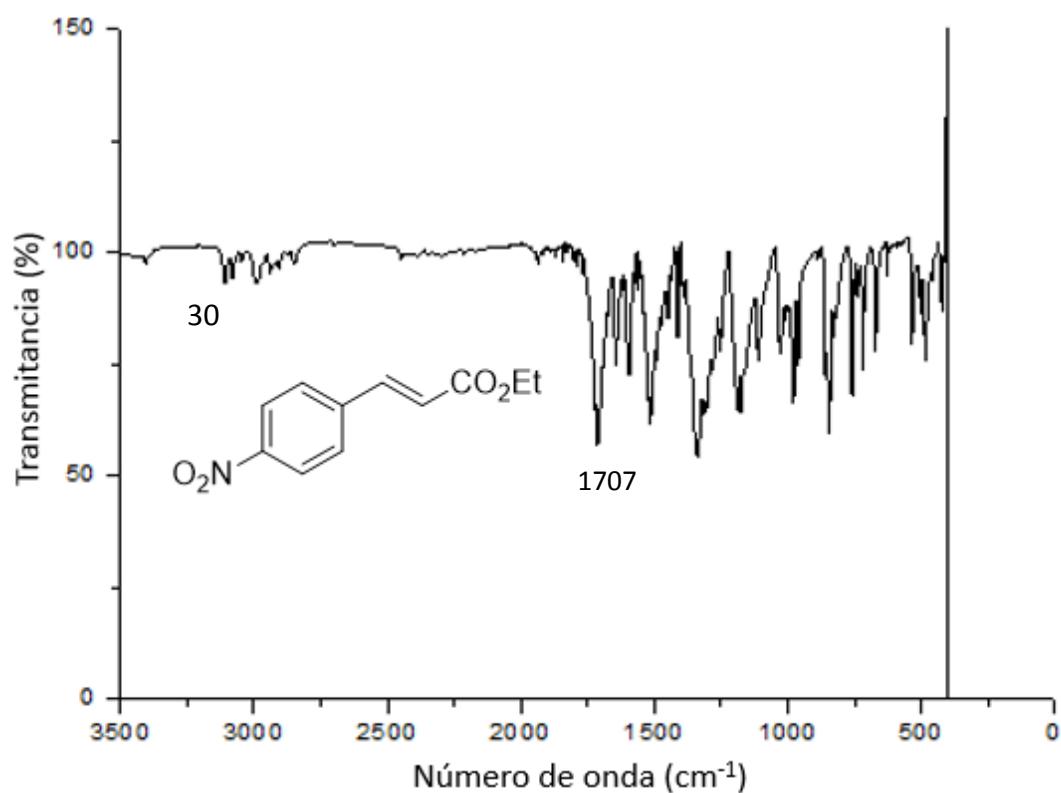


Figura 7.10: Espectro de IR de (B2)

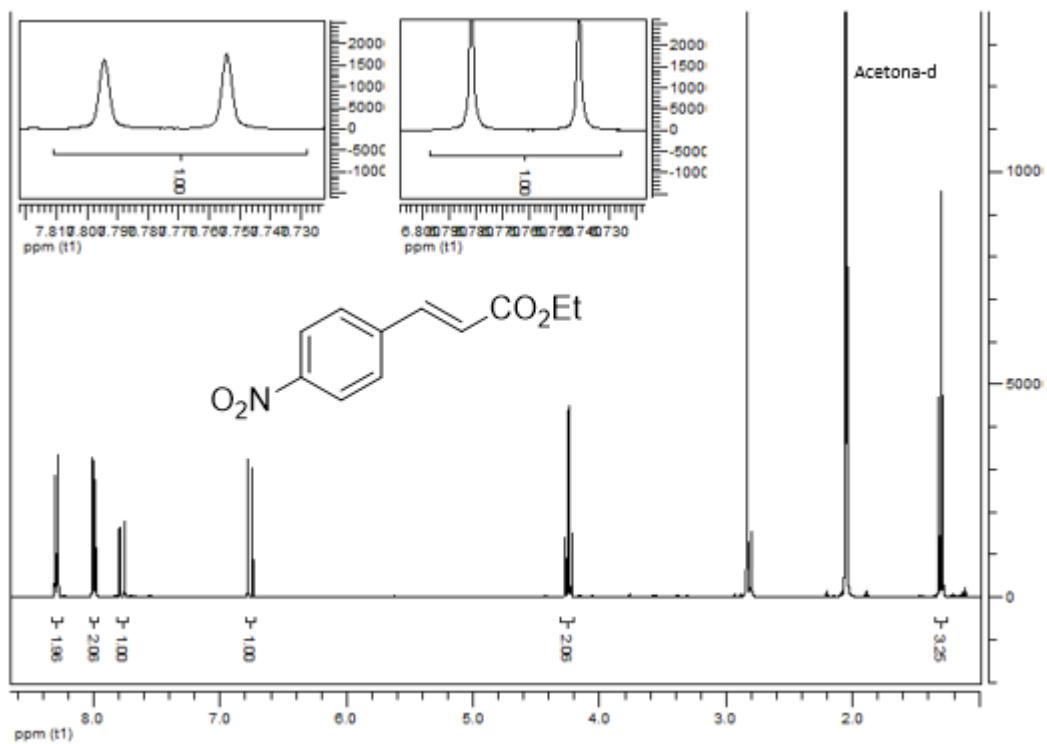


Figura 7.11: Espectro de ^1H -RMN de (B2)

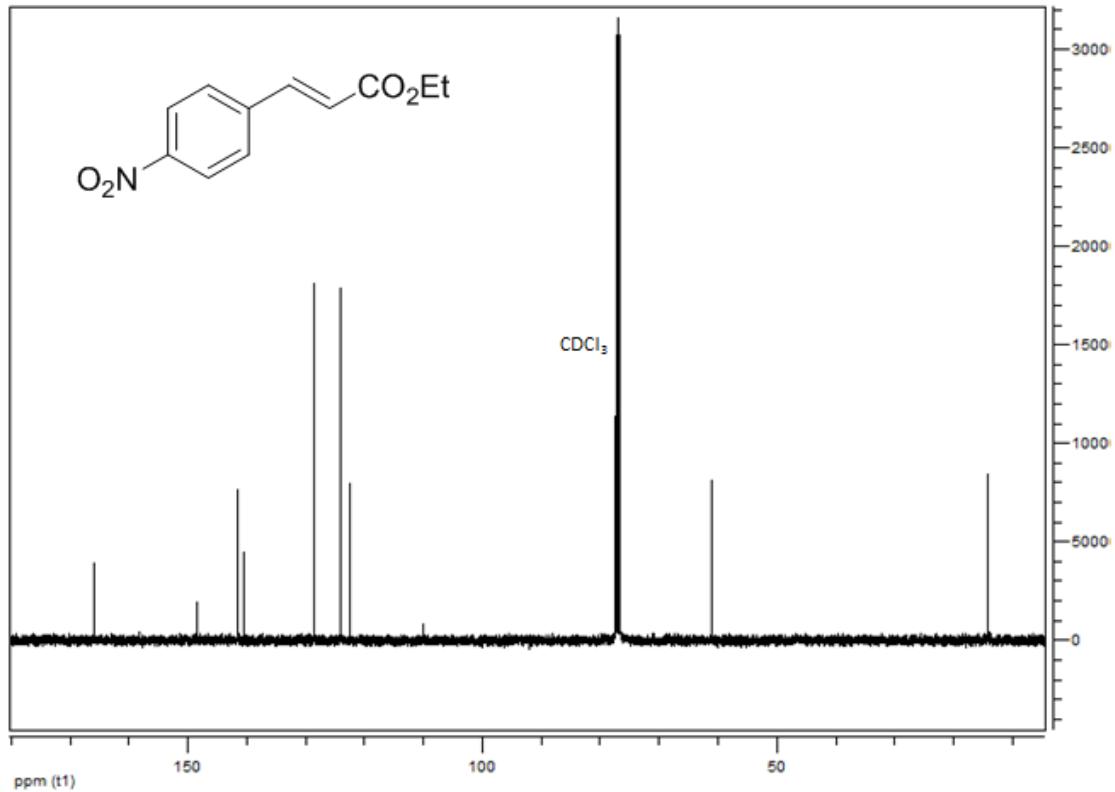


Figura 7.12: Espectro de ^{13}C -RMN de (B2)

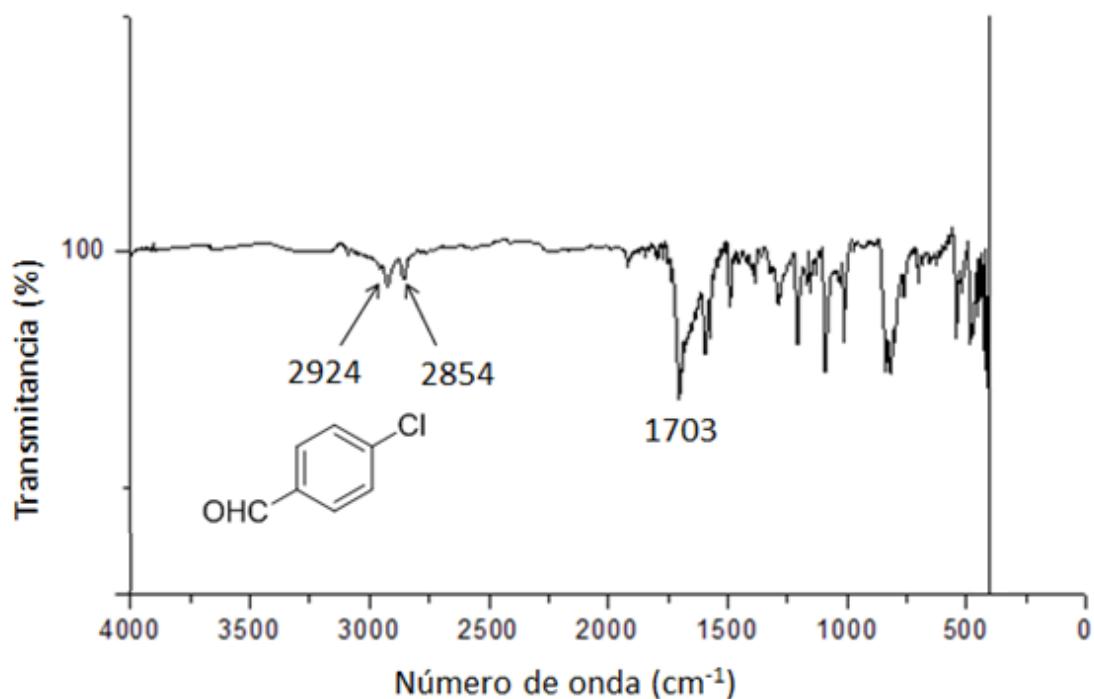


Figura 7.13: Espectro de IR de (C1)

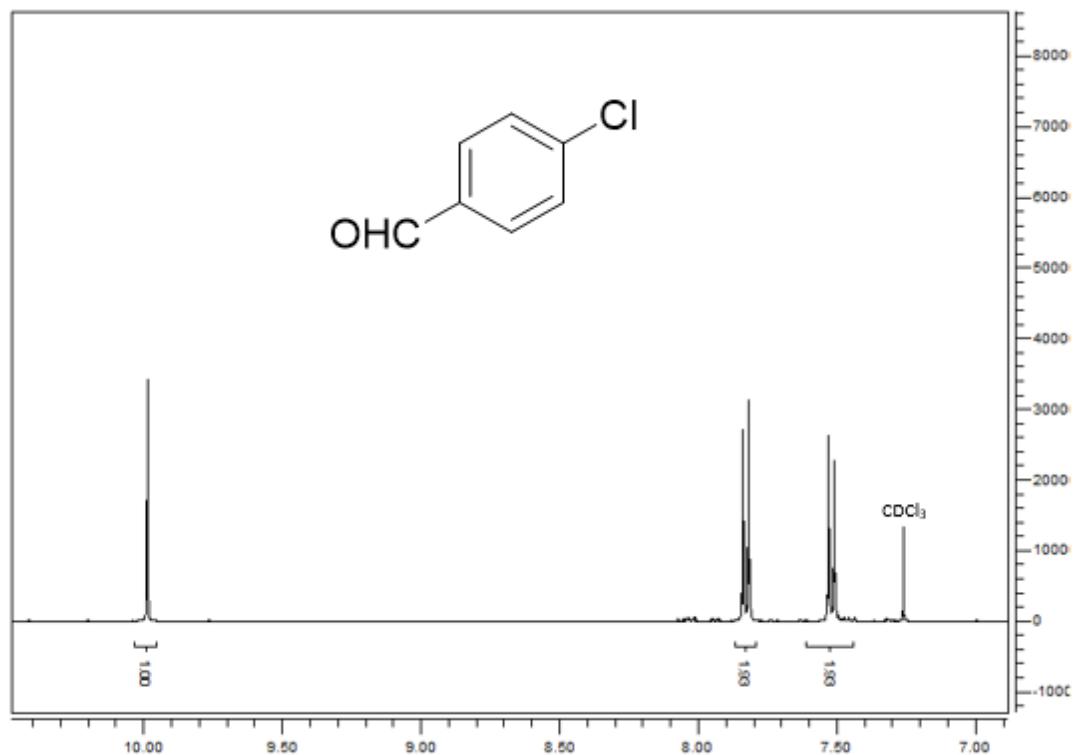


Figura 7.14: Espectro de ¹H-RMN de (C1)

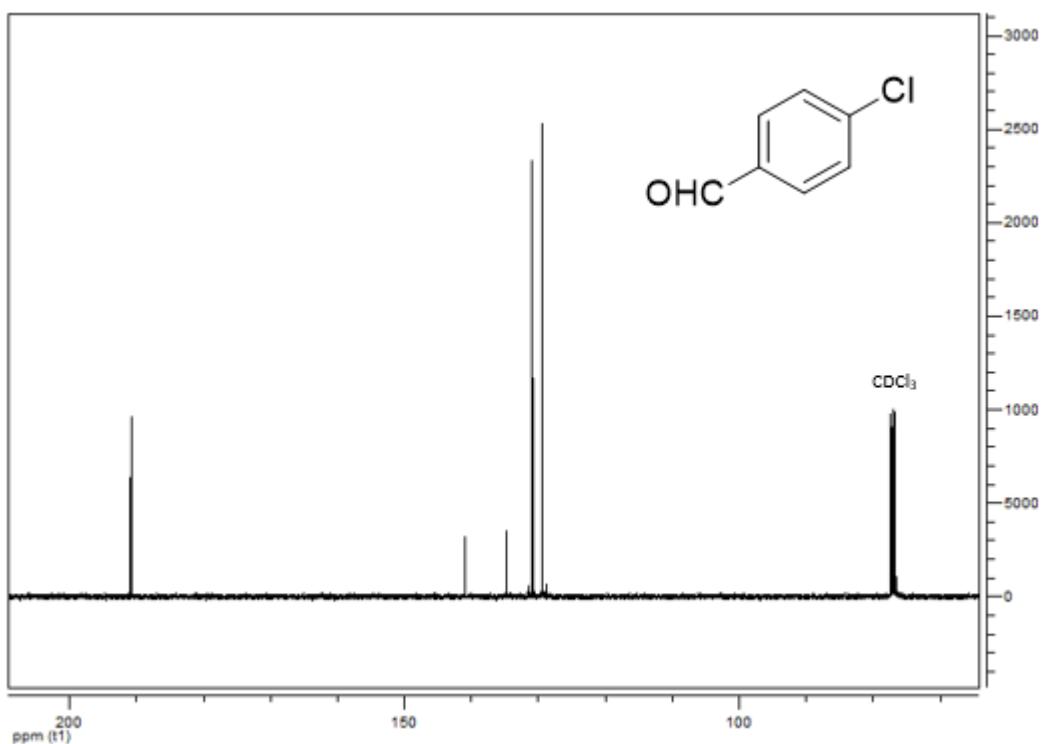


Figura 7.15: Espectro de ^{13}C -RMN de (C1)

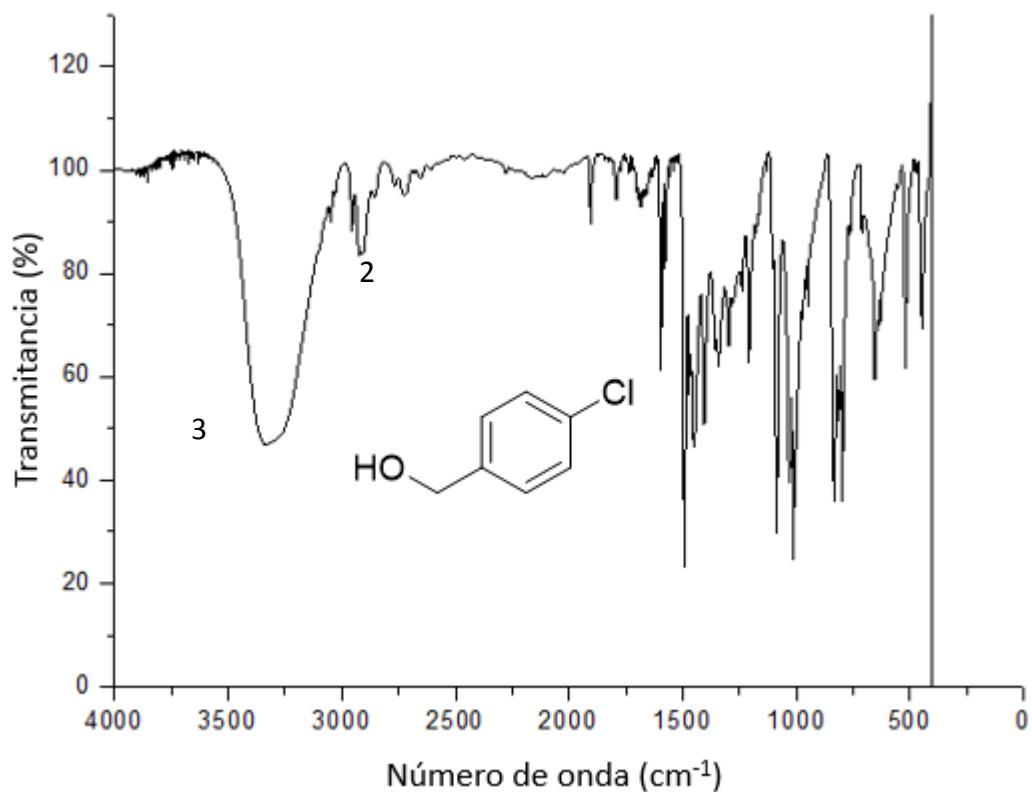


Figura 7.16: Espectro de IR de (C2)

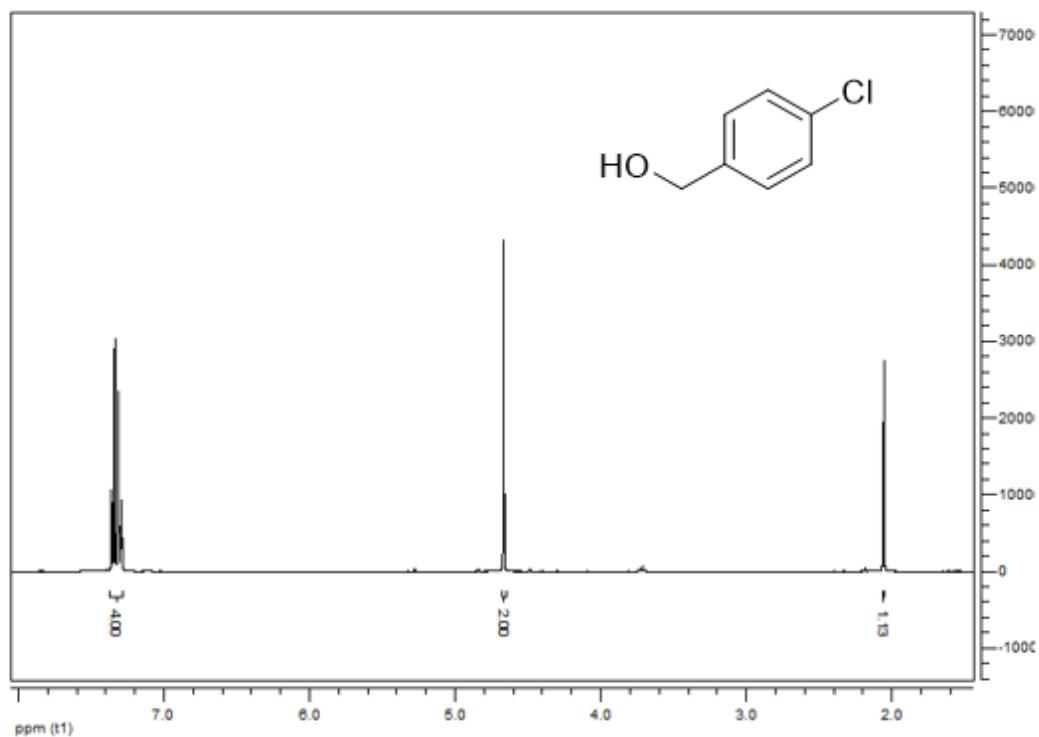


Figura 7.17: Espectro de ^1H -RMN de (C2)

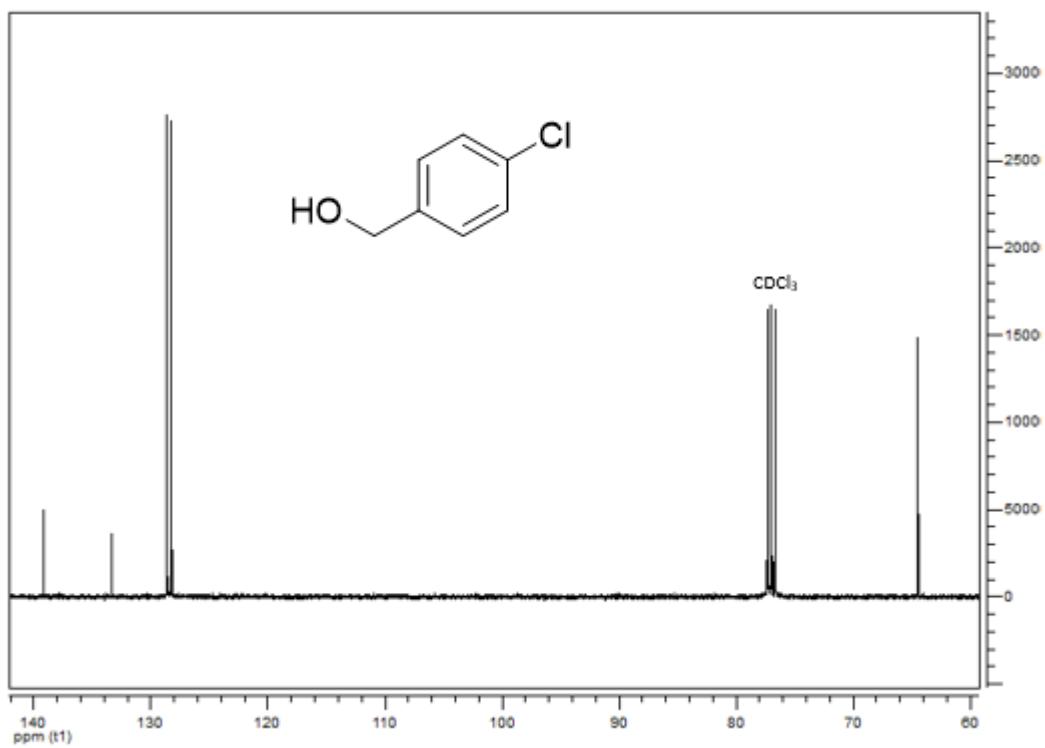


Figura 7.18: Espectro de ^{13}C -RMN de (C2)

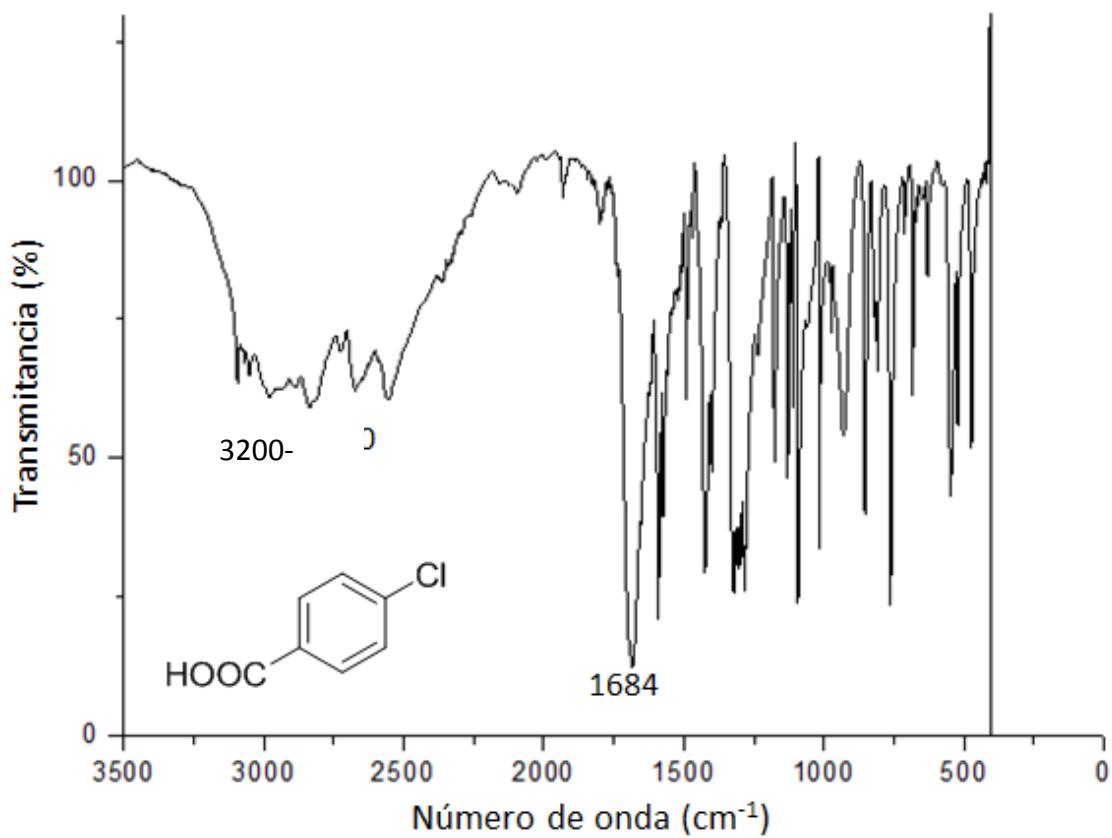


Figura 7.19: Espectro de IR de (C3)

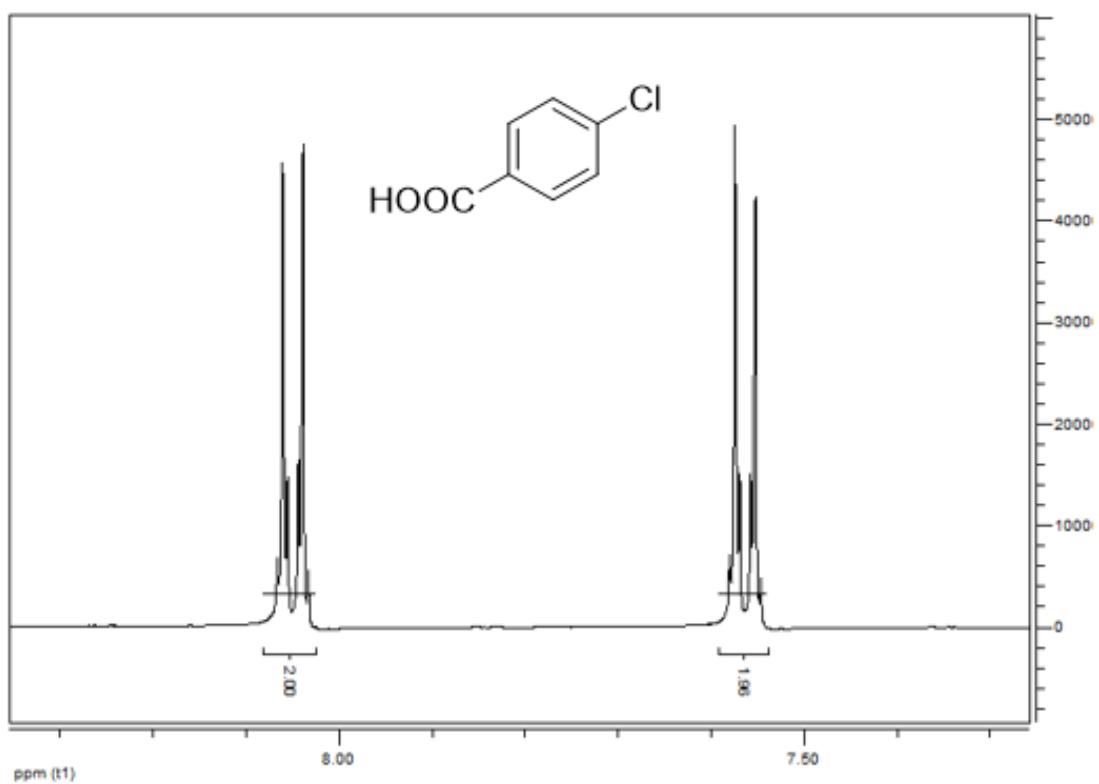


Figura 7.20: Espectro de ¹H-RMN de (C3)

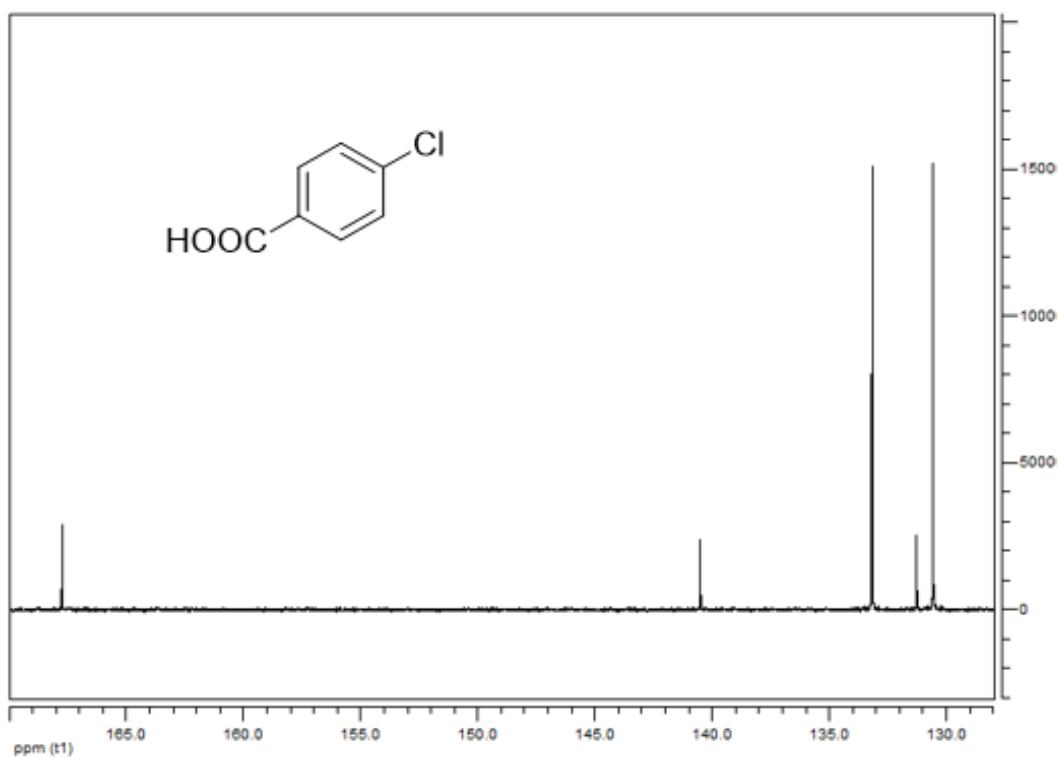


Figura 7.21: Espectro de ^{13}C -RMN de (C3)

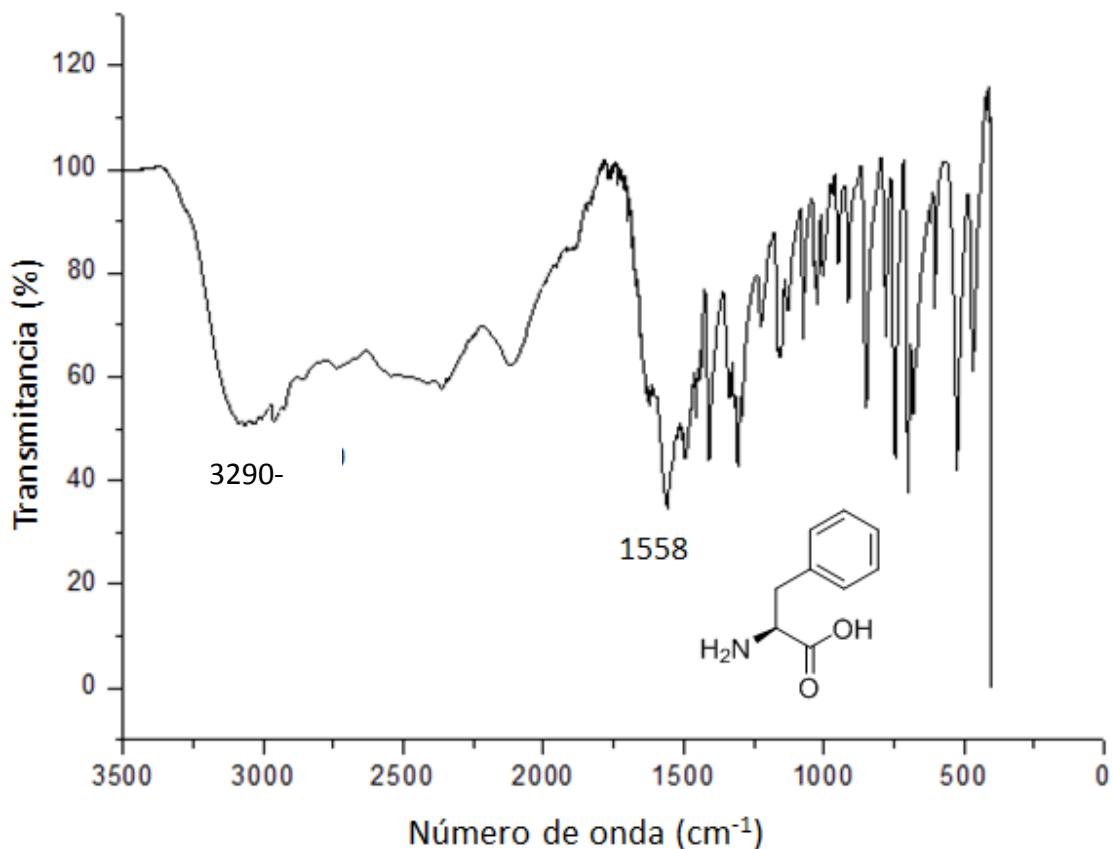


Figura 7.22: Espectro de IR de (D1)

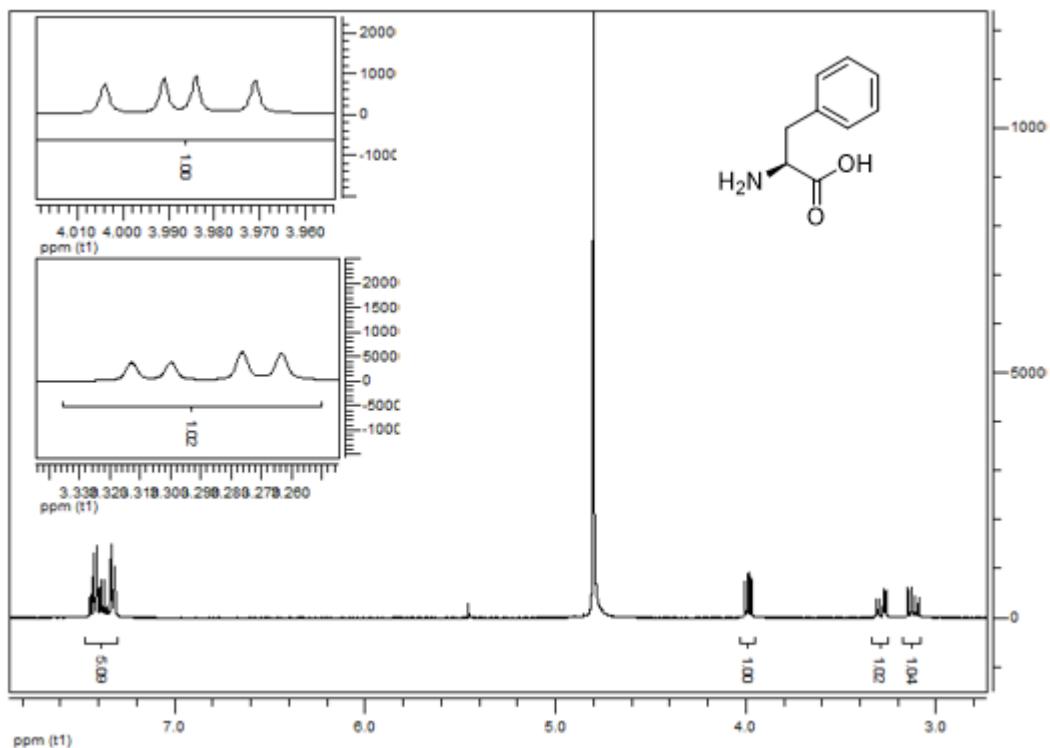


Figura 7.23: Espectro de ^1H -RMN de (D1)

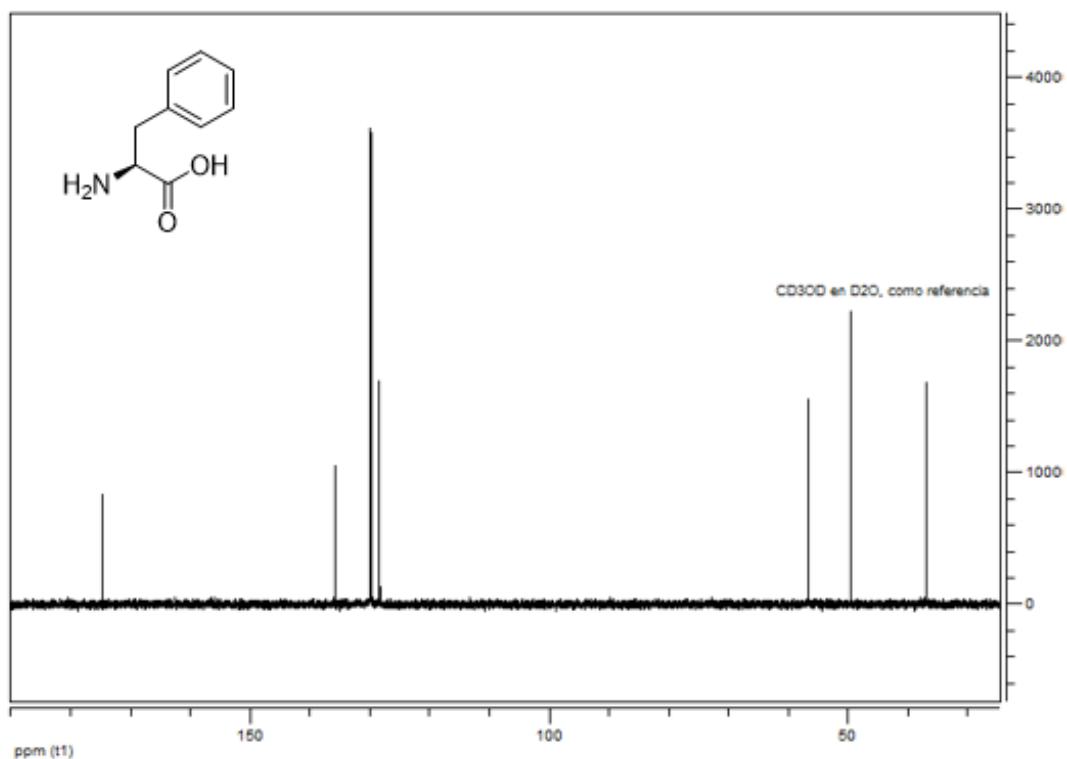


Figura 7.24: Espectro de ^{13}C -RMN de (D1)

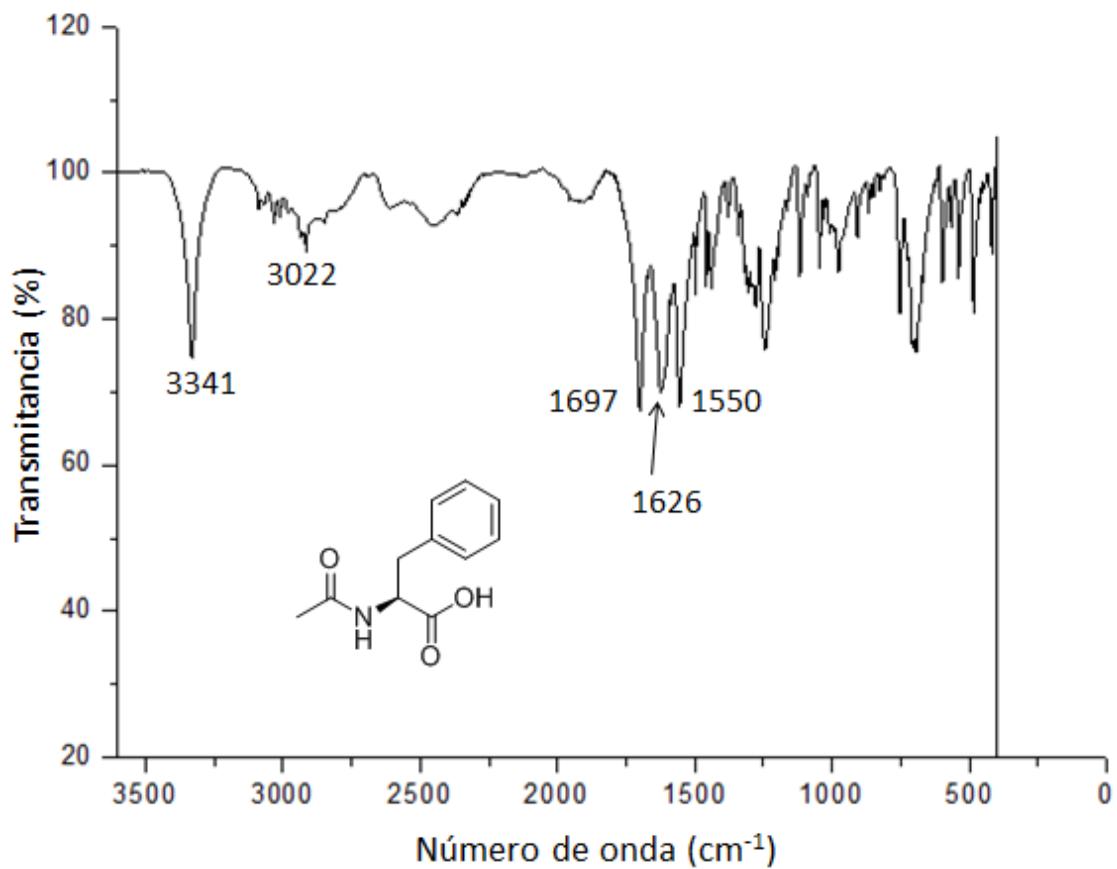
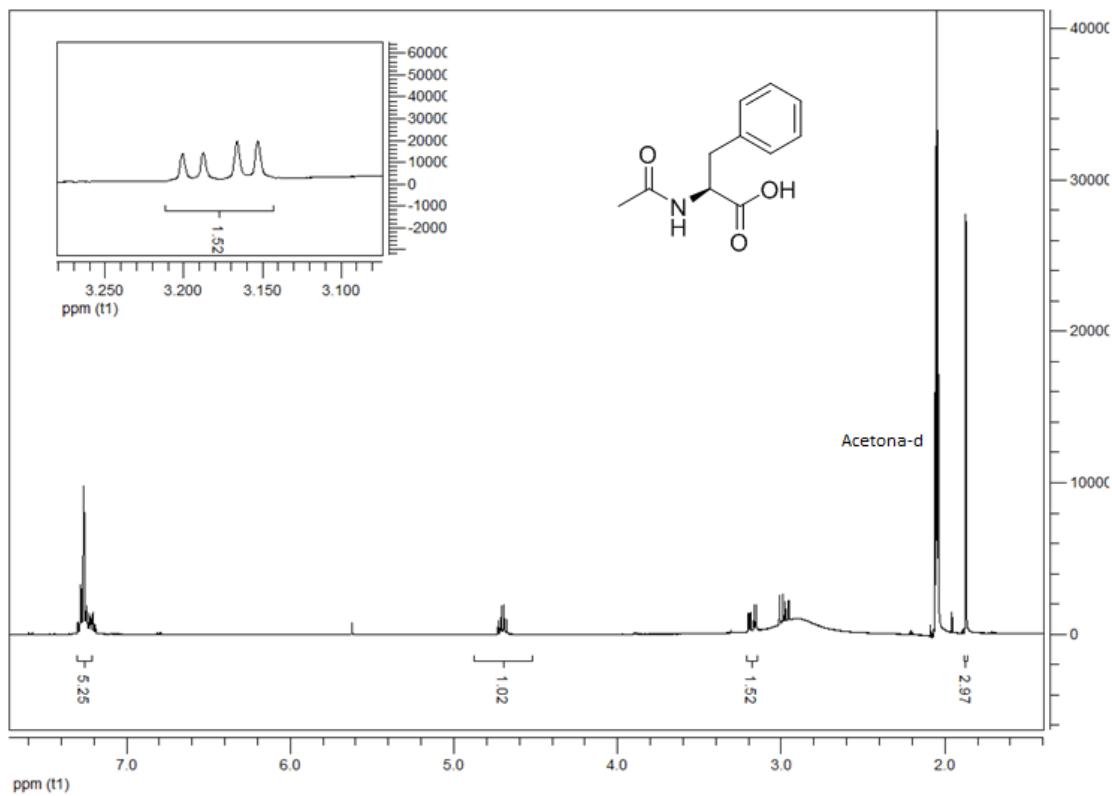


Figura 7.25: Espectro de IR de (D2)

Figura 7.26: Espectro de ^1H -RMN de (D2)

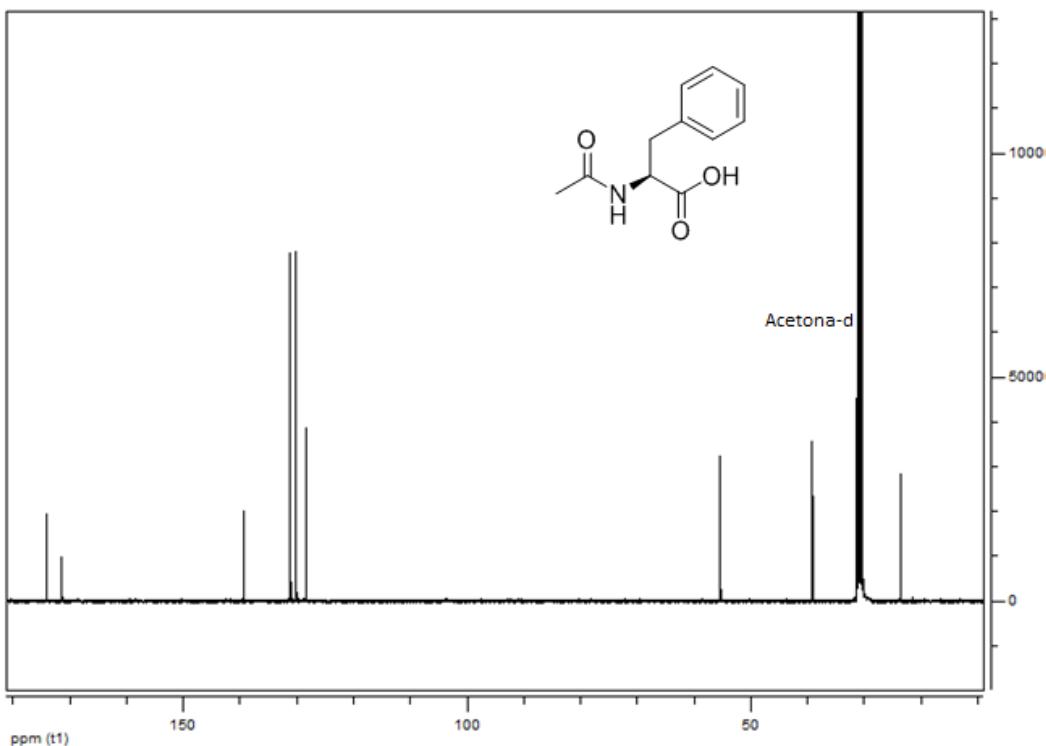


Figura 7.27: Espectro de ^{13}C -RMN de (D2)

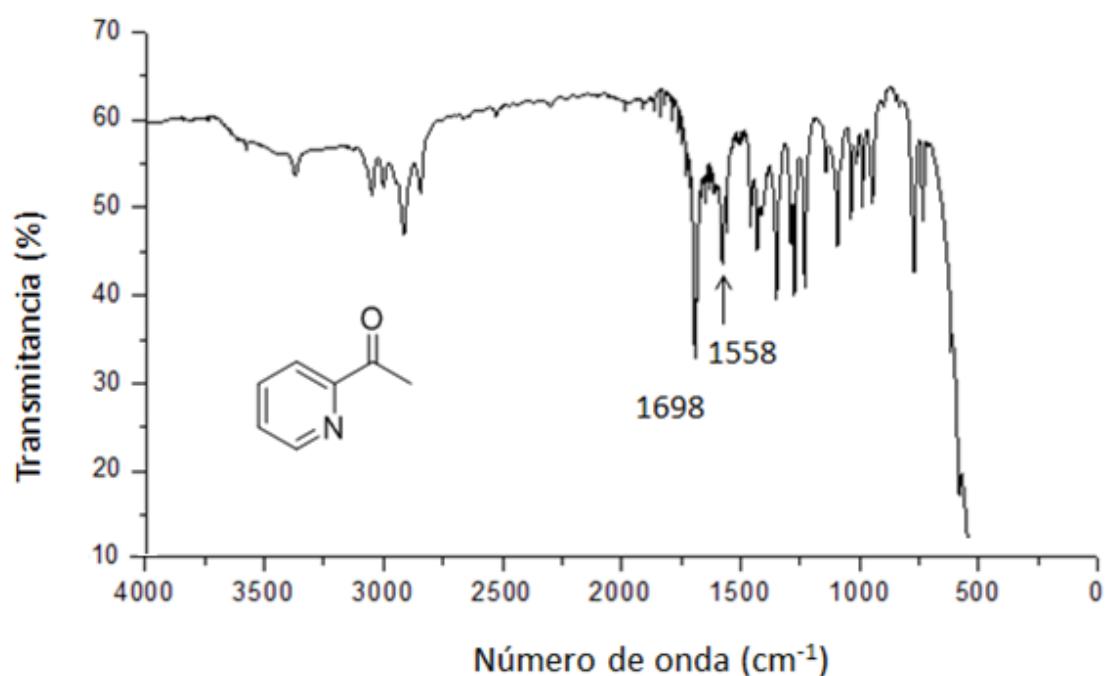


Figura 7.28: Espectro de IR de (E1)

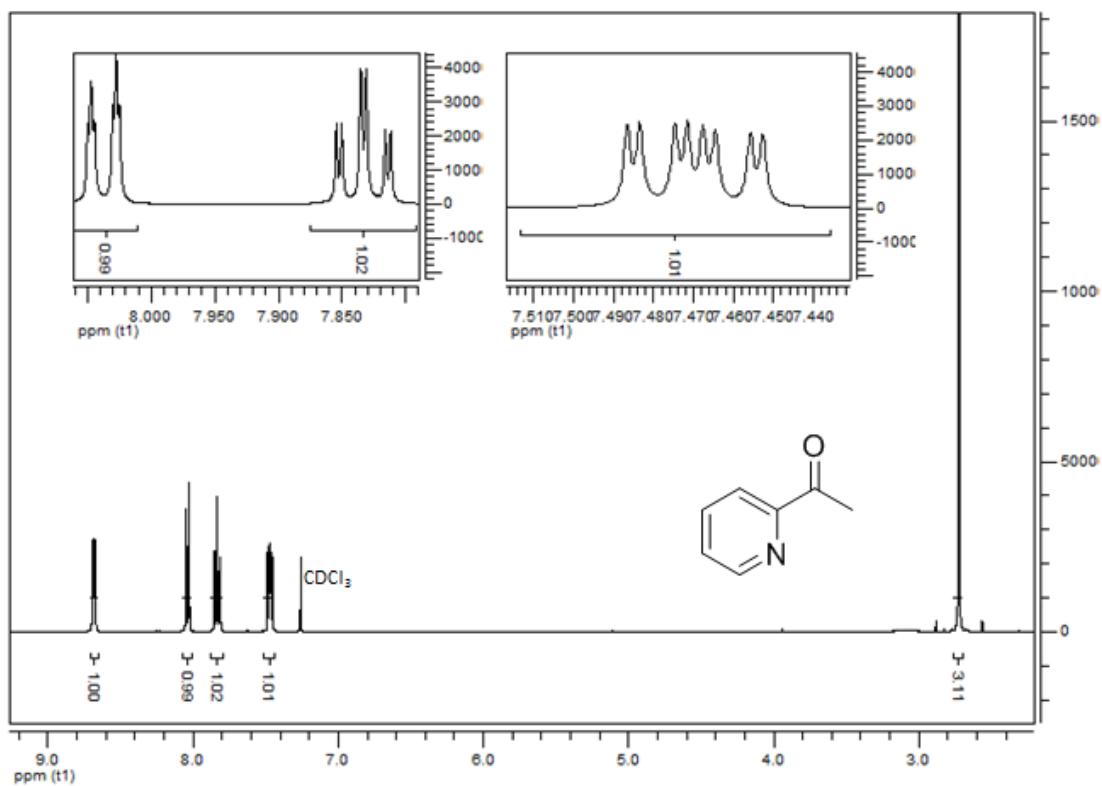


Figura 7.29: Espectro de ¹H-RMN de (E1)

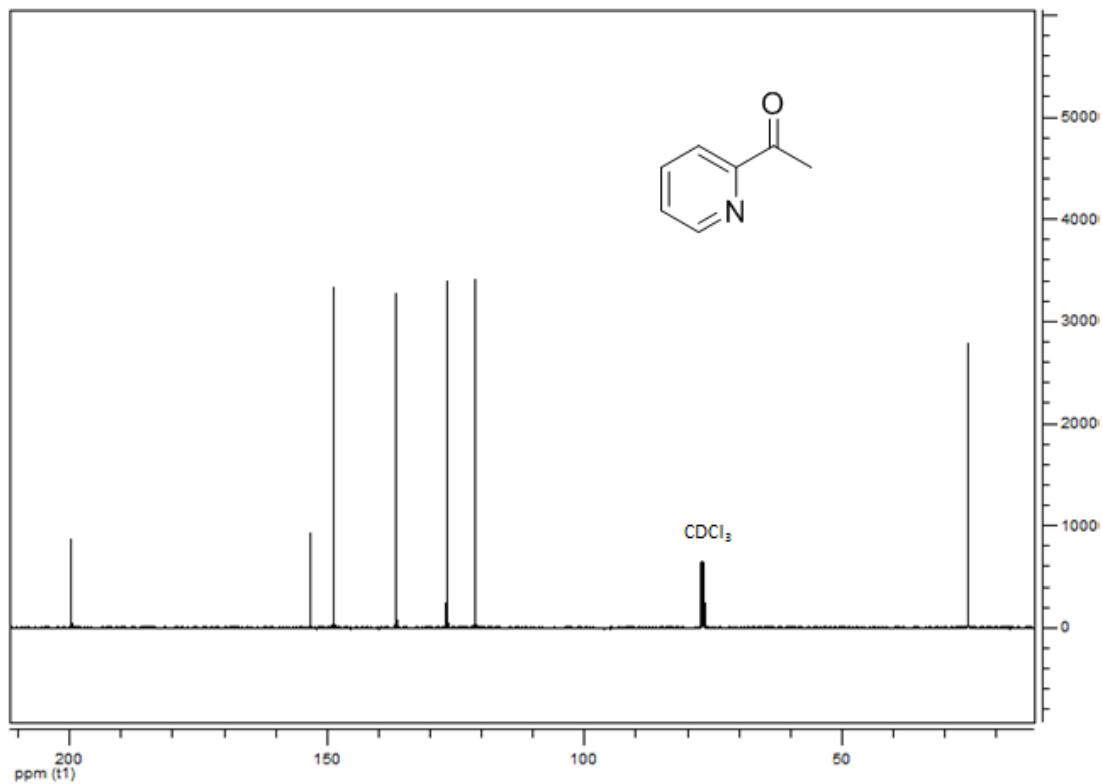


Figura 7.30: Espectro de ¹³C-RMN de (E1)

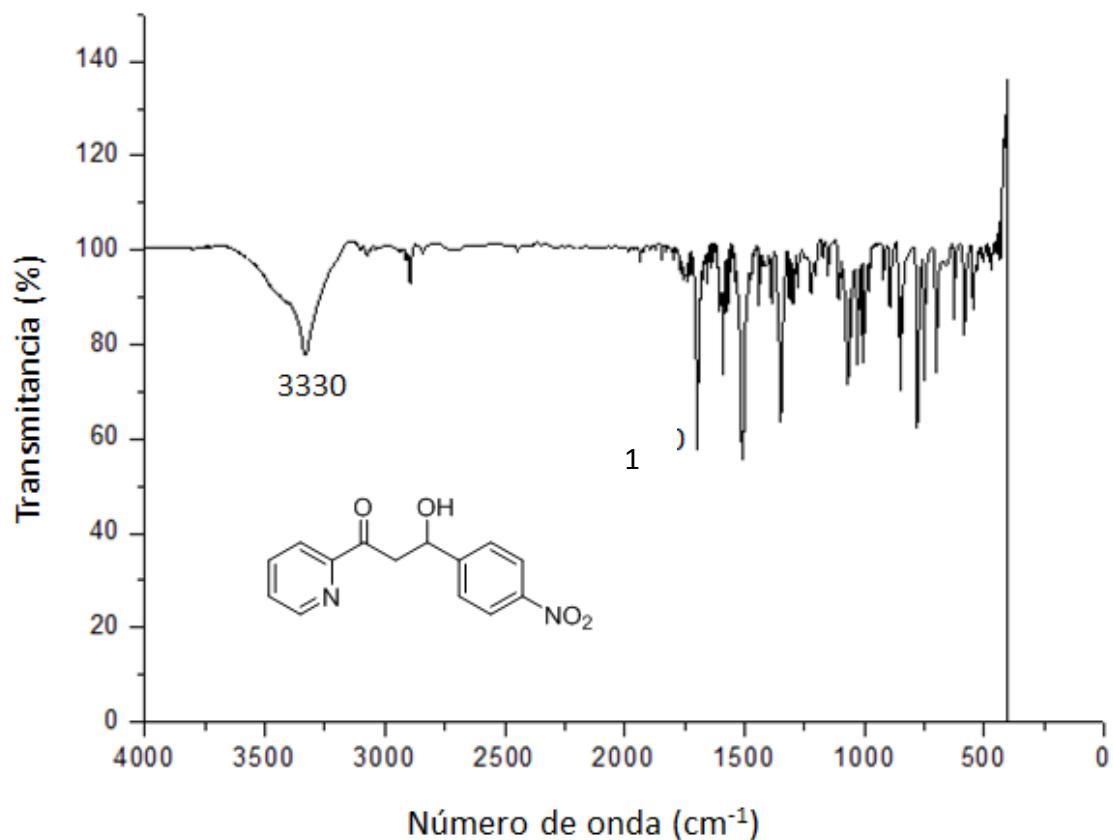
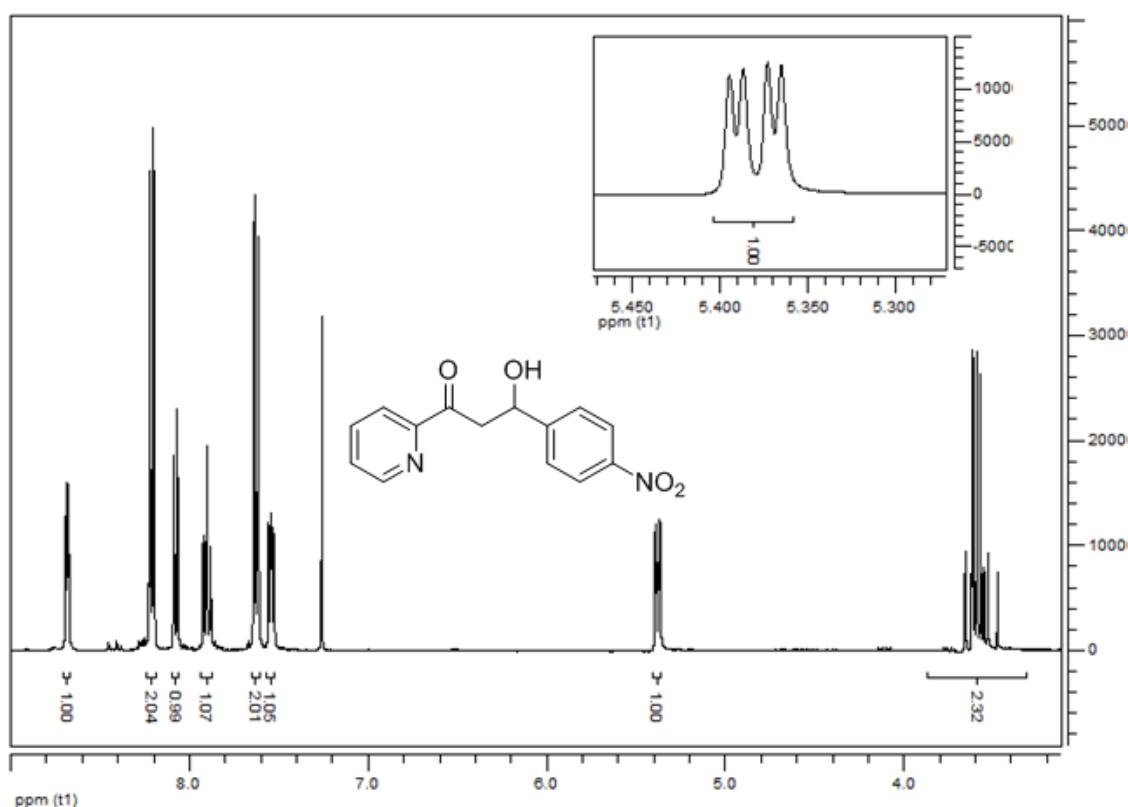


Figura 7.31: Espectro de IR de (E2)

Figura 7.32: Espectro de ¹H-RMN de (E2)

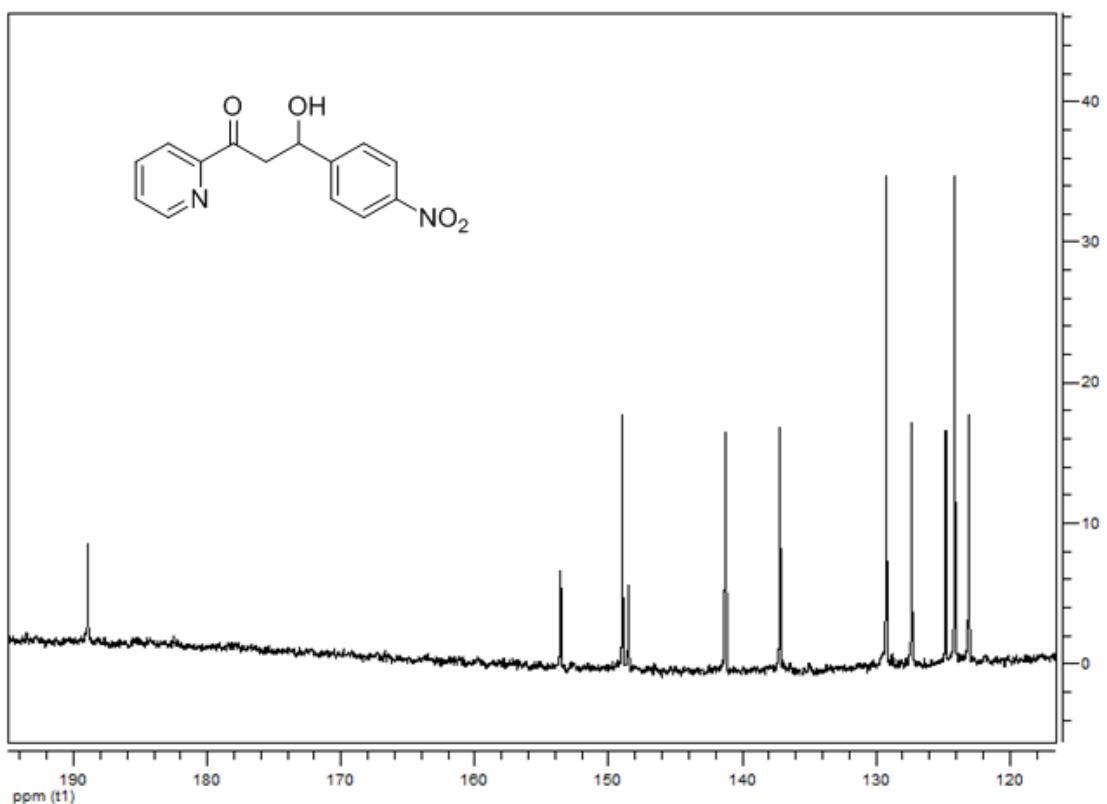


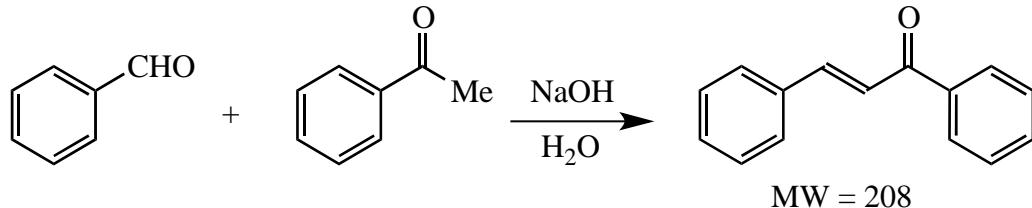
Figura 7.33: Espectro de ^{13}C -RMN de (E2)

7.3. Material

7.3.1. Guion práctica reacción aldólica

REACCIÓN

REACCIÓN ALDÓLICA



MATERIAL

Dos erlenmeyer de 100 ml
 Núcleo magnético
 Vidrio de reloj
 Kitasato
 Placa filtrante
 Embudo cónico
 Papel de filtro
 Probeta de 10 ml
 Pipeta Pasteur

REACTIVOS

Benzaldehído (MW = 106)
 Acetofenona (MW = 120)
 Etanol al 95%
 NaOH acuoso 10% (d = 1,11 g/ml)

PRECAUCIONES

El hidróxido de sodio es muy cáustico y puede causar serias quemaduras.

MODO OPERATIVO

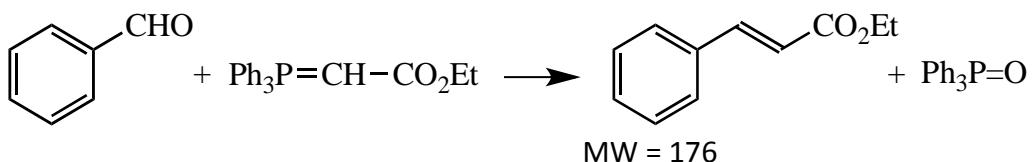
En un matraz de 100 ml provisto de un núcleo de agitación se disuelve benzaldehído (0,02 mol; 2,12 g) y acetofenona (0,02 mol; 2,40 g) en 10 ml de etanol (al 95%). A esta disolución se añaden 4 ml de una disolución de NaOH acuoso al 10% (0,44 g de NaOH; 0,01 mol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. (Tiempo aproximado: la formación de un precipitado indica la formación del producto). Cuando la reacción se ha completado se coloca el matraz en un baño de hielo durante 5 minutos, se añaden 50 ml de agua fría y se deja la mezcla agitando 10 minutos sin sacarla del baño de hielo. *[Cuidado, se puede formar un aceite; si es así, rascar con una varilla o una espátula sin sacarla del baño de hielo]* El precipitado resultante se filtra con ayuda de un Buchner, se lava con pequeñas porciones de agua fría y se deja secar unos minutos a vacío. El sólido se recristaliza de etanol a 55 °C (se necesitan unos 5 ml por gramo de producto). También puede recristalizarse de etanol/agua 1:1. Cuando el sólido esté completamente seco se pesan los cristales, se calcula el rendimiento (4,16 g = 100%) y se determina su punto de fusión (55-57 °C).

Comentario: Se trata de una condensación aldólica en agua. Convendría comentar a los alumnos que no es “normal” generar carbaniones en agua.

7.3.2. Guion práctica reacción de Wittig

REACCIÓN DE WITTIG

REACCIÓN



MATERIAL

Un matraz de 50 ml
 Un matraz de 100 ml
 Núcleo magnético
 Vidrio de reloj
 Kitasato
 Placa filtrante
 Probeta de 10 ml

REACTIVOS

Benzaldehído (MW = 106)
 Trifenilfosforanilidenacetato de etilo (MW = 348)
 Diclorometano
 Hexano
 Celita

PRECAUCIONES

El hexano es inflamable.

Desechar los residuos de celita en el bidón de residuos.

MODO OPERATIVO

En un matraz de 50 ml se pesan 0,25 g de benzaldehído (2,35 mmol); se añaden 10 ml de diclorometano y un núcleo de agitación y la mezcla se deja agitando en un baño de hielo durante 15 minutos (conviene colocar un tapón al matraz).

Después de este tiempo se añade lentamente trifenilfosforanilidenacetato de etilo (1,0 g; 2,85 mmol). Acabada la adición se mantiene la reacción otros 10 minutos en baño de hielo y después se deja que la reacción alcance temperatura ambiente (unos 15 min. más de agitación a temperatura ambiente).

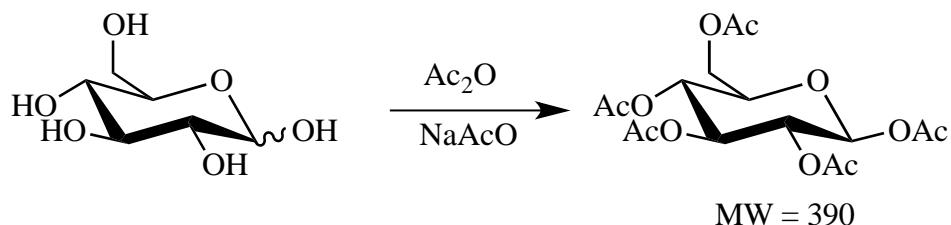
Se saca el núcleo magnético del matraz y se evapora el disolvente en el rotavapor. Después se añaden 10 ml de hexano y la suspensión resultante se agita suavemente con una varilla y se filtra a vacío sobre celita; se usan otros 10 ml de hexano para arrastrar los residuos del matraz y el filtrado se transfiere a un matraz de 100 ml, limpio, seco y tarado y el disolvente se elimina en el rotavapor.* Calcula el rendimiento del producto amarillo pálido obtenido (es casi cuantitativo; el producto final es líquido).

*La aparición de turbidez creciente al evaporar el hexano indica que no se ha eliminado completamente el óxido de trifenilfosfina (lo que puede dar lugar a rendimientos > 100%). En ese caso se puede parar la evaporación, filtrar y continuar la evaporación.

7.3.3. Guion práctica obtención del penta-*O*-acetil- β -D-glucosa

SÍNTESIS DE PENTA-*O*-ACETIL- β -D-GLUCOSA

REACCIÓN



MATERIAL

Un matraz redondo de 100 ml
 Núcleo magnético
 Vidrio de reloj
 Kitasato
 Placa filtrante
 Probeta de 10 ml
 Refrigerante
 Vaso de 400 ml

REACTIVOS

D-(+)-glucosa (MW = 180)
 Anhídrido acético (MW = 102)
 Acetato de sodio anhidro (MW = 82)
 Etanol
 Agua/hielo
 Revelador de *p*-anisaldehído

PRECAUCIONES

Llevar a cabo la reacción en la vitrina.

El material debe estar seco.

El anhídrido acético es corrosivo y debe manejarse en vitrina.

Debe usarse un bidón específico de residuos para recoger el filtrado de la mezcla de reacción.

MODO OPERATIVO

En un matraz de 100 ml provisto de un refrigerante se mezclan 2,5 g de D-(+)-glucosa (14 mmol) y 2,0 g (24 mmol) de acetato de sodio anhidro finamente pulverizados (úse un mortero si es necesario); se añade anhídrido acético (13,5 g; 12,5 ml; 132 mmol) y la mezcla se calienta con agitación en un baño de aceite a 100 °C hasta que se complete la reacción. Seguir por CCF (unas gotas de mezcla de reacción sobre EtOH) usando hexano: acetato de etilo 1:1 como eluyente; revelador de *p*-anisaldehído.

Una vez completada (ca. 50 min) se deja enfriar un poco la mezcla y se vierte lentamente en un vaso de 400 ml que contiene 125 ml de agua/hielo. Se mantiene la agitación unos 20 minutos (hasta que se ve el sólido bien formado) y el producto sólido obtenido se filtra a vacío, se lava con agua fría y se recristaliza de EtOH (puede también usarse MeOH o MeOH/agua 1:2, en este caso unos 10 ml de mezcla por cada gramo de producto). Si el sólido queda pastoso se lava con éter en la placa filtrante. Cuando el sólido esté completamente seco se pesan los cristales, se calcula el rendimiento (típicamente 3,1 g; 56%) y se determina su punto de fusión (131–132 °C).

7.3.4. Receta revelador p-anisaldehido

A 135 mL de etanol absoluto se le añaden 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 1,5 mL de ácido glacial acético y 3,7 mL de p-anisaldehido. La disolución se agita vigorosamente para asegurarse homogeneidad. La disolución resultante se almacena en un frasco de 100mL de boca ancha cubierto con papel de aluminio.

Para preparar unos 580 mL (2 cámaras+ reserva)

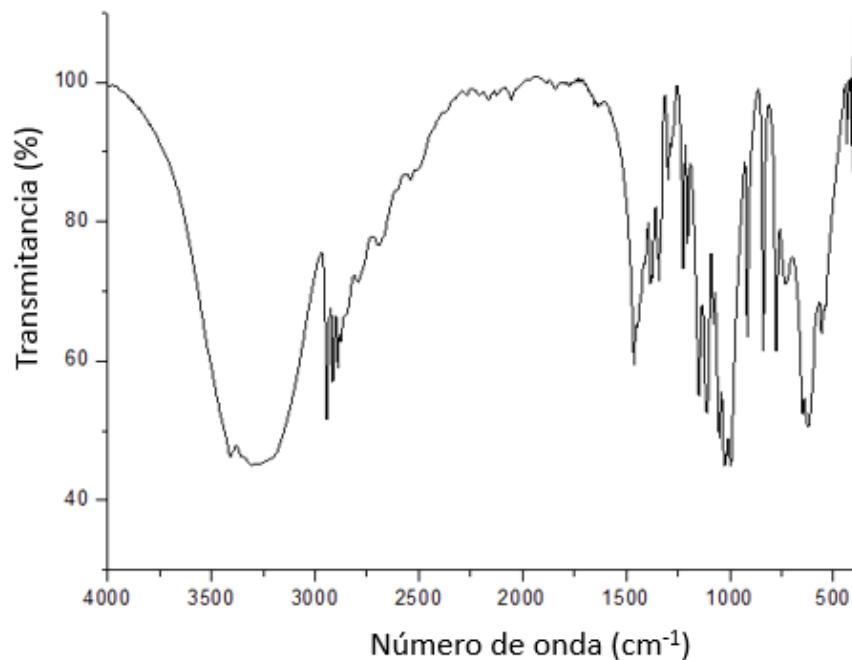
- 540 mL de Etanol absoluto
- 20 mL de Ácido sulfúrico concentrado
- 6mL de Ácido acético glacial
- 14,8 mL de Anisaldehido

7.4. Cuestiones finales

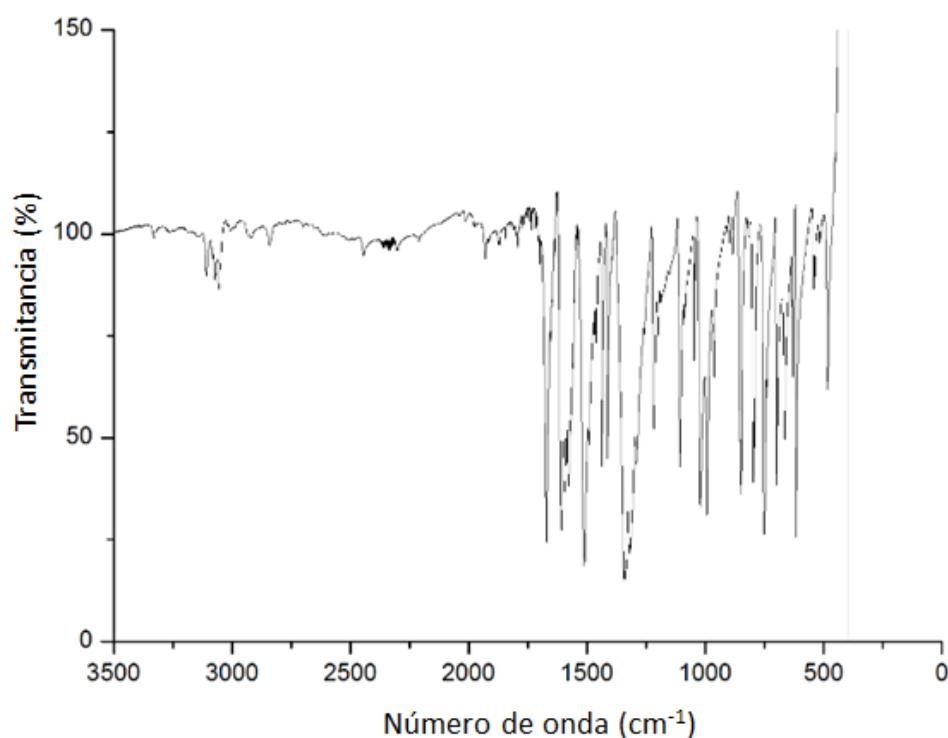
A. Acetilación de hidratos de carbono: síntesis de penta-O-acetyl- α -D-glucosa.

Identifica los siguientes espectros de IR registrados en KBr con el producto de partida y el producto final.

ESPECTRO 1

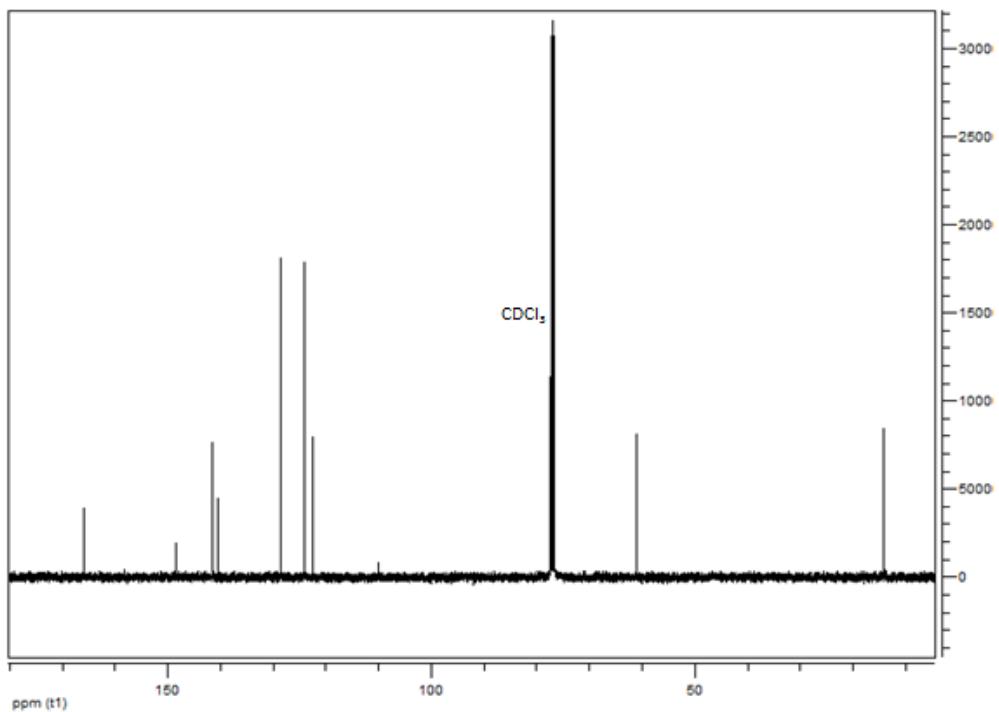
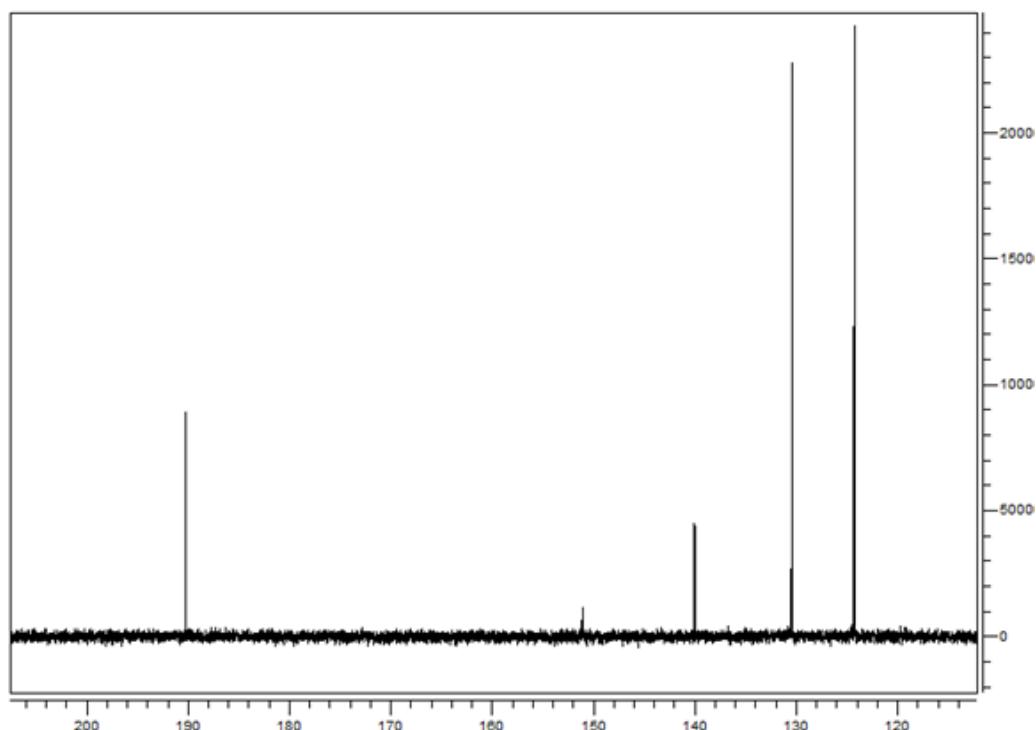


ESPECTRO 2



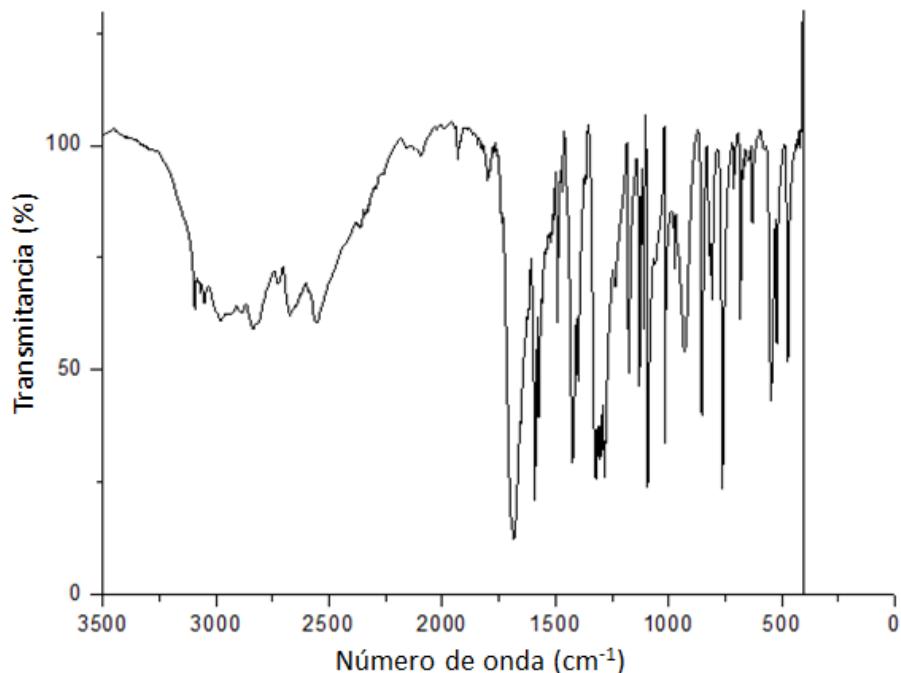
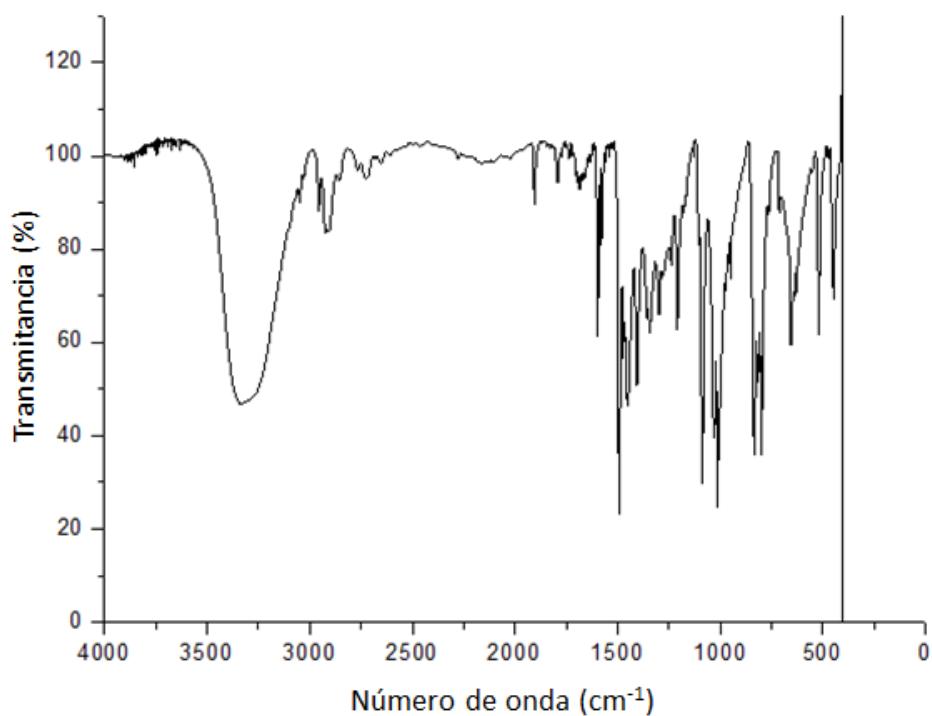
B. Reacción de Wittig: síntesis de 4-nitrocinamato de etilo

Identifica los siguientes espectros de ^{13}C -RMN, registrados en CDCl_3 , con el producto de partida y el producto final.

ESPECTRO 1**ESPECTRO 2**

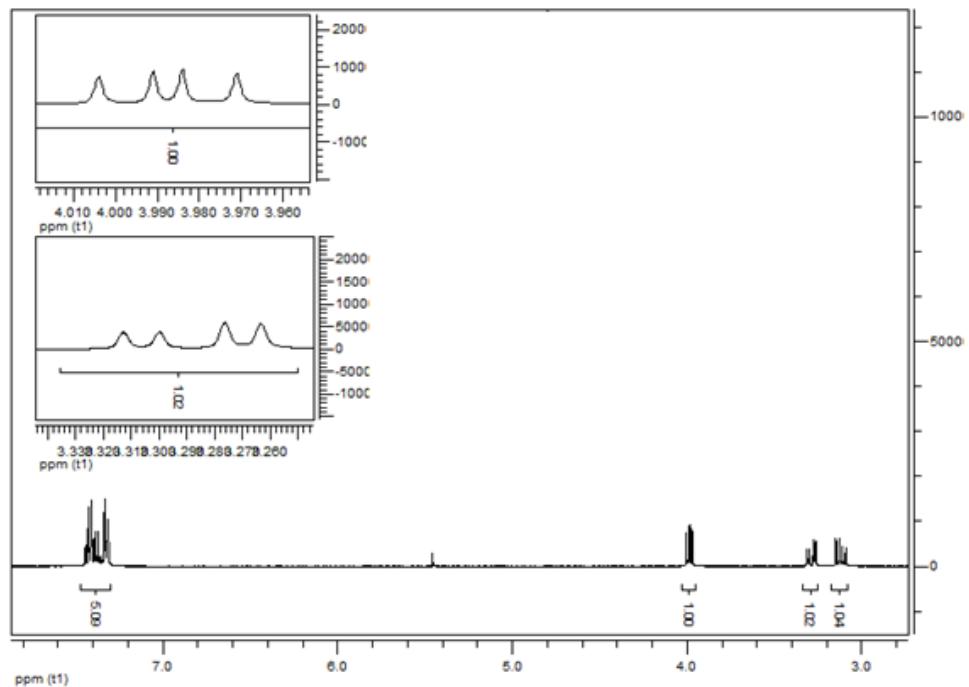
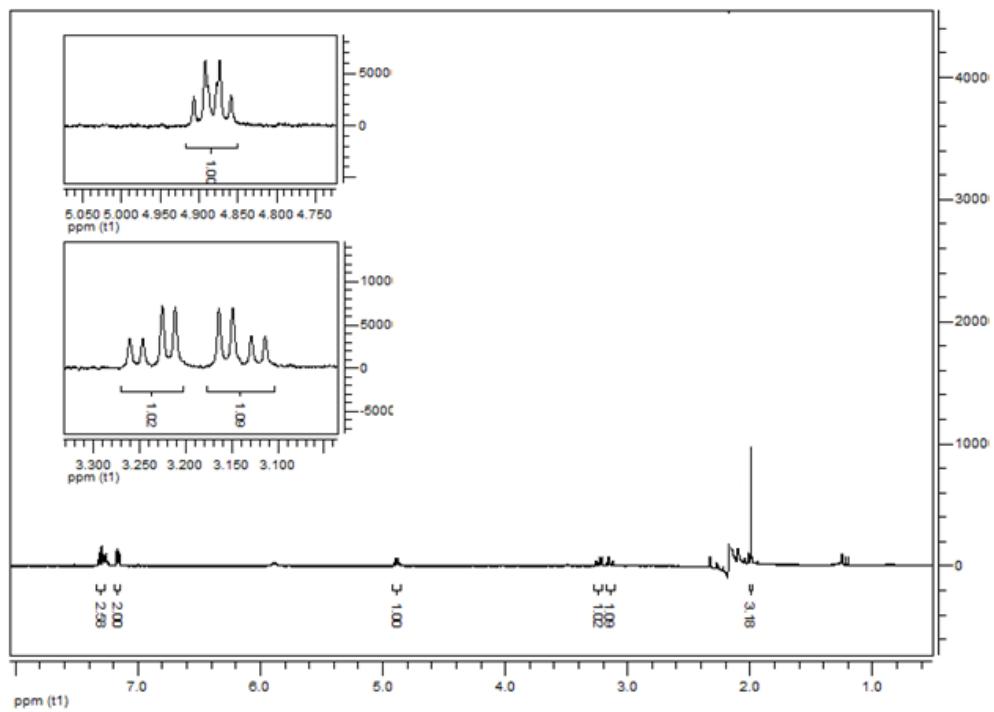
C. Reacción de Cannizzaro: Oxidación-reducción de aldehídos.

Identifica los siguientes espectros de IR, registrados en KBr con los dos productos finales.

ESPECTRO 1**ESPECTRO 2**

D. Protección de un grupo amida: síntesis de *N*-acetil-L-fenilalanina

Identifica los siguientes espectros de ^1H -RMN con los dos productos finales.

ESPECTRO 1**ESPECTRO 2**

E. Adición de un enolato a un grupo carbonilo

Identifica a cuál de los dos productos de partida pertenece el siguiente espectro de ^1H -RMN registrado en CDCl_3 .

ESPECTRO A