



UNIVERSIDAD  
**COMPLUTENSE**  
MADRID

Proyecto de Innovación

Convocatoria 2021/2022

Nºproyecto: 134

Nueva metodología de aprendizaje basado en investigación en el Laboratorio de Química Orgánica II (Grado en Química, Doble Grado en Química y Bioquímica)

Responsable del proyecto: Beatriz M. Illescas Martínez

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento: Departamento Química Orgánica

## 1. Objetivos propuestos en la presentación del proyecto

Este proyecto pretendía llevar a cabo un cambio conceptual del Laboratorio de Química Orgánica II, introduciendo métodos del aprendizaje basado en indagación guiada. Surge de la necesidad de modificar el enfoque que actualmente reciben las prácticas asociadas a la asignatura de Química Orgánica II que el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas imparte en el tercer curso del Grado en Química y el cuarto curso del Doble Grado en Química y Bioquímica. Se persigue, no sólo modificar las sesiones prácticas que actualmente se imparten, sino cambiar conceptualmente el proceso de enseñanza-aprendizaje en el laboratorio. En este sentido, las sesiones prácticas deben convertirse en un **aprendizaje activo** que mejore el grado de implicación y motivación de los estudiantes a través de una **metodología constructivista**. Se ha diseñado, por tanto, un **aprendizaje centrado en el estudiante**, donde los alumnos podrán tomar decisiones basadas en la experimentación a lo largo de un verdadero proceso de investigación. Con este cambio, se desea lograr que los alumnos de Química Orgánica II, que ya tienen un conocimiento de las técnicas básicas necesarias en un laboratorio, puedan iniciarse en el proceso de investigación autónoma en el cual el profesor actúa como moderador, guiando a los estudiantes para que puedan encontrar por ellos mismos soluciones y respuestas a los problemas planteados, y dándoles espacio para que puedan experimentar, plantear cuestiones, cometer errores e interiorizar conceptos mediante el autoaprendizaje. Las asignaturas prácticas constituyen una magnífica oportunidad para lograr este objetivo.

Para ello, el equipo de trabajo, formado por algunos de los miembros de la comisión de prácticas del Departamento de Química Orgánica, propuso pasar de un laboratorio tradicional basado en la realización de experimentos expositivos que ilustran reacciones y conceptos químicos importantes, a una experimentación basada en la investigación que requiera que los alumnos realicen sus propias hipótesis, planifiquen su experimento, reflexionen y tomen decisiones durante el desarrollo cada sesión. Se utilizaron como estrategias principales:

- 1) Diseño de una práctica piloto basada en los conceptos del aprendizaje basado en investigación, que supone que, en la sesión de prácticas, cada estudiante realice una experimentación diferente a la de la de sus compañeros, pero que suponga la adquisición de conceptos similares y mismas competencias. Para ello, los estudiantes deberán elucidar la estructura de los reactivos de partida para llevar a cabo una reacción química, tomar decisiones individuales ante la aplicación de un procedimiento general y analizar los resultados utilizando diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.
- 2) Diseño y elaboración del material de laboratorio necesario para convertir las prácticas ya existentes en formato expositivo en experimentos basados en investigación, planteando preguntas que los alumnos deben responder a lo largo del experimento, sin proporcionarles previamente los resultados esperados, sino promoviendo un **aprendizaje activo** que integre los nuevos conceptos inferidos a partir de un verdadero proceso de experimentación e investigación.
- 3) Fomento de la discusión de los resultados obtenidos en cada experimento entre los estudiantes al final de la sesión, donde el profesor actúa como moderador de una discusión entre los alumnos que les permite aprender de los errores y aciertos del resto de compañeros. Esta puesta en común supone una motivación

y estímulo adicional en la búsqueda activa de respuestas, ya que el feedback de los resultados tiene un alto componente de evaluación entre iguales (*peer-assessment*), proporcionando además una competencia básica en las ciencias experimentales, como es la discusión científica de resultados.

Para conseguir los objetivos generales del proyecto nos planteamos los siguientes objetivos específicos:

- 1) Diseñar y probar una práctica piloto basada en el aprendizaje por investigación.
- 2) Diseñar y elaborar el material de laboratorio necesario para reformular las prácticas ya existentes planteando interrogantes, introduciendo etapas de diseño experimental, toma de decisiones e interpretación y discusión de los resultados.
- 3) Diseñar un guion del profesor para asesorar la docencia en las prácticas.
- 4) Crear encuestas para valorar la experiencia, tanto desde la perspectiva del alumno, como del profesor.

## 2. Objetivos alcanzados

El objetivo principal de este proyecto, que consta de varias fases, consiste en un cambio metodológico del proceso de enseñanza-aprendizaje empleado en el laboratorio de Química Orgánica II. En este sentido, durante el curso 2021-22, dentro del marco de este proyecto de innovación, se ha iniciado dicha transformación, logrando varios de los objetivos específicos propuestos. Sin embargo, aún debemos seguir modificando tanto las prácticas de laboratorio, como el material docente empleado. Una vez implementada esta nueva metodología, la evaluación por parte de profesores y estudiantes nos ha permitido ajustar aquellos aspectos que son susceptibles de mejora y proponer nuevas estrategias de innovación.

A continuación, se analizan los logros alcanzados en relación a los objetivos específicos:

**Objetivo 1.** Diseñar y probar una práctica piloto basada en el aprendizaje por investigación.

Se ha diseñado e implementado una práctica basada en el método de aprendizaje mediante investigación o indagación guiada. En dicha práctica, cada estudiante realiza un experimento diferente al de sus compañeros. Se les proporciona con anticipación el material necesario para realizar el análisis de los productos de partida para llevar a cabo una reacción de condensación aldólica cruzada. Una vez analizados, se plantean los posibles productos de reacción. Durante la sesión de prácticas, se provee a los alumnos de un procedimiento general sobre el cual deben ir tomando decisiones individuales en función de sus resultados. Transcurrida la sesión de prácticas y aislado el producto de la reacción, el análisis estructural del compuesto obtenido permite confirmar la hipótesis sobre el transcurso de la reacción.

*Indicadores del Objetivo 1:*

- Guion proporcionado a los alumnos (**Anexo I**).
- Material docente para llevar a cabo el análisis estructural de reactivos y productos (**Anexos II y III**).

**Objetivo 2.** Diseñar y elaborar el material de laboratorio necesario para reformular las prácticas ya existentes planteando interrogantes, introduciendo etapas de diseño experimental, toma de decisiones e interpretación y discusión de los resultados.

Se ha desarrollado el material docente necesario para realizar una de las prácticas ya existentes siguiendo una metodología basada en investigación. Se utilizará esta práctica como modelo para implantarlo en otras prácticas tras la evaluación de los resultados de aprendizaje.

*Indicadores del Objetivo 2:*

- Material docente creado para llevar a cabo una práctica de cuatro sesiones mediante una metodología basada en investigación (**Anexo IV**).

**Objetivo 3.** Diseñar un guion del profesor para asesorar la docencia en las prácticas.

Se ha elaborado el guion del profesor para la docencia práctica del Laboratorio de Química Orgánica II. Dicho guion ha sido puesto a disposición de todos los profesores de prácticas en el espacio creado para las prácticas en el Campus Virtual.

*Indicadores del Objetivo 3:*

- Nuevo cronograma (**Anexo V**)
- Guion proporcionado a los profesores de prácticas (**Anexo VI**).

**Objetivo 4.** Crear encuestas para valorar la experiencia tanto desde la perspectiva del alumno como del profesor.

Se han creado encuestas para valorar el desarrollo de las prácticas en general y, en particular, las dos prácticas implementadas que emplean una metodología basada en investigación guiada.

*Indicadores del Objetivo 4:*

- Encuestas realizadas a los estudiantes (**Anexo VII**).
- Encuestas realizadas a los profesores (**Anexo VIII**).
- Resultados de las encuestas de los estudiantes (**Anexo IX**).
- Resultados de las encuestas de los profesores (**Anexo X**)

### 3. Metodología empleada en el proyecto

La metodología empleada en el proyecto se ha desarrollado en seis fases, según se detalla a continuación. A lo largo de todo el proyecto se han mantenido reuniones de coordinación entre los miembros del equipo, así como asignación de tareas y discusión y evaluación de los resultados.

**FASE 1 (Mar 2021-Abr 2021).** Responsables: B. Illescas, M.J. Rodríguez, M.P. Martínez, R. Gómez, B. Lora, T. Martínez, A.B. Descalzo.

- Análisis de las prácticas de laboratorio llevadas a cabo actualmente y de las competencias a adquirir por parte de los estudiantes.
- Propuesta de sustitución de una sesión tradicional de laboratorio por una práctica piloto adaptada a los contenidos teóricos de la asignatura de Química Orgánica II y que sigue un método de aprendizaje basado en investigación.
- Análisis del cronograma de las prácticas y reestructuración del mismo.

**FASE 2 (May 2021-Ago 2021).** Responsables: B. Illescas, R. Gómez. Implicados: J. Cabrera, J. Patino, J. Santos, A. Villalonga, B. Mayol, S. Serrano, S. Cembellín.

- Búsqueda bibliográfica para el diseño de una práctica piloto basada en el método de aprendizaje mediante investigación guiada. Dicha práctica es individualizada para cada estudiante.
- Puesta a punto y experimentación. Se necesitaba disponer de una reserva de 12-15 experimentos diferentes. Se han realizado más de 30 pruebas y cada experimento ha sido ensayado al menos dos veces.
- Recopilación de condiciones experimentales y análisis de resultados de las prácticas probadas (cromatografía, espectros de RMN, espectros de masas, etc.)

**FASE 3 (May 2021-Jun 2021).** Responsables: B. Illescas, R. Gómez, M.P. Martínez, T. Martínez.

- Diseño y creación del material docente necesario para transformar una práctica de cuatro sesiones de laboratorio, pasando del guion expositivo a un método de aprendizaje basado en investigación.

**FASE 4 (Jul 2021-Sep 2021).** Responsables: B. Lora, A.B. Descalzo, M.J. Rodríguez, M.P. Martínez.

- Elaboración del cronograma detallado y del guion del profesor para el desarrollo de las prácticas de Química Orgánica II.

**FASE 5 (Oct 2021-Nov 2021).** Responsables: B. Illescas, B. Lora, M.J. Rodríguez, M.P. Martínez. Implicados: A. Villalonga, B. Mayol.

- Elaboración de encuestas para la evaluación de las nuevas prácticas. Las encuestas para los alumnos se realizaron en papel, mientras que las encuestas para el profesorado se llevaron a cabo online.
- Análisis cuantitativo de los resultados de las encuestas.

**FASE 6 (Abr 2022-May 2022).** Responsable: B. Illescas. Implicados: todo el equipo.

- Evaluación de las nuevas prácticas, puntos débiles o elementos de mejora.
- Redacción de la Memoria final del proyecto.

#### **4. Recursos humanos**

##### **Equipo docente:**

Responsable: Beatriz M. Illescas Martínez, Catedrática de Universidad.

Equipo de trabajo: M<sup>a</sup> Paloma Martínez Ruiz, Catedrática de Universidad; M<sup>a</sup> Josefa Rodríguez Yunta, Profesora Titular de Universidad; Rafael Gómez Aspe, Profesor Titular de Universidad; Beatriz Lora Maroto, Profesora Titular de Universidad; Teresa Martínez del Campo, Profesora Titular de Universidad; Ana Belén Descalzo López, Profesora Titular de Universidad; José Santos Barahona, Profesor Contratado Doctor; Sara Cembellín Santos, Profesora Contratada Doctora.

El equipo docente está compuesto por siete profesores con amplia experiencia en la impartición de prácticas de laboratorio de Química Orgánica, así como en la coordinación de las mismas. Se han unido al equipo dos profesores de nueva incorporación al departamento.

**Investigadores Postdoctorales:** Justo E. Cabrera González. Investigador del programa de atracción de talento de la CAM.

**Estudiantes Predoctorales:** Jennifer Patino Alonso, Sergio Serrano Buitrago, Anabel Villalonga Chico, Beatriz Mayol Hornero.

**PAS:** Javier Hernández-Cornejo Pérez, Técnico Superior de Laboratorio.

## 5. Desarrollo de las actividades

Según la metodología indicada anteriormente, el desarrollo del proyecto se ha organizado en varias fases, dentro de las cuales se han llevado a cabo diferentes actividades.

### FASE 1 (Mar 2021-Abr 2021).

<i>Actividad</i> 1.1.	Análisis de las prácticas de laboratorio llevadas a cabo actualmente, detectando los problemas encontrados. Revisión de las competencias a adquirir por parte de los estudiantes.
<i>Actividad</i> 1.2.	Propuesta de sustitución de una sesión tradicional de laboratorio por una práctica piloto adaptada a los contenidos teóricos de la asignatura de Química Orgánica II y que sigue un método de aprendizaje basado en investigación.
<i>Actividad</i> 1.3.	Análisis del cronograma de las prácticas y reestructuración.

### FASE 2 (May 2021-Ago 2021).

<i>Actividad</i> 2.1.	Búsqueda bibliográfica para el diseño de una práctica piloto. Tras la revisión y búsquedas realizados, se decidió implementar una práctica de condensación aldólica individualizada para cada estudiante. Dicha práctica formaría parte del bloque de "QUÍMICA DE ENOLATOS" que aparece recogido en la guía docente de la asignatura.
<i>Actividad</i> 2.2.	Puesta a punto y experimentación. Se buscaron condiciones experimentales para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica empleando un procedimiento general. Se eligieron los reactivos de partida (10 aldehídos y 10 cetonas aprox.) y se realizaron experimentalmente las pruebas. Se llevaron a cabo más de 30 pruebas diferentes. Se descartaron las que no dieron buenos resultados, y se repitieron al menos dos veces las positivas. Se aislaron y purificaron los diferentes productos de reacción.
<i>Actividad</i> 2.3.	Recopilación de condiciones experimentales y análisis de resultados de las prácticas probadas (cromatografía de capa fina, cristalización, puntos de fusión, etc.). Se llevó a cabo la caracterización estructural completa de reactivos y productos mediante espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ . Con todo ello, se ha elaborado una amplia colección de espectros que quedará a disposición del Departamento de Química Orgánica (un ejemplo se encuentra recogido en el <a href="#">Anexo III</a> ).

### FASE 3 (May 2021-Jun 2021).

<i>Actividad</i> 3.1.	Diseño y elaboración del material docente siguiendo una metodología basada en investigación guiada. Se decidió sustituir el material disponible para la práctica de cuatro sesiones que corresponde al bloque de "QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES" recogido en la guía docente de la asignatura. El material elaborado se recoge en el <a href="#">Anexo IV</a> .
--------------------------	--

#### FASE 4 (Jul 2021-Sep 2021).

<i>Actividad</i> 4.1.	Elaboración del cronograma para el desarrollo de las prácticas. El nuevo cronograma se encuentra recogido en el <b>Anexo V</b> .
<i>Actividad</i> 4.2.	Propuesta y elaboración del guion del profesor de prácticas de Química Orgánica II. La labor de asesoramiento y tutorización al profesorado fue realizada mediante reuniones de coordinación. El guion del profesor se encuentra recogido en el <b>Anexo VI</b> .

#### FASE 5 (Oct 2021-Nov 2021).

<i>Actividad</i> 5.1.	Elaboración de encuestas de satisfacción para profesores y alumnos ( <b>Anexos VII y VIII</b> ). Para asegurar una mayor participación, se decidió realizar las encuestas a los alumnos en papel, de forma anónima, tras la realización del examen de prácticas. En cambio, las encuestas de los profesores sí se llevaron a cabo online. Tras el análisis cuantitativo de las encuestas ( <b>Anexos IX y X</b> ), el equipo de trabajo de este proyecto realizó una evaluación de los resultados obtenidos.
--------------------------	--

#### FASE 6 (Abr 2022-May 2022).

<i>Actividad</i> 6.1.	Evaluación de las nuevas prácticas, puntos débiles o elementos de mejora. Tras el análisis tanto de las encuestas como del rendimiento de los alumnos y la experiencia del profesorado, se concluye que se han logrado algunos de los objetivos planteados como mejora del proceso de aprendizaje en el laboratorio de Química Orgánica II. Sin embargo, esto ha supuesto una sobrecarga de trabajo tanto para el estudiante como para el profesor. Cabe destacar que la práctica mejor valorada por los estudiantes ha sido la práctica piloto individualizada y que emplea una metodología basada en investigación guiada. Se sugieren elementos de mejora y se decide seguir avanzando en la transformación del laboratorio de Química Orgánica II.
<i>Actividad</i> 6.2.	Redacción de la Memoria final del proyecto. La Memoria ha sido elaborada por la responsable del proyecto y revisada por el equipo docente.

### 6. Anexos

<i>Anexo I</i>	Guion proporcionado a los alumnos para nueva práctica
<i>Anexo II</i>	Material docente entregado a los alumnos para nueva práctica
<i>Anexo III</i>	Ejemplo del material creado para la elucidación estructural de la práctica piloto
<i>Anexo IV</i>	Material docente entregado a los alumnos para transformar una práctica existente
<i>Anexo V</i>	Cronograma
<i>Anexo VI</i>	Guion del profesor
<i>Anexo VII</i>	Encuestas realizadas a los estudiantes
<i>Anexo VIII</i>	Encuestas realizadas a los profesores
<i>Anexo IX</i>	Resultados de las encuestas de los estudiantes
<i>Anexo X</i>	Resultados de las encuestas de los profesores

## PRÁCTICA 4: Química de Enolatos III

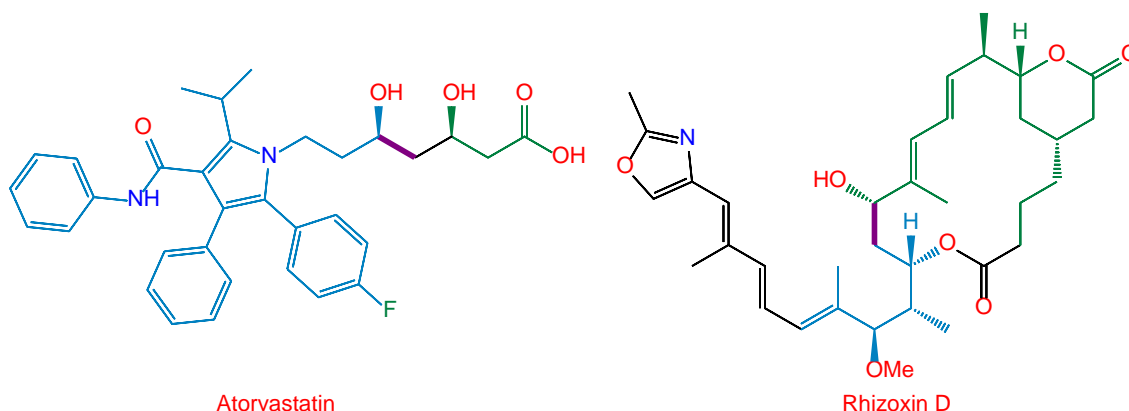
### Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas

(1 Sesión)

#### 1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO

##### 1.1. Reacción de condensación aldólica

La reacción de condensación aldólica es una de las reacciones más importantes de formación de enlaces C-C y ha sido muy empleada en la síntesis de productos naturales y sintéticos de estructuras complejas y con alto grado de estereocontrol, muchos de ellos con aplicaciones farmacéuticas (Figura 1). Por ejemplo, para sintetizar el fármaco anticolesterolémico Lipitor (atorvastatina), aprobado en 1996, la empresa Pfizer empleaba dos reacciones aldólicas, permitiendo la producción de cantidades del fármaco en la escala de los multigramos. Para la síntesis del anticancerígeno Rhizoxin D, se recurrió a una reacción aldólica asimétrica para acoplar los dos fragmentos principales.

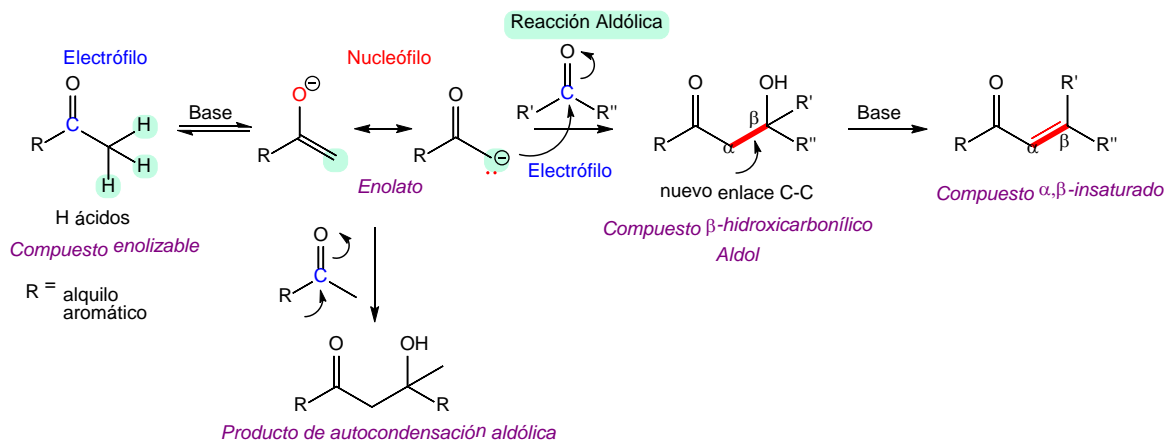


**Figura 1.** Estructura de dos medicamentos en cuya síntesis se emplean reacciones de condensación aldólica (los enlaces C-C formados se muestran con un color diferente).

La reacción aldólica supone la adición del enol/enolato de un compuesto carbonílico (nucleófilo) a un aldehído o cetona (electrófilo). El producto inicial de la reacción es un compuesto  $\beta$ -hidroxicarbonílico (aldol) que, bajo ciertas condiciones, puede deshidratarse para generar el correspondiente compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado.

Los compuestos carbonílicos pueden enolizar en medio ácido o básico (Figura 2). Los protones en alfa del carbono carbonílico son ligeramente ácidos ( $pK_a \sim 25$ ) y cuando se tratan con bases fuertes dan lugar a carbaniones, cuya carga negativa estará principalmente en el oxígeno y que reciben el nombre de enolatos. Cuando se emplea una base como NaOH ( $pK_a \sim 15$ , compárese con el  $pK_a$  de los protones en alfa del carbono carbonílico), sólo se forma una pequeña porción de enolato; sin embargo, en presencia de reactivos electrófilos puede

reaccionar, desplazándose el equilibrio hacia la formación de más enolato. Por tanto, aunque la base (NaOH) no sea lo suficientemente fuerte para formar los enolatos cuantitativamente, la reacción con una especie electrófila es aún posible.

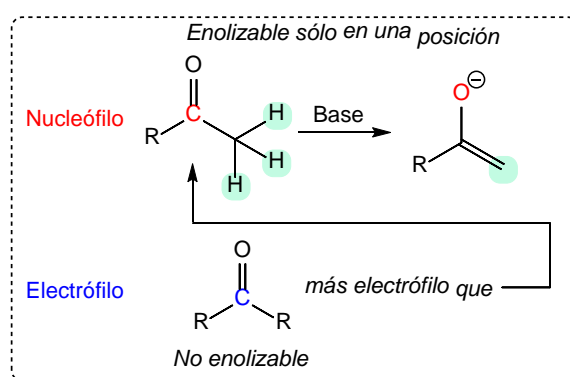


**Figura 2.** Formación de un nuevo enlace C-C: la enolización del compuesto carbonílico en medio básico da lugar a especies nucleófilas que pueden conducir al producto de condensación aldólica.

Cuando la reacción aldólica se produce entre un enolato y un compuesto carbonílico de la misma especie, se denomina *autocondensación*. Por el contrario, cuando la reacción tiene lugar entre enolatos y carbonilos de especies diferentes, recibe el nombre de *condensación aldólica cruzada*. Esta última tiene mucha más utilidad sintética, siempre y cuando pueda evitarse la formación de mezclas de hasta 4 productos distintos.

## 1.2. Reacción de condensación aldólica cruzada

En una reacción de condensación aldólica cruzada se emplean dos compuestos carbonílicos distintos, uno actuando como **nucleófilo** (en su forma de enol o enolato), y el otro como **electrófilo**.



**Figura 3.** Requisitos para el reactivo nucleófilo y el electrófilo para poder realizar una reacción de condensación aldólica cruzada.

Para poder llevar a cabo una condensación aldólica cruzada con éxito, deben cumplirse los siguientes requisitos:

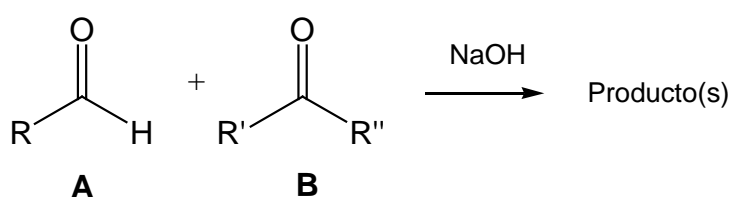
- Sólo uno de los reactivos debe ser enolizable (el que actuará como nucleófilo), y debe generar sólo un enolato. Cuando el nucleófilo es una cetona, se eligen cetonas

simétricas, en las que sólo es posible formular un enolato, o aquellas en las que sólo uno de los lados es enolizable (acetofenona, por ejemplo).

- El reactivo electrófilo debe ser no enolizable y más electrófilo que el primero. Por regla general, los aldehídos son más electrófilos que las cetonas.

## 2. OBJETIVO

En este experimento se llevará a cabo la reacción de condensación aldólica cruzada entre un aldehído **A** y una cetona **B** de estructuras desconocidas. Antes de la sesión experimental de laboratorio se realizará un trabajo previo de elucidación estructural de los reactivos mediante técnicas espectroscópicas, formulación del mecanismo y propuesta del producto principal y productos secundarios de la reacción.



## 3. TRABAJO PREVIO:

### 3.1. Elucidación estructural de los reactivos de partida y propuesta de los posibles productos de reacción.

El trabajo se realizará siguiendo los pasos detallados en la Ficha de Trabajo (Anexo 3), la cual se entregará al profesor al menos el día anterior al inicio de la práctica. Una vez corregida, se incorporará a la Memoria de Laboratorio como introducción a la Práctica 4.

### 3.2. Completar el cuadro de reactivos y disolventes.

Calcular las cantidades de reactivos necesarias y completar en el cuaderno el cuadro de reactivos para cada reacción (Anexo 1). Completar frases y recomendaciones de seguridad de los reactivos.

## 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Aparatos y material

Matraz redondo de 25 mL boca B-14	Tubos de ensayo (pruebas de recristalización)
Pieza de agitación	Embudo cónico
Pipeta de 1 mL (M.G.)	Magnetoagitador (M.U.)
Pipeta de 5 mL	Cubeta de cromatografía en capa fina (CCF)
Probeta de 25 mL	Capilares para CCF
Büchner	Cromatofolios
Papel de filtro	Capilares de punto de fusión
Kitasato	Tubos de RMN (caracterización)

Erlenmeyers 50 o 100 mL

#### 4.2. Reactivos y disolventes

Aldehído A	Hexano
Cetona B	Acetato de etilo
Etanol 96%	Metanol
Disolución acuosa NaOH 50%	Cloroformo deuterado

#### 4.3. Procedimiento Experimental

**NOTA:** Antes de iniciar la reacción, optimice las condiciones de CCF para el seguimiento de la misma. Para ello, analice los reactivos de partida, empleando mezclas de Hex/AcOEt de polaridad variable (empezar con proporciones 9:1 y 1:1, y continuar con otras mezclas según el resultado).

**Síntesis:** En un matraz de fondo redondo de 25 mL se agregan 300 mg del aldehído **A** y 300 mg de la cetona **B** y se coloca un agitador magnético. La mezcla se disuelve en 3 mL de etanol al 96 % y se agita.<sup>1</sup> Se añaden entonces 0,4 mL de una disolución acuosa de NaOH al 50% y se deja agitando vigorosamente a temperatura ambiente. Transcurridos 10 min, se analiza mediante CCF el progreso de la reacción.<sup>2</sup> Según el resultado obtenido, se detiene la reacción o se mantiene la agitación otros 15 min.

**Separación y Aislamiento:** Una vez completada la reacción, se añaden unos 5 mL de agua fría (0 °C, mezcla agua/hielo) y se deja agitando durante 5 min. La suspensión o sólido obtenido se filtra en un embudo Büchner y se lava con aproximadamente 20 mL de agua fría (0 °C).<sup>3</sup>

**Purificación:** Realizar pruebas de recristalización del producto obtenido empleando como disolventes AcOEt, EtOH o MeOH. Una vez recristalizado todo el sólido en el disolvente o mezcla de disolventes (5-10 mL aprox.), el sólido recogido en el embudo Büchner se lava con la mínima cantidad fría del disolvente elegido (en el caso de mezclas, en el disolvente en el que no es soluble), se seca y se pesa para calcular el rendimiento.

**Caracterización física:** Determinar el punto de fusión y el  $R_f$  del producto obtenido, y compararlos con los datos recogidos en la bibliografía.

**Caracterización espectroscópica:** Siguiendo el mismo formato de recogida de datos que el seguido para la elucidación de la estructura de los reactivos **A** y **B** (ver Ficha de trabajo), determine la estructura del producto puro obtenido en la reacción aldólica mediante las técnicas de MS, IR (KBr) y RMN (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y DEPT-135 en disolución de CDCl<sub>3</sub>), para determinar

---

<sup>1</sup> Algunas reacciones requieren que se agreguen 2-5 mL adicionales de etanol tras agregar la base, ya que se forma un producto sólido en cantidad suficiente para entorpecer la agitación.

<sup>2</sup> Si la mezcla de reacción presenta sólido, se puede disolver añadiendo DCM.

<sup>3</sup> Algunos sólidos obtenidos son viscosos y quedan pegados al agitador magnético, pero se filtra todo igualmente, se recupera el sólido con el agitador y se continúa siguiendo el procedimiento general.

la estructura del producto obtenido y su pureza (analizar las señales sobrantes en los espectros de RMN). Incorporar las tablas de datos correspondientes a la Memoria de Laboratorio junto con el resto de resultados experimentales.

## 5. CUESTIONES

1. ¿Cómo sería el proceso de condensación aldólica en medio ácido?
2. Dibuje la estructura de al menos dos compuestos carbonílicos que sólo puedan dar lugar a la formación de un enolato. Dibuje al menos dos compuestos carbonílicos no enolizables y más electrófilos que los anteriores.
3. ¿Qué valores de  $R_f$  son adecuados para poder seguir adecuadamente la reacción? ¿El producto de reacción será más o menos polar que los reactivos?
4. Explique qué conclusiones pueden obtenerse del análisis de la mezcla de reacción mediante CCF.
5. Indique el procedimiento seguido para elegir el disolvente de recristalización y justifique su elección.
6. ¿Qué condiciones experimentales (proporciones estequiométricas, orden de adición, disolventes, bases, etc.) pueden modificarse para mejorar el rendimiento de la síntesis?

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, 2012 (ISBN 978-0199270293).
  - (2) Ruiz, K. A.; López, M.; Suppan, G.; Makowski, K. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 3806–3809.
  - (3) Angelo, N. G.; Henchey, L. K.; Waxman, A. J.; James W. Canary, J. W.; Arora, P. S. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1816–1818.
-

## ANEXO II. Material docente entregado a los alumnos para nueva práctica

### FICHA DE TRABAJO PRÁCTICA 4

#### Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas.

Instrucciones para la cumplimentación de la ficha de trabajo: leer detenidamente las instrucciones de cada apartado de la ficha. Hay que rellenar la ficha de trabajo a mano (no se admitirán formatos electrónicos) empleando los cuadros, espacios o tablas incluidos en la misma. En los casos en los que el espacio destinado a cada apartado sea insuficiente, pueden añadirse más hojas o modificar los cuadros y tablas antes de imprimirla.

**1. Elucidación estructural de los reactivos de partida:** apoyándose en los puntos clave recogidos en la siguiente tabla, analice los espectros proporcionados por el profesor y determine la estructura de los reactivos a y b. Si necesita más columnas, puede añadirlas.

**Tabla. Guía para la elucidación estructural de los reactivos y productos de reacción**

Análisis de espectros	Puntos clave	Objetivo
Análisis de los reactivos mediante GC-MS	Determinación de la masa molecular de los reactivos	Cálculo del NEDE
Análisis de los reactivos mediante $^1\text{H}$ RMN	Presencia del singlete característico de aldehídos a $\delta \sim 9$ ppm	Identificación de los reactivos de partida
Análisis de los reactivos mediante IR	Presencia o ausencia de grupos funcionales adicionales	Identificación de otros grupos funcionales en los reactivos
Análisis del producto mediante $^1\text{H}$ RMN	Identificar las señales que vienen de los reactivos y señales que son nuevas del producto	Identificación del sitio de reacción en la cetona de partida
	Observación del patrón de acoplamiento de la zona olefínica	Confirmación de formación del compuesto $\alpha,\beta$ -insaturado. Determinación de la estereoquímica del doble enlace
Análisis del producto mediante IR	Presencia de banda de alcohol o de olefina	Confirmación de formación del aldol o el compuesto $\alpha,\beta$ -insaturado

**REACTIVO 1**

IR:

Señal	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	asignación

MS:

Señal	<i>m/z</i>	asignación

<sup>1</sup>H RMN:

Señal	δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	<i>J</i> (Hz)	Fragmento estructural

<sup>13</sup>C RMN:

Señal	δ (ppm)	Asignación	Señal	δ (ppm)	Asignación

Estructura propuesta para el Reactivo 1:

--

**REACTIVO 2**

IR:

Señal	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	asignación

MS:

Señal	<i>m/z</i>	asignación

<sup>1</sup>H RMN:

Señal	δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	J (Hz)	Fragmento estructural

<sup>13</sup>C RMN:

Señal	δ (ppm)	Asignación	Señal	δ (ppm)	Asignación

Estructura propuesta para el Reactivo 2:

--

Una vez elucidada la estructura de los reactivos de partida, determine:

<b><i>Estructura especie nucleófila</i></b>	<b><i>Estructura especie electrófila</i></b>

Represente todos los posibles productos de reacción, y proponga cuál de ellos será mayoritario:

Indique qué características espectroscópicas del producto de reacción obtenido le permitirá distinguir entre los posibles productos formulados en el apartado anterior.

IR

$^1\text{H}$  RMN

$^{13}\text{C}$  RMN

Realice una búsqueda bibliográfica del producto principal de la reacción propuesto para averiguar su punto de fusión y características espectroscópicas

Datos bibliográficos encontrados

**Reacción:**

	<b>Reactivo 1</b>	<b>Reactivo 2</b>
fórmula molecular		
PM (g/mol)		
P.eb. o P.f. (°C)		
riqueza		
densidad (g/mL)		
moles		
equiv. teóricos		
equiv. reales		
masa (g)		
volumen (mL)		
Hazards (H)		
Precautions (P)		

Explicación de las frases H/P:

Frases H: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Frases P: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Calcule el rendimiento de la Reacción:

### Elucidación estructural del producto de reacción

IR:

Señal	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	asignación

<sup>1</sup>H RMN:

Señal	δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	J (Hz)	Fragmento estructural

<sup>13</sup>C RMN:

Señal	δ (ppm)	Asignación	Señal	δ (ppm)	Asignación

MS:

Señal	m/z	asignación

Estructura propuesta para el producto de reacción:

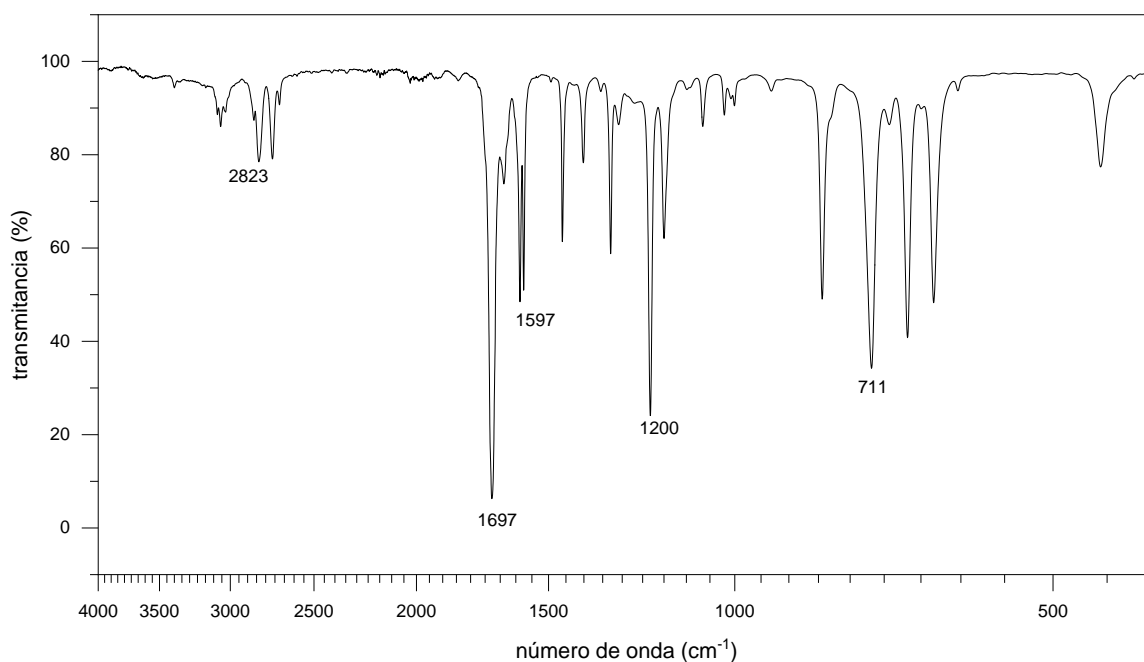
Anexo III. Ejemplo del material creado para la elucidación estructural de la práctica piloto.

## Práctica 4. Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas.

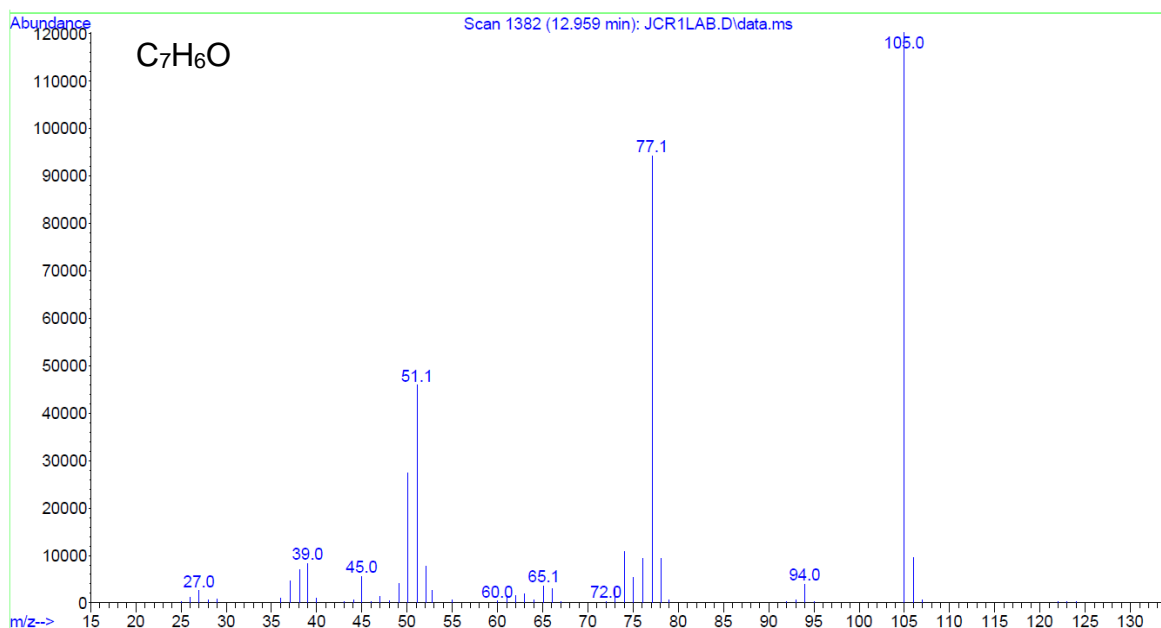
### Colección de Espectros Reactivos

#### Reactivo 1

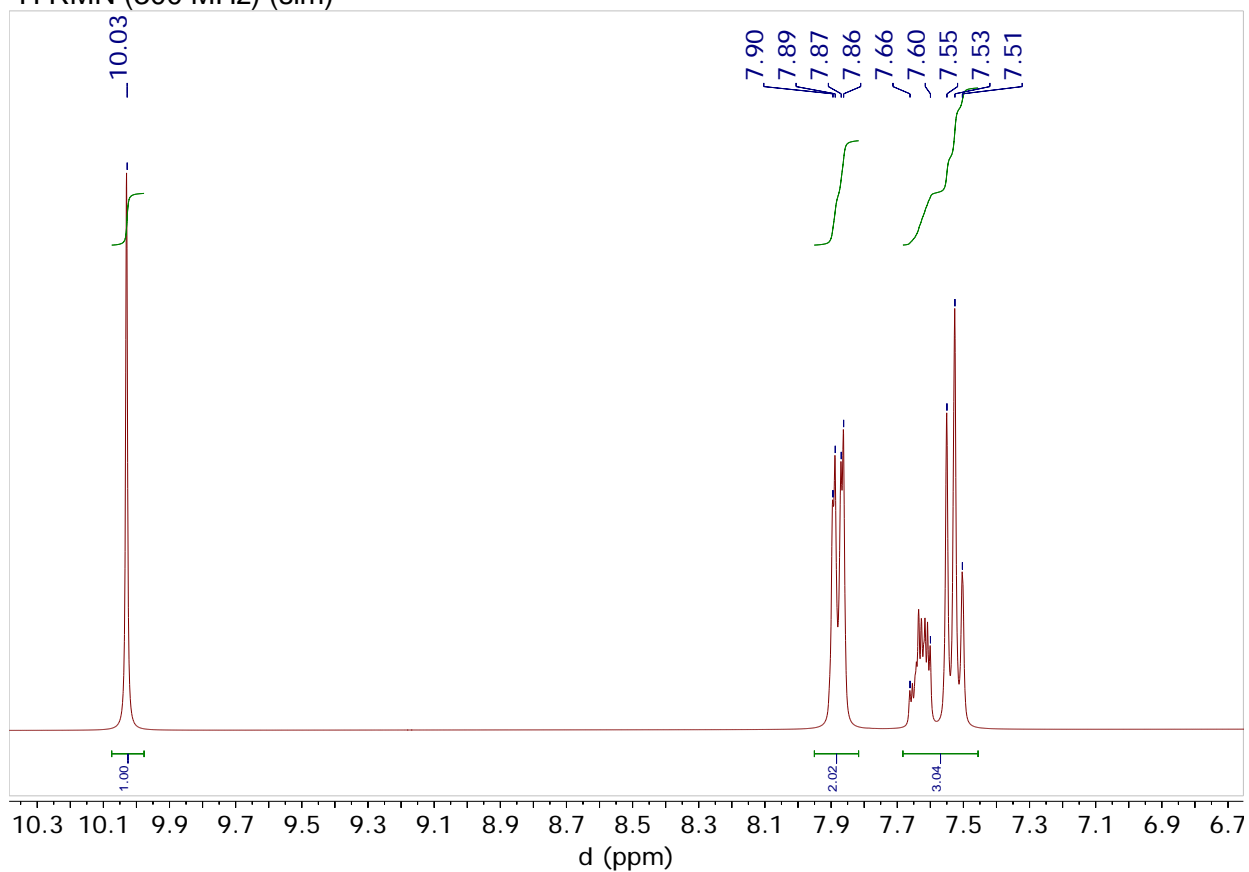
IR (KBr)



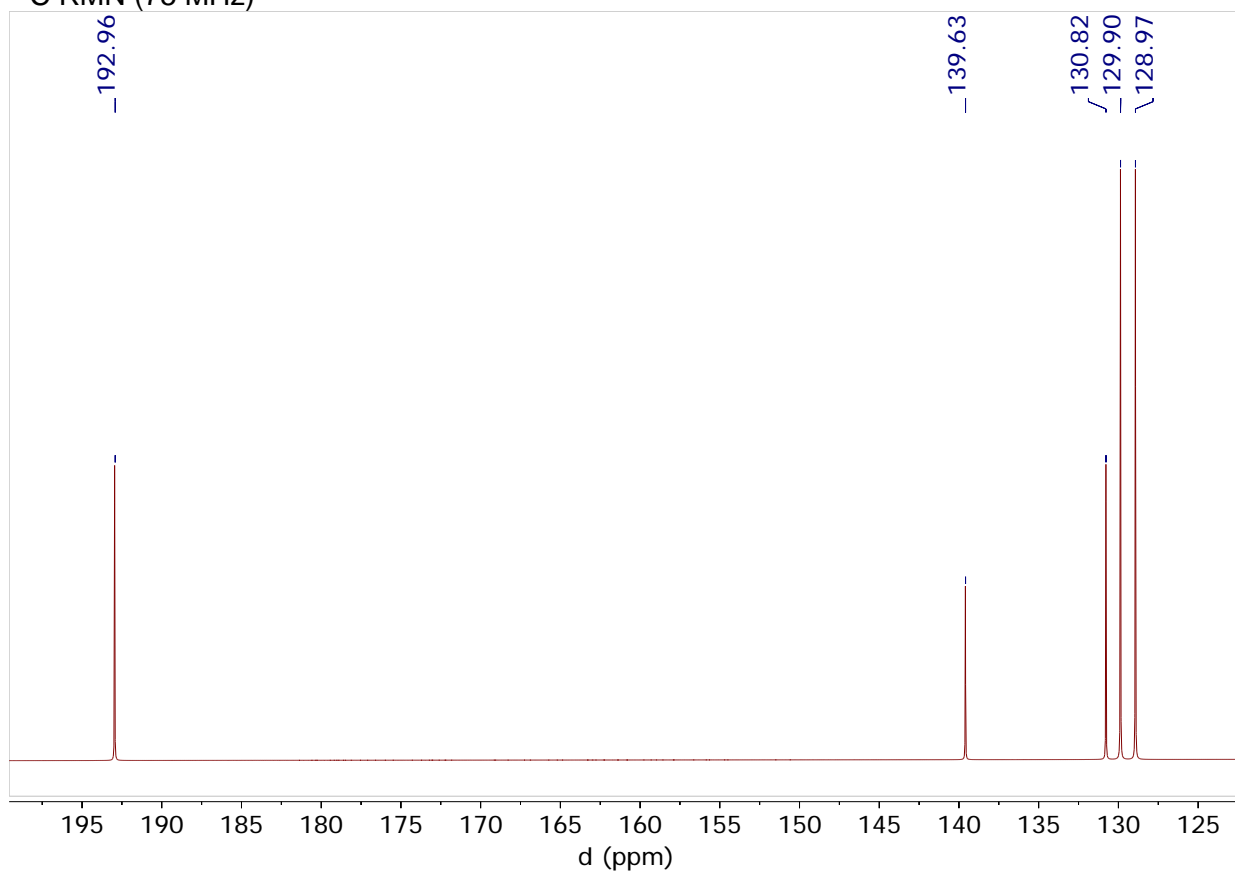
MS (IE)



<sup>1</sup>H RMN (300 MHz) (sim)



<sup>13</sup>C RMN (75 MHz)



DEPT: 193.0 (↑), 130.8 (↑), 129.9 (↑), 129.0 (↑).

**Anexo IV.** Material docente entregado a los alumnos para transformar una práctica existente.

**PRÁCTICA 6: Química de Productos Naturales**  
**Planificación y desarrollo de una síntesis orgánica:**  
**Obtención de  $\alpha$ -terpineol**

(4 sesiones)

### 1. INTRODUCCIÓN Y FUNDAMENTO

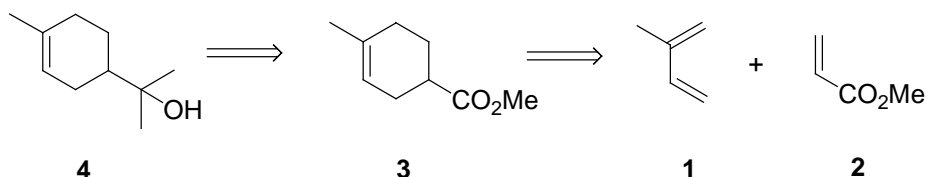
El terpineol, también llamado terpinenol, es un terpeno ampliamente utilizado en la industria por sus propiedades organolépticas. Está presente en diversos aceites aromáticos y su campo de aplicación es amplio y variado. Su fuerte olor a lila hace que sea utilizado como perfume en cosmética. También presenta propiedades como pesticida y se utiliza en la industria minera en la extracción de oro, plata, cobre, wolframio e incluso uranio, debido a su capacidad de generar espumas que favorecen la flotación de dichos metales y por tanto su separación de otras sustancias no deseadas. Sus propiedades como antiséptico sirven, en combinación con otras sustancias, para aliviar congestiones respiratorias asociadas a resfriados. En la industria textil se utiliza para producir tintes de alta calidad.

Todas estas propiedades hacen que la demanda de terpineol en el mercado sea elevada y que esta sustancia, pese a su estructura sencilla, sea un producto muy valioso.

En general, el terpineol, como otros terpenos relacionados, suele obtenerse de fuentes naturales (resinas de coníferas). Muchos compuestos ampliamente utilizados por su aroma, como el geranio, nerol, citral, mentol, etc., pueden también prepararse a partir de terpineol, lo cual mejora la calidad cuando estos productos se obtienen de forma sintética.

### 2. OBJETIVO

El objetivo de esta práctica es planificar y llevar a cabo la síntesis de un producto natural, concretamente un terpeno ( $\alpha$ -terpineol, **4**), empleando para ello la metodología científica basada en la búsqueda de información. Dicha síntesis consistirá en dos etapas sintéticas, tal y como se muestra en el siguiente esquema retrosintético:



La metodología empleada requiere de la realización de un trabajo previo de búsqueda de información, propuesta de un plan de síntesis y planificación del proceso sintético que se llevará a cabo con antelación, siguiendo los pasos marcados en una **ficha de trabajo**. Esta ficha será corregida y aprobada por el profesor, y **NO SE REALIZARÁ NINGÚN EXPERIMENTO SIN**

SU SUPERVISIÓN PREVIA. Una vez completada, la ficha se incorporará al cuaderno de laboratorio.

### 3. TRABAJO PREVIO

#### INSTRUCCIONES PARA LA CUMPLIMENTACIÓN DE LA FICHA DE TRABAJO:

- Leer detenidamente las instrucciones de cada apartado de la ficha, e imprimirla. Hay que rellenar la ficha de trabajo **a mano** (no se admitirán formatos electrónicos) empleando los cuadros, espacios o tablas incluidos en la misma. En los casos en los que el espacio destinado a cada apartado sea insuficiente, pueden añadirse más hojas o modificar los cuadros y tablas antes de imprimirla.
- Rellenar el apartado 1 de la Ficha (*Planteamiento de la estrategia sintética*), correspondiente a la búsqueda bibliográfica y propuesta del plan de síntesis, y entregarla al profesor para su corrección, en el plazo marcado por éste.
- Una vez autorizado el plan de síntesis, rellenar el apartado 2 de la ficha (*Diseño del proceso sintético*) (rellenar uno por cada etapa sintética), y entregarla al profesor para corregirla, en el plazo marcado por éste y concretar la planificación de la síntesis.
- Llevar a cabo la síntesis siguiendo la planificación acordada, y anotar todos los aspectos significativos del proceso (desarrollo, tiempos, cambios, observaciones, etc.) en el apartado 3 (*Desarrollo experimental*).
- Una vez aislado y purificado el producto obtenido en cada etapa, rellenar el apartado 4 (*Resultados y Caracterización*).

**Ficha de Trabajo Práctica 6**  
**Planificación y desarrollo de una síntesis orgánica:**  
**Obtención de  $\alpha$ -terpineol**

**1. Planteamiento de la estrategia sintética:**

**1.1. Búsqueda bibliográfica (Importante: introducir los términos en inglés):**

**1.1.1. Búsqueda bibliográfica del producto 3.**

Anote las referencias bibliográficas encontradas (máx. 5) y escriba una breve reseña de la información encontrada en cada una (2-3 líneas) que sea relevante para la práctica.

#### **1.1.2. Búsqueda bibliográfica del producto 4.**

Anote las referencias bibliográficas encontradas (máx. 5) y escriba una breve reseña de la información encontrada en cada una (2-3 líneas) que sea relevante para la práctica.

## 1.2. Propuesta del plan de síntesis.

Proponga las etapas sintéticas necesarias. En cada esquema de reacción, especifique reactivos y condiciones (disolvente, temperatura, estequiometría, etc.). **Numere los reactivos de partida y los compuestos intermedios**, siguiendo el esquema retrosintético de la página 1, para poder referenciarlos a lo largo de la ficha.

**Etapas 1 (1 + 2 → 3):**

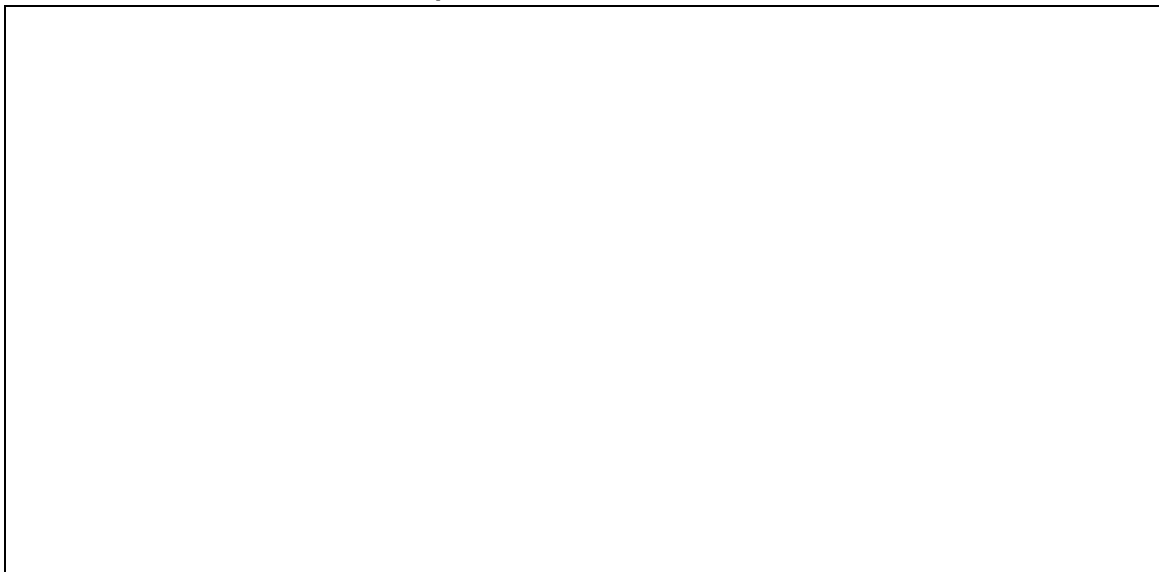
**Etapas 2 (3 → 4):**

**Esquema de reacción global (1 + 2 → 3 → 4):**

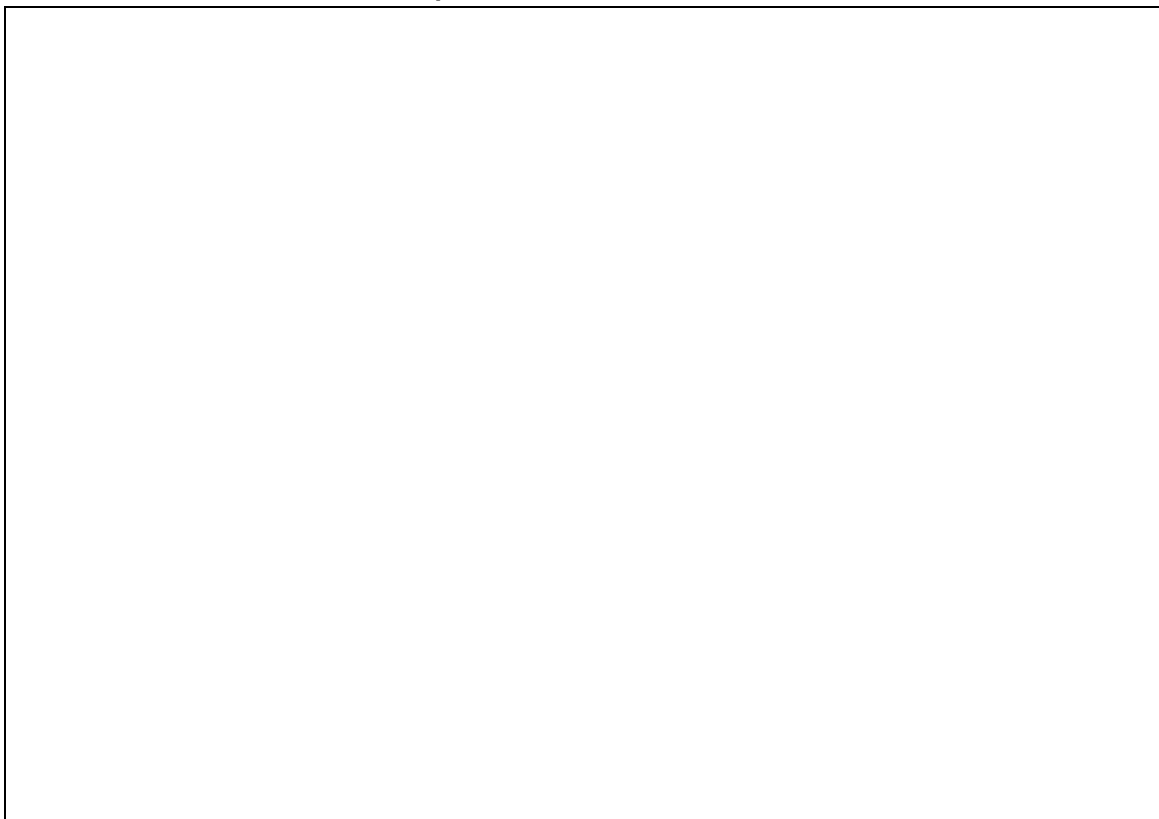
### 1.3. Mecanismos de reacción:

Justifique, mediante el mecanismo de las reacciones propuestas, la formación de los productos deseados.

#### Mecanismo de reacción de la etapa 1:



#### Mecanismo de reacción de la etapa 2:



## 2. Diseño del proceso sintético

### 2.1. Diseño de la Etapa 1

#### 2.1.1. Cuadro de reactivos:

- Sustituya cada palabra “reactivo” por el sustrato, reactivo o catalizador correspondiente (1, 2, etc., según se haya numerado en el plan de síntesis). Utilice más columnas si lo necesita. (IMPORTANTE: Solo de la reacción sintética; no incluye aislamiento ni purificación).
- Complete los datos de los reactivos, disolventes y catalizadores que intervienen en esta etapa, según el cuadro.
- Calcule las cantidades necesarias de cada reactivo o catalizador (masa, nº de moles y volumen, en su caso), según la cantidad en moles indicada para el Reactivo 1 (sustrato limitante de la reacción).
- Indique los equivalentes molares teóricos (según la estequiometría de la reacción). Indique los equivalentes molares reales utilizados, según las indicaciones del profesor.
- Calcule la masa de producto que se obtendría para un rendimiento teórico del 100%.

	Reactivo 1	Reactivo 2	Reactivo 3	PRODUCTO:
fórmula molecular				
PM (g/mol)				
P.eb. o P.f. (°C)				
riqueza				
densidad (g/mL)				
moles	30 mmol			
Proporción molar				
equiv. teóricos (estequiometría)				
equiv. reales	1	Exceso: 15%		
masa (g)				<b>Teórica (100%):</b>
volumen (mL)				

Disolvente (y volumen empleado): 20 + 5 mL

Desecante empleado (sólo si es necesario):

### 2.1.2. Peligrosidad y precauciones:

Indique el número de las frases H/P de cada uno de los reactivos, disolventes y catalizadores. Utilice tantas columnas como sea necesario:

	<b>Reactivo 1</b>	<b>Reactivo 2</b>	<b>Reactivo 3</b>
Hazards (H)			
Precautions (P)			

Explicación resumida de las frases H/P recogidas en la tabla:

Frases H:

---

---

---

---

---

---

---

Frases P:

---

---

---

---

---

---

---

**2.1.3. Procedimiento experimental para la reacción de obtención de 3 (Producto de la Etapa 1):**

Según las condiciones de reacción propuestas, proponga un procedimiento para llevar a cabo la reacción. Incluya los siguientes conceptos:

- Material a utilizar
- Dibujo del montaje de reacción (en el cuadro)
- Precauciones (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc.) necesarias:
- Procedimiento experimental



#### **2.1.4. Procedimientos experimentales para el aislamiento y para la purificación de 3:**

Según las condiciones de reacción y las características físicas del compuesto **3**, proponga un método adecuado para su **aislamiento**. Incluya las precauciones necesarias (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc.):

Según las características físicas del compuesto **3**, proponga un método adecuado para su **purificación**. Incluya las precauciones necesarias (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc.):

## 2.2. Diseño de la Etapa 2

### 2.2.1. Cuadro de reactivos:

- Sustituya cada palabra "reactivo" por el sustrato, reactivo o catalizador correspondiente (3, etc.). Utilice más columnas si lo necesita.
- Complete los datos de los reactivos, disolventes y catalizadores que intervienen en cada etapa, según el cuadro.
- Calcule las cantidades necesarias de cada reactivo o catalizador (masa, nº de moles y volumen, en su caso), según la cantidad obtenida del intermedio 3.
- Indique los equivalentes molares teóricos (según la estequiometría de la reacción) y los equivalentes molares reales utilizados, según se indica en el apartado 4 del guion.
- Calcule la masa de producto que se obtendría para un rendimiento teórico del 100%.

	Reactivo 1	Reactivo 2	Reactivo 3	PRODUCTO:
fórmula molecular				
PM (g/mol)				
P.eb. o P.f. (°C)				
riqueza				
densidad (g/mL)				
moles				
equiv. teóricos				
equiv. reales				
masa (g)				<b>Teórica (100%):</b>
volumen (mL)				

Disolvente (se emplearán 20 + 5 mL):

Desecante empleado (sólo si es necesario):

### 2.2.2. Peligrosidad y precauciones:

Indique el número de las frases H/P de cada uno de los reactivos, disolventes y catalizadores.

Utilice tantas columnas como sea necesario:

	Reactivo 1	Reactivo 2	Reactivo 3
Hazards (H)			
Precautions (P)			

Explicación resumida de las frases H/P recogidas en la tabla:

Frases H:

---

---

---

---

---

---

Frases P:

---

---

---

---

---

---

**2.2.3. Procedimiento experimental para la reacción de obtención de 4 (producto de la Etapa 2):**

Según las condiciones de reacción propuestas, proponga un procedimiento para llevar a cabo la reacción. Incluya los siguientes conceptos:

- Material a utilizar.
- Dibujo del montaje de reacción (en el cuadro).
- Precauciones (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc) necesarias.
- Procedimiento experimental.



#### **2.2.4. Procedimiento experimental para el aislamiento y purificación de 4:**

Según las condiciones de reacción y las características físicas del compuesto **4**, proponga un método adecuado para su **aislamiento**. Incluya las precauciones necesarias (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc.).

Según las características físicas del compuesto **4**, proponga un método adecuado para su **purificación**. Incluya las precauciones necesarias (manejo, equipos de protección, instalaciones, etc.).

### **3. Desarrollo experimental**

#### **3.1. Desarrollo experimental de la Etapa 1**

Siguiendo el orden de las etapas sintéticas, detalle el procedimiento experimental seguido y los datos y observaciones más relevantes (tiempos, cambios observados, incidencias, observaciones, masa de producto puro, cálculos, etc.).

### **3.2. Desarrollo experimental de la Etapa 2**

Siguiendo el orden de las etapas sintéticas, detalle el procedimiento experimental seguido y los datos y observaciones más relevantes (tiempos, cambios observados, incidencias, observaciones, masa de producto puro, cálculos, etc.).

## 4. Resultados y caracterización

### 4.1. Resultados de la Etapa 1

#### 4.1.1. Rendimiento del compuesto 3:

- Pese la cantidad de compuesto 3 puro obtenido, y calcule el rendimiento real de la etapa, según los datos recogidos en el cuadro de reactivos.

#### 4.1.2. Caracterización física del compuesto 3:

- Describa el compuesto obtenido (estado físico, color, forma y tamaño de los cristales, en su caso...).
- Describa las propiedades físicas medidas (P.eb., P.f.,  $R_f$ , etc), y determine su pureza.

#### 4.1.3. Caracterización espectroscópica del compuesto 3:

Se registrarán los espectros de IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del compuesto obtenido. Siguiendo el procedimiento descrito en la Practica 8 (Caracterización estructural de compuestos orgánicos por técnicas espectroscópicas), analice los datos obtenidos de los espectros reales, y, en base a ellos, justifique si se ha obtenido el compuesto deseado, y su grado de pureza en caso afirmativo.

IR:

Señal	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación

$^1\text{H}$  RMN:

Señal	$\delta$ (ppm)	Integral	Multiplicidad	$J$ (Hz)	Fragmento estructural





**Anexo V.** Cronograma.

(los cambios se han marcado en gris)

<b>QOII</b>	<b>Ses.</b>	<b>Modificaciones</b>	<b>Ses.</b>
<b>Práctica 1:</b> Síntesis malónica: síntesis del ácido 5-n-butilbarbitúrico.	2	-	2
<b>Práctica 2:</b> Reacciones de Wittig y Knoevenagel: aplicación a la obtención de polímeros y oligómeros $\pi$ -conjugados con propiedades fotoluminiscentes.	2	-	2
<b>Práctica 3:</b> El acoplamiento de Suzuki. Una aplicación de "green chemistry".	1	-	1
<b>Práctica 4:</b> Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas.	0	Condensación Aldólica. Nueva práctica con nuevo formato. Individualizada. Requiere trabajo previo.	1
<b>Práctica 5:</b> Química y luz: síntesis de fluoresceína. Quimioluminiscencia.	1	Se combinará con el primer día de la práctica 6.	0,5
<b>Práctica 6:</b> reacción de Diels-Alder regioselectiva. Síntesis de $\alpha$ -terpineol.	4	Nuevo formato del guion. Elaboración de ficha. La ficha sustituirá al cuaderno en esta práctica. Requiere trabajo previo.	3,5
<b>Práctica 7:</b> Reacción de Anelación de Robinson	2	NUEVA	2

## **Anexo VI.** Guion del Profesor.

### **PRÁCTICAS DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II (INFORMACIÓN PARA PROFESORES)**

#### **CAMBIOS EN EL CURSO 2021-22:**

- Se ha eliminado la práctica de la enamina.
- En todas las prácticas, el alumno debe rellenar previamente una tabla (Anexo 1) de reactivos y medidas de seguridad, y hay una hoja de caracterización (Anexo 2) para la recogida de los datos espectroscópicos de todos los productos que analicen en el laboratorio.
- Se han introducido dos prácticas nuevas: Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas (Práctica 4) y Reacción de anelación de Robinson (Práctica 7).
- Se ha dado una nueva orientación a la Práctica 6 (Reacción de Diels-Alder regioselectiva. Síntesis de  $\alpha$ -Terpineol), para que los estudiantes diseñen la práctica, realizando un trabajo previo (búsqueda bibliográfica, elucidación estructural y diseño de los experimentos de síntesis, etc.) en lugar de seguir un guion establecido. Todo esto lo harán rellenando una ficha de trabajo, que sustituye al cuaderno.
- La práctica 4 nueva también tiene un formato distinto, con un trabajo previo de elucidación estructural y mecanístico que entregan con una ficha.
- En el cronograma de profesores se han marcado las fechas en las que hay que explicar las prácticas 4 y 6, a modo de recordatorio. Aparte de eso, cada profesor tiene que tener claras las fechas de entrega de las fichas de trabajo, y comunicárselo a los alumnos al inicio del laboratorio

#### **EVALUACIÓN y ENTREGA DE CUADERNOS:**

Es condición imprescindible para superar la asignatura el haber aprobado el laboratorio con una media igual o superior a 5,0.

Una vez finalizadas las prácticas, los estudiantes entregarán el cuaderno de laboratorio y realizarán un examen escrito. El cuaderno debe entregarse al profesor en un plazo de 7 días después de la finalización del turno de prácticas; y el profesor lo devolverá corregido al estudiante en un plazo máximo de 7 días antes de la realización del examen. Finalmente, el alumno lo volverá a entregar al profesor el día del examen para su custodia durante dos cursos académicos, según indica la normativa. La fecha del examen está recogida en la web de la facultad (29 de Noviembre de 2021). Para obtener la calificación final, se tendrá en cuenta por separado la nota del examen (30%) y la del desempeño en el laboratorio (70%), que incluye el trabajo realizado en el mismo, el trabajo previo de cada práctica y el cuaderno presentado. Para hacer la media ponderada, la calificación tanto del examen escrito como la calificación del laboratorio deben alcanzar el valor mínimo de 4,5.

A los estudiantes que tengan suspenso el examen escrito de prácticas y tengan aprobado el resto de la asignatura (laboratorio y teoría) se les ofrecerá la posibilidad de realizar un examen escrito de prácticas complementario en la convocatoria ordinaria.

Los alumnos que hayan aprobado las prácticas de laboratorio en los tres cursos anteriores no estarán obligados a realizarlas de nuevo, según lo acordado por el Consejo de Departamento.

Por dificultades de aforo, los que tengan que repetir las practicas por haberlas aprobado en el curso 2017-18 o anteriores lo harán de forma no presencial, y se distribuirán entre los profesores de laboratorio para hacer el seguimiento del trabajo.

## PRÁCTICA 1: Química de Enolatos I. (2 sesiones)

### Síntesis Malónica: Síntesis de ácido 5-*n*-butilbarbitúrico

#### Primer día: Síntesis de *n*-butilmalonato de dietilo.

Para que salga bien, el etóxido sódico debe estar en buenas condiciones (color ligeramente amarillento). Si el aspecto del mismo no es el adecuado, o se tienen indicios por otros grupos de que la reacción no está transcurriendo como debería salir, solicitud al Técnico de Laboratorio su sustitución.

El análisis por RMN de otros años revela que sale una mezcla de varios compuestos (lo normal es que se vea el producto y los dos reactivos de partida). Puede intentarse hacer una CCF del butilmalonato en hexano, con AcOEt 95/5 como eluyente y revelando con yodo, pero sale muy mal; por lo que esta opción ha sido eliminada del guion.

#### Segundo día: Síntesis de ácido 5-*n*-butilbarbitúrico

Para que salga bien, la urea debe estar bien seca. A algunos alumnos les queda una especie de residuo gomoso y no un sólido cuando esto sucede. Es imprescindible que la urea permanezca en la estufa del laboratorio, previamente encendida, al menos desde la noche anterior.

Recristalización: A modo orientativo, puede calcularse una cantidad de 20 mL de agua por cada gramo de *n*-butilmalonato de dietilo utilizado inicialmente.

Si el etóxido sódico no está en buenas condiciones, la alquilación con 1-bromobutano (p.eb. 102 °C) no va hasta el final, o ni siquiera sucede. Entonces, en la segunda etapa en realidad obtienen ácido barbitúrico sin alquilar (P.f. 245 °C) y este es relativamente soluble en agua y no precipita de la mezcla de reacción. Si la urea no está seca y/o el etóxido sódico no está en buenas condiciones, no tiene lugar la condensación y solo obtienen producto de partida. En caso de que no precipite, se puede hacer una CCF para ver los dos ácidos barbitúricos. Los sustratos de partida no se ven en CCF, pero sí se pueden identificar mediante <sup>1</sup>H RMN.

## PRÁCTICA 2: Química de Enolatos II. (2 sesiones)

### Obtención de Polímeros y Oligómeros $\pi$ -conjugados con propiedades fotoluminiscentes.

**Primer día:** Se sintetiza la sal de Wittig para utilizarla el día siguiente (en parejas o tríos) y se realiza la reacción de Knoevenagel.

1) Se calientan a reflujo los reactivos para sintetizar la **sal de Wittig** utilizando una manta calefactora y calentando intensamente. Aproximadamente media hora antes de terminar el turno se apaga la reacción y así se puede dejar el compuesto ya filtrado y secándose en la estufa. Cuanto más tiempo esté a reflujo, mejor es el rendimiento.

2) Síntesis de **Knoevenagel** de CN-DEB y CN-PPV:

- **Síntesis de CN-DEB:** Sólido de color amarillo muy intenso. El tamaño de partícula es muy pequeño, así que a casi todos se les cuela por los bordes del filtro. Soluciones posibles: ajustar muy bien el filtro, utilizar doble papel, o coger la mezcla con pipeta y dejarla caer justo en el centro del filtro.

Recristalización: En cloroformo. La mezcla no llega a ponerse totalmente transparente al llegar a ebullición salvo que se añadan grandes cantidades de disolvente, por lo que, al llegar a ese punto, si al añadir más disolvente no se observan cambios, se filtra con filtro de pliegues y se deja enfriar.

Pruebas de recristalización con otros disolventes:

Acetona: parcialmente soluble en caliente, menos que en cloroformo.

Hexano: insoluble en caliente.

Etanol: insoluble en caliente.

Diclorometano: más soluble en frío que con cloroformo; se podría utilizar en mezcla con el etanol, pero tiene un punto de ebullición muy bajo.

Caracterización:

Pf: por encima de 237-239°C

El compuesto es poco soluble en  $\text{CDCl}_3$ , por eso se registra sólo el espectro de protón. Generalmente se obtiene sólo el isómero *Z,Z*, pero con el tiempo se isomeriza y pueden verse mezclas.

- **Síntesis de CN-PPV:** es un sólido naranja-rojo insoluble en todos los disolventes habituales y no se recristaliza. Sólo se caracteriza por IR porque no se puede hacer RMN en disolución.

**Segundo día:** Se hace la reacción de Wittig.

- **Síntesis de DEB:** sólido blanco-amarillento (rendimiento bajo). El bruto de reacción contiene mucho óxido de trifenilfosfina; al agitarlo con EtOH el producto se dispersa y puede filtrarse, aunque el tamaño de partícula es muy pequeño y a veces el filtro se obtura.

Recristalización:  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ . Es mejor no filtrarlo en caliente, porque se pierde mucho producto. Hay veces en las que no se observa mucho sólido, sino un polvo fino en suspensión, pero que puede filtrarse.

Pruebas de recristalización con otros disolventes:

Acetona: muy poco soluble en caliente.

Hexano: insoluble en caliente.

Etanol: insoluble en caliente.

Diclorometano: más soluble que en cloroformo; se podría utilizar en mezcla con el etanol, pero tiene un punto de ebullición muy bajo.

Caracterización:

Pf: por encima de 253-255°C

RMN: puede verse sólo el estereoisómero *Z,Z*, o mezclas con *E,Z*. Está descrito que puede provocarse la isomerización a *Z,Z* calentando la muestra en cloroformo con iodo.

**LIMPIEZA DEL MATERIAL: Con papel impregnado en diclorometano y frotando bien, porque la acetona no sirve.** Es muy importante hacerlo, porque si no, los siguientes turnos se encuentran el material coloreado de amarillo o naranja.

### **PRÁCTICA 3: Reacciones de acoplamiento. (1 sesión)**

#### **El acoplamiento de Suzuki. Una aplicación de “Green Chemistry”**

Sale bien. Es necesario que pongan cantidad suficiente de catalizador. La mezcla debe verse gris oscuro. Si no está oscura, añadir otra punta de espátula.

Utilizar dos papeles de filtro juntos para eliminar el Pd/C. Es muy fino. Los residuos de catalizador, incluidos los papeles con los que filtran, deben ir al contenedor de residuos adecuado para evitar incendios.

P.f. teórico: 164-165°C; pueden buscar el dato por Internet a través del móvil.

## PRÁCTICA 4: Química de enolatos IV (1 sesión). **NUEVA**

### Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas.

#### Organización

En esta práctica cada alumno llevará a cabo la reacción de condensación aldólica entre un aldehído y una cetona de estructuras desconocidas. Al inicio del turno de prácticas, el profesor asignará a cada alumno dos reactivos diferentes (un aldehído y una cetona) de los que aparecen en la Tabla 1 (solo se harán las reacciones entre los reactivos cuyo cruce aparece sombreado en la Tabla 1). Para identificar la estructura de estos reactivos, el alumno trabajará con los espectros de FTIR,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN y MS proporcionados en el Anexo 4 del guion de prácticas (sólo imprime los que le tocan).

Una vez identificados los reactivos de partida, el alumno propondrá los posibles productos de reacción teniendo en cuenta el mecanismo de la reacción (aldol, compuesto  $\alpha,\beta$ -insaturado *cis/trans*). El alumno tendrá que entregar este trabajo previo al profesor (Ficha de la Práctica 4) en la fecha que éste determine (al menos un día antes del comienzo de la práctica).

Después de hacer la reacción, y una vez aislado y purificado el producto, el profesor proporcionará al alumno los espectros del producto final de la reacción (por correo electrónico, o ya impresos; la colección de espectros estará en el archivo de Drive), con los cuales deberá rellenar las tablas, elucidar la estructura y comprobar si coincide con el previsto. Finalmente, la búsqueda bibliográfica del producto identificado permitirá comparar los resultados experimentales del alumno con los reportados en la bibliografía, y terminar de rellenar la ficha (si es posible, en el mismo día). Es importante en esta práctica la puesta en común de los resultados, en la que cada alumno pueda discutir su experiencia con sus compañeros.

Varios de los compuestos llevan flúor en la estructura, por lo que hay que tener en cuenta que habrá algunas señales con acoplamientos a  $^1\text{J}$  y  $^2\text{J}$ , tanto en  $^1\text{H}$  RMN como en  $^{13}\text{C}$  RMN. Esto lo ven en la parte de teoría también, y se explica en la Práctica 8. En la colección de espectros a disposición del profesor hay simulaciones de los espectros de protón sin acoplamiento con Flúor, para proporcionárselos si les cuesta mucho.

Los datos de los productos de reacción se recogen en la Tabla 2.

#### Procedimiento experimental:

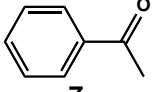
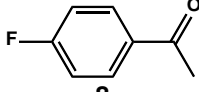
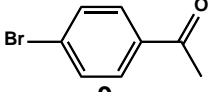
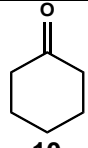
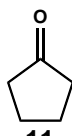
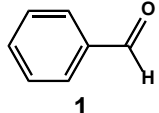
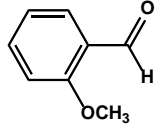
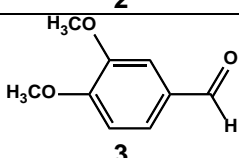
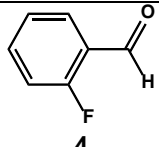
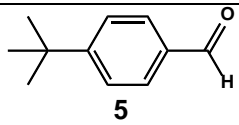
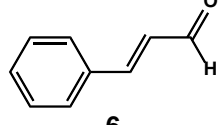
El procedimiento es el mismo para todos los alumnos, empleando 300 mg de cada reactivo.

Sólo en los casos en los que se detenga la agitación por la gran cantidad de sólido formado es necesario añadir 2-4 mL de EtOH.

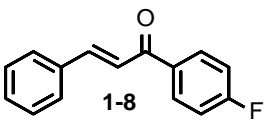
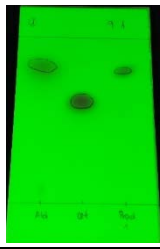
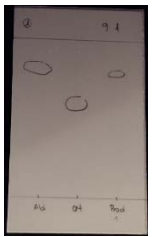
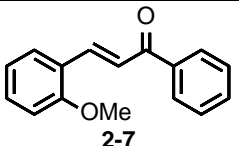
Los productos de condensación aldólica cruzada con ciclopentanona (**10**) o ciclohexanona (**9**) tienen un aspecto gomoso. Tras filtrarlos y lavarlos como se indica en el procedimiento general, se transforman en sólidos que pueden recristalizarse sin problema.

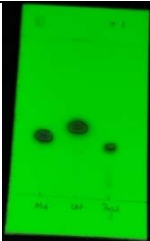

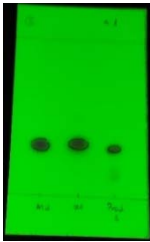





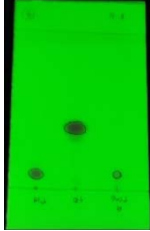

Para la CCF, se podrá emplear molibdato de cerio como revelador.

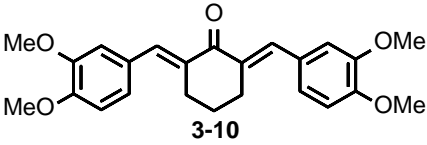
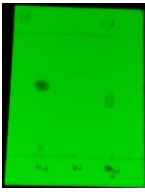
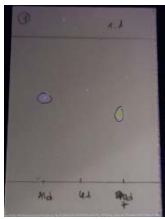
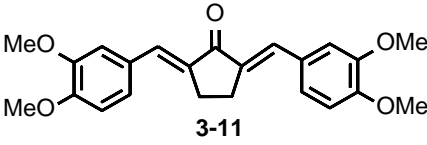
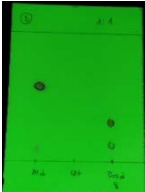
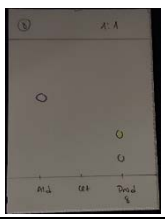
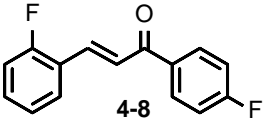
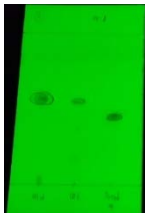

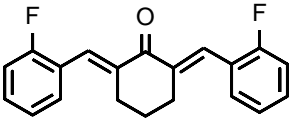
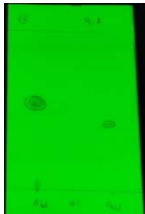

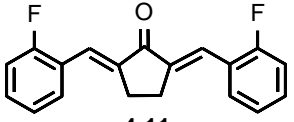
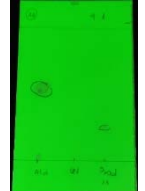

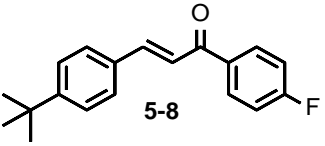
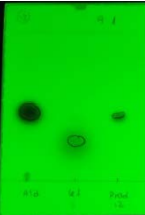
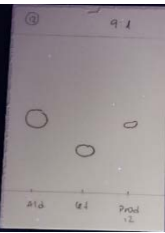
**Tabla 1.** Combinaciones de aldehídos y cetonas posibles. Los puntos de fusión se han localizado buscando en Scifinder

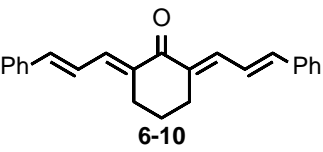
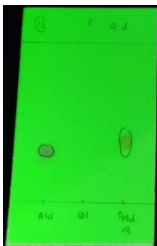

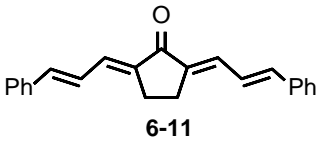

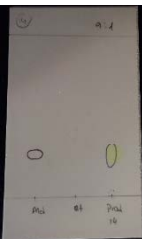
Aldehído/Cetona	 7	 8	 9	 10	 11
 1		1-8			
 2	2-7	2-8	2-9		
 3		3-8	3-9	3-10	3-11
 4		4-8		4-10	4-11
 5		5-8			
 6				6-10	6-11

**Tabla 2.** Datos de los productos de reacción.

Producto	P.f. (°C)	Recristalización	TLC $\lambda = 254 \text{ nm}$	TLC $\lambda = 365 \text{ nm}$
 1-8	77-79	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	
 2-7	59-60	EtOH	Hex:AcOEt 9:1	

				
<chem>COc1ccccc1/C=C/C(=O)c2ccc(F)cc2</chem> <b>2-8</b>	55-57	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	
<chem>COc1ccccc1/C=C/C(=O)c2ccc(Br)cc2</chem> <b>2-9</b>	56-58	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	
<chem>COc1ccc(C=C/C(=O)c2ccc(F)cc2)cc1OC</chem> <b>3-8</b>	81-82	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	
<chem>COc1ccc(C=C/C(=O)c2ccc(Br)cc2)cc1OC</chem> <b>3-9</b>	119-120	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	

 <p>3-10</p>	146-149	EtOH/AcOEt	Hex:AcOEt 1:1 	
 <p>3-11</p>	191-193	EtOH/AcOEt	Hex:AcOEt 1:1 	
 <p>4-8</p>	77-78	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	
 <p>4-10</p>	100-102	EtOH ó AcOEt	Hex:AcOEt 9:1 	
 <p>4-11</p>	210	EtOH ó AcOEt	Hex:AcOEt 9:1 	
 <p>5-8</p>	93-94	EtOH	Hex:AcOEt 9:1 	

 <p style="text-align: center;"><b>6-10</b></p>	<p style="text-align: center;">180- 181</p>	<p style="text-align: center;">MeOH</p>	<p style="text-align: center;">Hex:AcOEt 9:1</p> 	
 <p style="text-align: center;"><b>6-11</b></p>	<p style="text-align: center;">222- 224</p>	<p style="text-align: center;">MeOH</p>	<p style="text-align: center;">Hex:AcOEt 9:1</p> 	

## PRÁCTICA 5: Luminiscencia de Compuestos Orgánicos. (0.5 Sesiones)

### Luminiscencia de compuestos orgánicos.

Esta práctica se hace el primer día de la práctica 6, que terminan rápido.

**Fluorescencia:** Pueden hacerla por parejas.

**Quimioluminiscencia:** Hay que buscar un lugar oscuro para poder apreciar bien la quimioluminiscencia. Se puede hacer en tubos de ensayo. Cada estudiante (o pareja) hace un colorante: prepara la disolución, excepto el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que debe añadirse una vez están todos los alumnos en el lugar donde va a verse la quimioluminiscencia, porque es muy rápida y, si no, no les da tiempo a observarla.

## PRÁCTICA 6: Química de Productos Naturales. (3.5 Sesiones) **NUEVO ENFOQUE**

### Reacción de Diels-Alder regioselectiva. Síntesis de $\alpha$ -Terpineol

#### Introducción

En esta práctica, los alumnos no disponen de un guion con los procedimientos detallados, sino que ellos han de diseñar la síntesis a partir de un esquema retrosintético.

Al inicio del laboratorio, hay que acordar los plazos de entrega de las dos partes de la ficha (propuesta de plan de síntesis y propuesta de procedimiento), para que dé tiempo a corregirlo antes de la práctica. Además, dicho trabajo previo será evaluado. Si algún alumno no ha hecho este trabajo previo, el profesor le proporcionará las instrucciones para realizar la práctica, pero lo tendrá en cuenta en la calificación.

En esta práctica, hay que tener en cuenta que diferentes estudiantes pueden haber propuesto diferentes maneras para realizar la síntesis, y que puede haber más de una forma correcta. En el caso de que la opción propuesta por el estudiante sea correcta y viable con los medios del laboratorio, se le pueden explicar alternativas, pero se debería dejar que, con la información pertinente, sea él quien decida razonadamente qué procedimiento seguir. Así, distintos alumnos podrían hacer pequeñas variaciones en el procedimiento. En el anexo de este documento se puede encontrar el guion original de esta práctica, donde se encuentra detallado el procedimiento.

#### Primer día: Reacción de Diels-Alder.

El primer día sólo se pone la reacción y así les queda tiempo para hacer la práctica 5.

En general la reacción sale bien, pero hay que comprobar el estado del tricloruro de aluminio.

La adición de los reactivos puede realizarse con jeringuilla a través del septum (sin disolvente), o con embudo de adición. Se debe usar tubo de cloruro cálcico. No es necesario utilizar un globo con argón en esta etapa (ver tercer día).

La reacción se puede hacer con distintos catalizadores. Se usará  $AlCl_3$  por disponibilidad en el laboratorio. La ausencia de catalizador lleva a una menor regioselectividad (70:30 vs. 95:5), por lo tanto, no es una opción válida.

Es necesario que el profesor se informe, con ayuda del coordinador, de las necesidades de espacio y material del grupo que viene a continuación. Si se necesita dejar libres los refrigerantes para el otro grupo, la reacción puede dejarse toda la noche agitando sin refrigerante, conectada al tubo de cloruro cálcico. También se pueden dejar dos reacciones agitando en la misma placa.

#### Segundo día: Hidrólisis, aislamiento y purificación del éster.

La purificación se hace por destilación. Los estudiantes pueden proponer una cromatografía en columna, que sería también válida, pero hay que explicarles que no hay tiempo para realizarla.

Hay que tener precaución, porque en algunos destiladores el compuesto tiende a irse hacia la trampa de vacío y no cae en los matraces de recogida. En esos casos, es conveniente introducir éstos en hielo. Conviene usar lana de vidrio porque el compuesto forma espuma.

### **Tercer día:** Síntesis del terpineol.

Hay que tener cuidado con el manómetro de la bala de argón porque se atasca con facilidad (no deben manejarlo los alumnos). El trasvase de argón se hace con globos (si hay pocos alumnos pueden utilizarse las líneas de argón de las vitrinas situadas en la parte cerrada, pero puede no funcionar bien si se abren todas las salidas de argón a la vez, ya que no son independientes).

Hay que asegurarse de que los refrigerantes estén secos.

Se puede secar el magnesio un poco con la pistola de aire caliente una vez está metido en el matraz. Las pistolas están en la sala de reactivos y material de respuesto. Para ello, deben tener puesto el globo; no pueden calentar en el sistema cerrado. Si el magnesio se ha secado en la estufa, no debería ser necesario calentarlo con la pistola.

Para iniciar la formación del magnesiano, se añaden primero unas gotas de yoduro de metilo y se espera hasta ver el color característico de "ala de mosca". Si no cambia, se pueden añadir unas gotas más. Cuando esto sucede, ya se puede añadir el resto de yoduro de metilo, gota a gota. Si no empieza a reaccionar, se puede añadir una escama de yodo. El yoduro de metilo es muy volátil, es importante que las juntas esmeriladas encajen a la perfección, y que no haya fugas.

Igual que en el primer día, la adición de los reactivos puede hacerse, bien con jeringuilla a través del septum, o bien utilizando un embudo de adición. En el primer caso, no hace falta preparar una disolución de yoduro de metilo; se puede adicionar neto con cuidado. La disolución de éster la pueden preparar directamente en el vial donde lo pesan.

Este día también se hacen las pruebas de CCF (revelado en  $\text{SiO}_2$  / yodo; para elegir el eluyente se puede empezar con hexano/éter 1:1 y optimizar hasta 9:1), y se preparan las columnas de cromatografía para utilizarlas al día siguiente (se dejan colocadas de dos en dos en soportes en un rincón del laboratorio que no vaya a utilizar el otro turno, de mañana o de tarde).

Si se necesita dejar libres los refrigerantes para otro grupo, la reacción puede dejarse toda la noche agitando sin refrigerante, cerrando el matraz con dos septums y conectando una boca al globo. También se pueden dejar dos reacciones agitando en la misma placa.

### **Cuarto día:** Hidrólisis, aislamiento y purificación del terpineol.

Cromatografía en columna. La columna sale muy bien porque prácticamente solo tienen el producto. Se revela con yodo.

Aunque se podría purificar por destilación, tienen que hacerlo por cromatografía, porque es la única columna que hacen en las prácticas.

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (CURSOS ANTERIORES)**

### **1. Síntesis de 4-metilciclohex-3-enilcarboxilato de metilo (Nota 2)**

En un matraz de dos bocas de 50 mL provisto de septum, refrigerante y tubo de cloruro cálcico se introducen 3.8 mmoles de tricloruro de aluminio (Nota 3) y 20 mL de diclorometano anhidro. A continuación se adicionan lentamente, con una jeringa, 30 mmol de acrilato de metilo. Tras aproximadamente 5 minutos de agitación, se adicionan con una jeringa gota a gota (aproximadamente en un intervalo de 5 minutos) 34 mmol de isopreno. La mezcla se deja agitando toda la noche. Al día siguiente se vierte sobre una disolución de ácido clorhídrico 2 M (aproximadamente 30 mL), la disolución lechosa se decanta y la fase acuosa se extrae con diclorometano.

Los extractos orgánicos se lavan con agua y se secan sobre sulfato magnésico. El desecante se elimina por filtración y el disolvente a presión reducida. El residuo es un líquido ligeramente amarillo que se purifica por destilación a presión reducida obteniéndose un líquido incoloro de olor persistente. (P. Eb. 80-82°C, 17 mm Hg). (Nota 4)

Caracterización física: Medir el punto de ebullición a la presión reducida de trabajo.

Caracterización espectroscópica: Analizar el compuesto puro mediante espectroscopía de IR (CHCl<sub>3</sub>) y RMN (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y DEPT en disolución de CDCl<sub>3</sub>) para determinar si se ha obtenido el producto de cicloadición esperado y en caso afirmativo, el grado de pureza.

## **2.Síntesis de 2-(4-metilciclohex-3-en-1-il)-propan-2-ol ( $\alpha$ -Terpineol)**

*Las cantidades de este paso son orientativas; deben recalcularse en función del peso del éster obtenido en el paso anterior*

En un matraz de dos bocas de 50 mL provisto de refrigerante de bolas, embudo de adición y entrada y salida de gases, se introducen 25 mmoles de magnesio (Nota 5) y 15 mL de éter etílico anhidro bajo atmósfera de argón. A continuación desde el embudo de adición (Nota 6) se añaden unas gotas de yoduro de metilo y la mezcla se agita vigorosamente hasta que se observa el inicio de la formación del magnesiano (la disolución refluye y el magnesio comienza a disolverse). Tras varios minutos de agitación se continúa la adición *gota a gota* del resto de la disolución de yoduro de metilo (25 mmoles) en éter etílico anhidro (8 mL) de tal forma que se mantenga el reflujo constante. Una vez finalizada la adición, la mezcla se refluye 30 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación se adiciona, gota a gota, el éster (0,01 moles) disuelto en 5 mL de éter etílico anhidro desde el embudo de adición (la mezcla refluye vigorosamente durante la adición) y posteriormente se refluye durante 1 h, tras lo cual se deja agitando a temperatura ambiente hasta el día siguiente (manteniendo la atmósfera de argón con un globo). La mezcla de reacción se enfría a 0°C (baño de hielo) y se adiciona muy despacio (gota a gota) una disolución acuosa saturada de cloruro amónico hasta completar la hidrólisis. Se extrae con éter etílico y los extractos etéreos se lavan con agua y se secan sobre sulfato magnésico. Tras eliminar el disolvente a presión reducida, se obtiene un aceite amarillo que se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice a presión media. Encontrar condiciones óptimas (a título orientativo, empezar con hexano/éter 1:1 y optimizar). Las placas se revelan con I<sub>2</sub>.

Caracterización física: Medir el R<sub>f</sub> del terpineol en las condiciones de CCF optimizadas.

Caracterización espectroscópica:

- Analizar el producto puro mediante espectroscopía de IR (CHCl<sub>3</sub>) y RMN (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y DEPT en disolución de CDCl<sub>3</sub>) para determinar si se ha obtenido el  $\alpha$ , y en caso afirmativo, el grado de pureza.

*Notas:*

1. Es necesario tener en cantidad suficiente éter etílico y diclorometano anhidros
2. El material utilizado para llevar a cabo la reacción debe estar rigurosamente seco. Todos los productos deben manipularse en vitrina y las jeringas, guantes y material utilizado deben dejarse en una caja en la vitrina, para que se evaporen los restos de producto (las agujas deben dejarse con su funda puesta en el contenedor específico, sólo de agujas). La vitrina debe quedarse funcionando toda la noche. Los residuos de lavado deben ser recogidos en una botella debidamente etiquetada, con la indicación de producto maloliente, y depositada en la vitrina del almacén.
3. La manipulación del Tricloruro de Aluminio debe realizarse con guantes, evitando lo más posible su exposición al aire (el tricloruro de aluminio causa quemaduras y es

irritante a los ojos, la piel y el sistema respiratorio, ya que en presencia de humedad descompone desprendiendo cloruro de hidrógeno).

4. Debido a la formación de espumas durante la destilación, es conveniente utilizar lana de vidrio abundante en lugar de astilla (material general), y controlar que no haya excesivo vacío. El residuo polimérico que queda en el matraz de destilación se disuelve por tratamiento con diclorometano, seguido de tratamiento con solución concentrada de NaOH si es necesario.
5. La formación del magnesiano es mejor si el Mg una vez introducido en el matraz y con corriente de Ar, se calienta suavemente con la pistola. A continuación se deja enfriar y se adiciona el éter anhidro.
- 6 El yoduro de metilo puede adicionarse directamente gota a gota con una jeringuilla pinchando a través del septum, sin disolverlo en éter etílico.

L. F. Tietze and T.H. Eiches, "Reactions and Syntheses in the Organic Chemistry Laboratory", 1989, University Science Book.

## PRÁCTICA 7: Química de Enolatos III. (2 sesiones) **NUEVA**

### Reacción de Anelación de Robinson.

En esta práctica cada alumno llevará a cabo la reacción de anelación de Robinson entre la (*E*)-chalcona y acetilacetato de etilo empleando distintas condiciones de reacción. En función ello se podrán aislar los productos intermedios de reacción (aducto Michael **1**, aldol **2**) o el producto final de anelación (enona **3**).

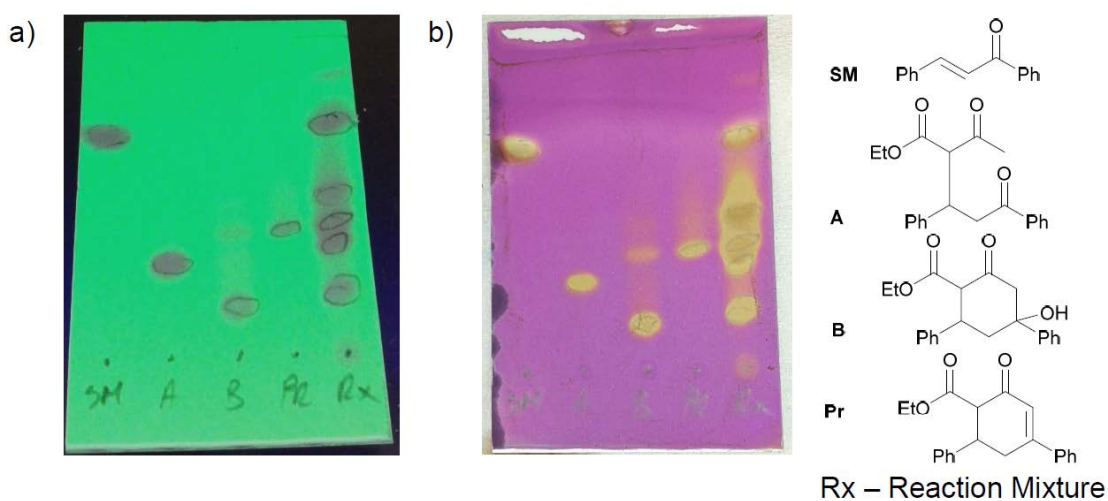
Hay que explicar el mecanismo de la anelación de Robinson porque no lo han visto en teoría, y hacerles ver que los tres compuestos están relacionados mediante un proceso en tándem. Se puede hacerles ver que se generan centros quirales al ciclar, pero en la parte de teoría no se aborda la estereoquímica del proceso

Se organiza a los alumnos por parejas, de forma que uno de ellos realice el experimento 1 y el otro el experimento 2. Y los dos el experimento 3 de forma independiente. Pero es importante que sepan que trabajan por parejas, y que tienen que enterarse de lo que está haciendo el compañero como si lo estuvieran haciendo ellos mismos.

**Primer día:** Set-up de los Experimentos 1 y 2. Experimento 3 completo.

Al empezar la práctica, cada alumno monta el experimento 3, que dura 1 h. Durante esa hora, ponen las reacciones de los Experimentos 1 y 2 y las dejan agitando toda la noche. Esto último lo hacen por parejas: un miembro de la pareja hace el Experimento 1 y el otro, el Experimento 2. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. Se pueden dejar las dos reacciones agitando en una misma placa.

Se realiza una CCF del experimento 3 transcurridas ½ h y 1 h de reacción para que puedan compararse. A modo de ejemplo, se muestra la TLC recogida en la bibliografía (Figura 1).



**Figura 1.** CCF empleando como mezcla eluyente Hex:AcOEt 85/15) (placa eluida dos veces). a) Bajo la lámpara UV; b) revelada con KMnO<sub>4</sub>. **SM:** (*E*)-chalcona; **A:** **1**; **B:** **2**; **Pr:** **3**.

**Segundo día:** Aislamiento y purificación de los Experimentos 1 y 2. Conclusiones finales.

Hacen el aislamiento y la purificación de los Experimentos 1 y 2. Y completan lo que quede del día anterior (recristalizaciones, puntos de fusión, etc).

Se ponen en común los resultados.

En los experimentos 1 y 2, hay que asegurarse de quitar el vacío al realizar el lavado con agua fría de modo que este lavado elimine la base en la mayor extensión posible. Esto minimiza la evolución de los productos en el proceso de recristalización.

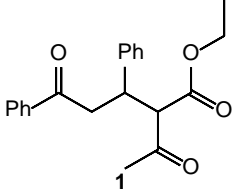
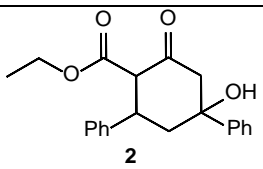
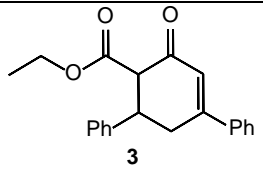
Es mucho mejor utilizar matraces de 100 mL con la agitación bien ajustada. Es aconsejable también dejar de un día para otro los matraces con un séptum en lugar de un tapón de plástico para evitar que se suelden. No es necesario un globo de gas inerte, aunque sí una aguja pinchada para evitar sobrepresiones. Las agujas que se utilicen para añadir el acetilacetato de etilo pueden dejarse pinchadas durante la noche si se les explica que al final de la adición metan una jeringa de aire para limpiar esa aguja.

Tener cuidado en las recristalizaciones y no utilizar demasiado etanol, ni calentar mucho tiempo. Los productos son parcialmente solubles en etanol caliente y si no se tiene cuidado de recristalizar con la mínima cantidad, los rendimientos bajarán mucho. Además de este problema, se pueden producir isomerizaciones si se calienta demasiado o si se secan los productos en la estufa durante mucho tiempo o a altas temperaturas.

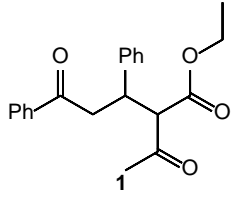
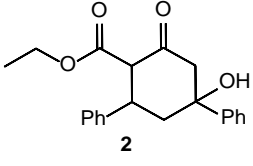
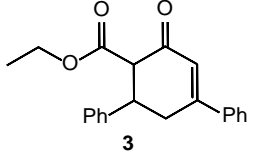
Los espectros disponibles son los recogidos en la bibliografía, y los de  $^1\text{H}$  RMN son complicados, por lo que se aconseja llevar a cabo una determinación estructural conjunta en la que participe el profesor.

La Tabla 3 recoge los datos de los productos (obtenidos de la bibliografía). La Tabla 4, es un ejemplo de tabla para discutir los espectros IR con los alumnos.

**Tabla 3.** Puntos de fusión, rendimientos típicos y aspecto de los productos **1, 2 y 3**.

Producto	P.f. (°C) P.f. alumnos (°C)	Rdto. Típico estudiantes (%)	Aspecto
	120-121 115-116	50-70	Polvo blanco microcristalino
	162-164 166-169	60-80	Polvo blanco microcristalino
	110-111 111-112	40-60	Polvo blanco microcristalino

**Tabla 4.** Ejemplo de tabla de IR que puede discutirse con los alumnos.

Producto	Ester	Cetona	Fenil cetona	Otros
 <p>1</p>	1744	1711	1685	-
 <p>2</p>	1748	1709	-	3392
 <p>3</p>	1734	1658	-	1607

## **PRÁCTICA 8: Caracterización de Compuestos Orgánicos por Técnicas Espectroscópicas (Contenido transversal a desarrollar en todas las sesiones)**

Se explicarán los conceptos básicos de la caracterización espectroscópica en el ámbito del laboratorio utilizando los tiempos muertos. Todo lo relativo a espectroscopía lo han visto (o lo están viendo) en las clases de teoría en el momento de realizar las prácticas, aparte de que ya tienen la base del seminario de espectroscopía de Química Orgánica I.

Se pueden realizar espectros de  $^1\text{H}$  RMN e IR de las muestras de los alumnos (es suficiente una muestra por grupo). En  $^1\text{H}$  RMN, se prepara la muestra del mismo modo que se hace en investigación, el usuario es Laboratorio QOII y es el profesor quien se encarga de bajar al CAI y hacer la solicitud. Los espectros de IR los hace el técnico de laboratorio (se prepara la muestra en un vial y se le comunica al técnico). Los alumnos recibirán los espectros en papel, por correo o por el CV, y los deberán incorporar, debidamente analizados, en el cuaderno.

En principio, existe la posibilidad de hablar con los técnicos de RMN para que les muestren el CAI en algún tiempo muerto de las prácticas, pero esto dependerá de la normativa Covid y la disponibilidad de los técnicos.

**Anexo VII.** Encuestas realizadas a los estudiantes.

**EVALUACIÓN DE LAS PRÁCTICAS DE: LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II**

3<sup>er</sup> Curso (Grado en Química) y 4<sup>o</sup> Curso (Doble Grado en Química y Bioquímica)

**NOTA:** Las **respuestas** deben darse sobre una escala (del **1** al **5**), entendiendo que si en alguna respuesta quiere ser categórico (**sí** o **no**), debe hacerlo con la valoración **5** ó **1**, respectivamente.

PREGUNTA	RESPUESTA					
	1	2	3	4	5	NS/NC
1. ¿Es el programa adecuado a sus conocimientos prácticos previos?						
2. ¿Es el programa adecuado al temario de la asignatura?						
3. La realización de las prácticas, ¿le ha permitido consolidar sus competencias en QOrg?						
4. La realización de las prácticas, ¿le ha permitido adquirir competencias nuevas?						
5. El examen escrito, ¿es adecuado a los contenidos trabajados en el laboratorio?						
6. Valore las siguientes afirmaciones en relación con el desarrollo del programa de prácticas						
6.1. Las prácticas me ayudan a relacionar y consolidar los contenidos teóricos de la asignatura						
6.2. He reforzado mis conocimientos y competencias sobre espectroscopía y elucidación estructural aprendidos en QOI y QOII						
6.3. Me parece interesante realizar una práctica individual diferente a la de mis compañeros						
6.4. No me parece formativo realizar una búsqueda bibliográfica previa para localizar la información de los compuestos a sintetizar						
6.5. Me parece interesante realizar un trabajo previo (medidas de seguridad, elucidación estructural, etc) a la realización de las prácticas						
6.6 No considero formativo tener que diseñar previamente el procedimiento experimental y trabajar sin un guión						
6.7 Por su carácter formativo, me gustaría que varias prácticas tuviesen una planificación similar a la desarrollada en la Práctica 4						
6.8. Por su carácter formativo, me gustaría que varias prácticas tuviesen una planificación similar a la desarrollada en la Práctica 6						
7. Valore los siguientes aspectos organizativos en relación con el desarrollo del programa de prácticas:						
7.1. El tiempo de duración de cada práctica es suficiente						
7.2. El tiempo de duración total del turno es suficiente.						
7.3. El equipamiento e infraestructuras son adecuados						
7.4. La seguridad es adecuada						
7.5 La información proporcionada (campus virtual, guión, anexos, etc) es suficiente						
8. Valore la atención personal de su Profesor en el desarrollo de las prácticas						
9. Valore la atención del Técnico de Laboratorio						
10. Valore las siguientes prácticas (1: poco interesante y/o útil, 5 muy interesante y/o útil)						
P1: Síntesis malónica: Síntesis del ácido 5-n-butilbarbitúrico						
P2: Obtención de polímeros y oligómeros $\pi$ -conjugados con propiedades fotoluminiscentes						
P3: El acoplamiento de Suzuki. Una aplicación de "Green Chemistry"						

P4: Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas									
P 5: Fluorescencia y quimioluminiscencia									
P6: Planificación y desarrollo de una síntesis orgánica: Obtención de $\alpha$ -terpineol									
P7: Reacción de anelación de Robinson.									
10. Después de realizar este turno de laboratorio, ¿se ha incrementado su interés por la Química Orgánica									
11. Valore globalmente su satisfacción con el laboratorio (1: poco satisfactorio y/o útil, 5 muy satisfactorio y/o útil)									

**NOTA FINAL:** En los renglones siguientes introduzca alguna matización a sus respuestas anteriores: realice cualquier otra valoración sobre alguna cuestión no planteada y que le parezca muy importante, y si introduciría algún cambio:

.....

.....

.....

.....

.....**RECUERDE: ¡No firme** esta encuesta!

**Anexo VIII.** Encuestas realizadas a los profesores.

**EVALUACIÓN DE LAS PRÁCTICAS DE: LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II**

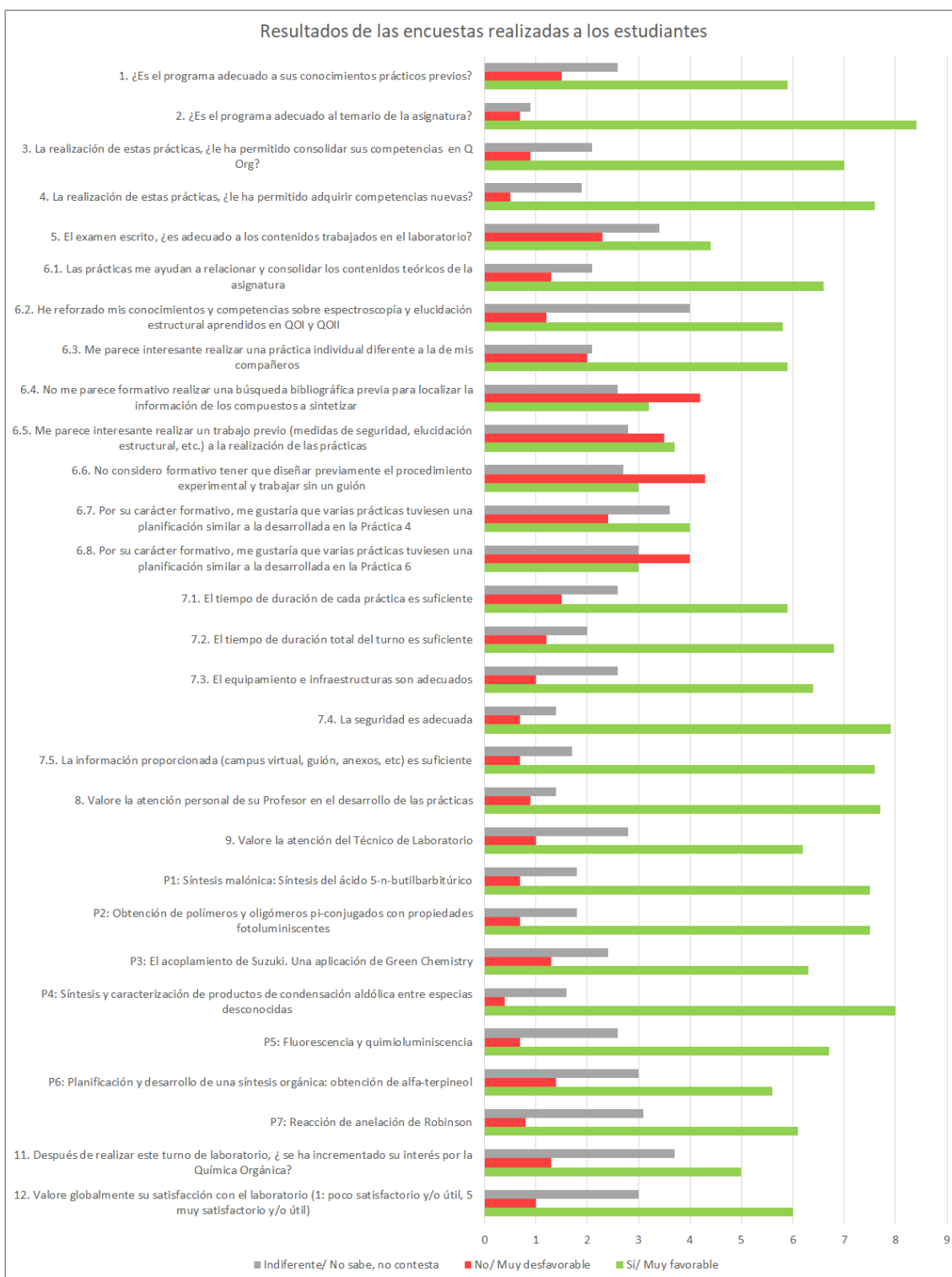
3<sup>er</sup> Curso (Grado en Química) y 4<sup>o</sup> Curso (Doble Grado en Química y Bioquímica)

**NOTA:** Las **respuestas** deben darse sobre una escala (del **1** al **5**), entendiendo que si en alguna respuesta quiere ser radical (**si** o **no**), debe hacerlo con la valoración **5** o **1**, respectivamente.

PREGUNTA	RESPUESTA					
	1	2	3	4	5	NS/NC
1. ¿Es el programa adecuado a los conocimientos prácticos previos de los alumnos?						
2. ¿Es el programa adecuado al temario de la asignatura? Tema 1: Caracterización estructural de Compuestos Orgánicos Tema 2: Química de enoles y enolatos Tema 3: Aminoácidos, hidratos de carbono y heterociclos Tema 4: Síntesis Orgánica y Análisis retrosintético						
3. La realización de las prácticas, ¿permite consolidar las competencias en QOrg de los alumnos?						
4. La realización de las prácticas, ¿permite a los alumnos adquirir competencias nuevas?						
5. El examen escrito, ¿es adecuado a los contenidos trabajados en el laboratorio?						
6. Valore las siguientes afirmaciones en relación con el desarrollo del programa de prácticas						
6.1. Las prácticas ayudan a relacionar y consolidar los contenidos teóricos de la asignatura						
6.2. Se refuerzan los conocimientos y competencias sobre espectroscopía y elucidación estructural aprendidos en QOI y QOII						
6.3. Me parece interesante que los alumnos realicen una práctica individual diferente a la de sus compañeros						
6.4. No me parece formativo realizar una búsqueda bibliográfica previa para localizar la información de los compuestos a sintetizar						
6.5. Me parece interesante realizar un trabajo previo (medidas de seguridad, elucidación estructural, etc) a la realización de las prácticas						
6.6 No considero formativo tener que diseñar previamente el procedimiento experimental y trabajar sin un guión						
6.7 Por su carácter formativo, me gustaría que varias prácticas tuviesen una planificación similar a la desarrollada en la Práctica 4						
6.8. Por su carácter formativo, me gustaría que varias prácticas tuviesen una planificación similar a la desarrollada en la Práctica 6						
7. Valore los siguientes aspectos organizativos en relación con el desarrollo del programa de prácticas:						
7.1. El tiempo de duración de cada práctica es suficiente						
7.2. El tiempo de duración total del turno es suficiente.						
7.3. El equipamiento e infraestructuras son adecuados						
7.4. La seguridad es adecuada						

7.5 La información proporcionada a los alumnos (campus virtual, guión, anexos, etc) es suficiente									
8. Valore la implicación e interés medio de los alumnos (cada grupo por separado) en el desarrollo de las prácticas (1: poco interesados y/o implicados, 5 muy interesados y/o implicados) Primer grupo:									
9. <u>Sólo para los que tienen dos grupos</u> : valorar la pregunta 8 del segundo grupo en este apartado									
10. Valore las siguientes prácticas (1: poco interesante y/o útil, 5 muy interesante y/o útil)									
P1: Síntesis malónica: Síntesis del ácido 5-n-butilbarbitúrico									
P2: Obtención de polímeros y oligómeros $\pi$ -conjugados con propiedades fotoluminiscentes									
P3: El acoplamiento de Suzuki. Una aplicación de "Green Chemistry"									
P4: Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas									
P 5: Fluorescencia y quimioluminiscencia									
P6: Planificación y desarrollo de una síntesis orgánica: Obtención de $\alpha$ -terpineol									
P7: Reacción de anelación de Robinson.									
11. Valore globalmente su satisfacción con el laboratorio (1: poco satisfactorio y/o útil, 5 muy satisfactorio y/o útil)									
12. Inserte comentarios, si lo desea, sobre cada práctica en particular, o sobre todo el laboratorio en general									
P1: Síntesis malónica: Síntesis del ácido 5-n-butilbarbitúrico									
P2: Obtención de polímeros y oligómeros $\pi$ -conjugados con propiedades fotoluminiscentes									
P3: El acoplamiento de Suzuki. Una aplicación de "Green Chemistry"									
P4: Síntesis y caracterización de productos de condensación aldólica entre especies desconocidas									
P 5: Fluorescencia y quimioluminiscencia									
P6: Planificación y desarrollo de una síntesis orgánica: Obtención de $\alpha$ -terpineol									
P7: Reacción de anelación de Robinson.									
Comentarios generales									

## Anexo IX. Resultados de las encuestas de los estudiantes.



## Anexo X. Resultados de las encuestas de los profesores.

