

# Modificaciones en la metodología de trabajo en el laboratorio de química orgánica

César Micheli, Silvia Poloni, Patricia Perillo, Viviana Wright,  
Alberto Capra, Verónica Trimarco<sup>1</sup>

## Abstract

It is proposed a new structure of the operative methodology in practical jobs of Organic Chemistry, arranging them about their thematic axis, which will permit the student to elaborate and apply ways of interconnected synthesis, avoiding the application of routinely techniques.

## Resumen

Presentamos las modificaciones llevadas a cabo en la metodología de trabajo en el laboratorio de Química Orgánica II, abandonando el enfoque conductista de la enseñanza y promoviendo la transición desde la heterorregulación hasta la regulación.

Se intenta evitar que las prácticas de laboratorio se reduzcan a la aplicación por parte de los alumnos de una receta preestablecida, aumentando la motivación de los mismos al desempeñarse en forma más autónoma.

Para esto organizamos prácticas en bloque, según los ejes temáticos: nitraciones, diazotaciones y diazocopulaciones, sustituciones nucleofílicas y acetilaciones y enolatos, en lugar de síntesis predeterminadas como las que estaban realizando.

En cada bloque los alumnos resolverán las situaciones problemáticas diversas pertinentes. Para ello, deberán plantear el problema dentro de su marco teórico referencial, formular hipótesis y discutir situaciones límite que puedan darse, proponer su propio diseño experimental teniendo en cuenta: su viabilidad, las posibles alternativas, las formas de medir y controlar las variables inherentes a las reacciones en estudio (temperatura, concentración, etcétera), la selección de material e instrumental más adecuado, el seguimiento de los procesos de transformación y la planificación de los pasos sucesivos, teniendo en cuenta las precauciones que se deben tomar.

Una vez obtenido el producto, lo identificarán, controlarán su pureza y el rendimiento de la reacción, y realizarán *a posteriori* un análisis crítico de los resultados e intercambiarán información sobre los distintos caminos de síntesis elegidos y empleados; además, pondrán en evidencia las relaciones entre los distintos bloques a través de las sustancias que, como reactivos o productos, resultan comunes a los mismos.

Los docentes desarrollarán una actividad tutorial adecuada a los fines perseguidos.

Cabe destacar que como consecuencia inmediata de estas modificaciones surge la necesidad de implementar instrumentos de evaluación acordes con la nueva metodología.

## Introducción

Conscientes de que el conocimiento profundo y consiguiente dominio de la temática a enseñar es, para el docente, condición absolutamente necesaria pero no suficiente para una eficaz interacción con el alumnado en el proceso de la enseñanza-aprendizaje, y considerando además que “un aprendizaje significativo de las ciencias constituye una actividad racional semejante a la actividad científica” (Pérez Gil, D., 1986; citado en Liendro Elizabeth: *Curriculum presente; ciencia ausente*, tomo II, capítulo 1, p. 19) y que los trabajos prácticos han pasado a ocupar un lugar preferencial en la enseñanza de la química, tanto por su poder motivador temático como por la facilidad con que familiarizan a los alumnos con la praxis científica, decidimos implementar una serie de modificaciones en la metodología de trabajo en el Laboratorio de Química Orgánica II.

Abandonamos el enfoque de la enseñanza conductista evitando que las prácticas de laboratorio se reduzcan a la aplicación, por parte de los alumnos, de una receta preestablecida; por ello adoptamos el modelo de enseñanza que concibe el aprendizaje como una construcción de conocimientos con las características de una investigación científica.

En general existe una falta de compromiso ante el desarrollo de las tareas designadas por parte del alumnado, con la consecuente disminución de su rendimiento académico. Por tal motivo se resolvió no adjudicar este hecho a factores externos, tales como “...Los alumnos viene mal preparados del Nivel Medio”, “...Dedican poco tiempo al estudio”, etcétera, sino implantar estrategias tendientes a aumentar la motivación de los educandos al desempeñarse de manera más autónoma y a favorecer la transición desde la hetero hasta la autorregulación.

Tratamos de evitar los procedimientos metonímicos: “No es suficiente proporcionar al estudiante algunas reglas del método científico, considerando según la herencia positivista,

<sup>1</sup> Cátedra de Química Orgánica II. Carreras: Licenciatura en Ciencias Químicas y Bioquímica

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas Naturales  
Universidad de Morón, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

E-mail: cmicheli@unimoron.edu.ar

Teléfono: 4483-1023 int. 148/181, Fax: 4627-8551

Recibido: 4 de junio de 1999; Aceptado: 25 de mayo de 2000.

para promover en él la reflexión, el pensamiento crítico". "El desarrollo del pensamiento crítico implica procesos complejos que superan ampliamente el momento de la información: el discurso científico puede promover la imitación del lenguaje, puede estimular el requerimiento de más información y ocasionar reflexiones profundas" (Frigerio, C., Braslovsky, B. y col.; 1991, citado en Liendro, E., *op. cit.*, p. 62); sin embargo, en la enseñanza se descuidan los distintos aspectos de la producción del conocimiento científico.

Consideramos que la presente propuesta metodológica no sólo favorece la construcción de conocimientos con las características de una investigación científica, aumentando el compromiso y la participación de los estudiantes y no considerándolos como meros receptáculos de información, sino que también estimula el desarrollo de la creatividad mediante la expresión oral (muchas veces "olvidada" en el proceso de la enseñanza-aprendizaje de las ciencias en el ámbito universitario) y enriquece el intercambio entre pares así como entre docentes y alumnos: "La interacción entre iguales ofrece condiciones óptimas para que los alumnos aprendan a utilizar el lenguaje en todo su valor instrumental, es decir, a utilizar el lenguaje de los compañeros para guiar propias acciones" (Coll Salvador, César, *Aprendizaje Escolar y Construcción de Conocimiento*, Bs. As., Paidós Educador, 1996, cap. 7, p. 169-170).

"A menudo la ejecución colectiva de la tarea experimental da lugar a producciones más elaboradas e incluso más correctas como afirma Daise; lo que sucede es que el simple hecho de actuar conjuntamente, cooperativamente, obliga a todos los miembros del grupo a estructurar mejor sus actividades, a explicitarlas o coordinarlas, sin que la responsabilidad pueda atribuirse en exclusiva a uno de los participantes. La idea esencial es la necesidad de una confrontación entre puntos de vista moderadamente divergentes; la existencia de enfoques diferentes, a propósito de una misma situación o tarea, se traduce, gracias a la exigencia de una actividad grupal común, en un conflicto sociocognitivo que moviliza y fuerza las reestructuraciones intelectuales y, con ello, el progreso intelectual" (Coll Salvador, C., *op. cit.*, cap. 5).

Esta propuesta también comprende contenidos actitudinales (pocas veces tenidos en cuenta en la enseñanza universitaria) a saber: valorar el trabajo cooperativo y solidario del equipo; propender a adquirir seguridad en el planteo de los argumentos y flexibilidad ante sus posibles modificaciones; propiciar el análisis crítico y la actitud reflexiva y responsable; adquirir sensibilidad por el orden y limpieza del lugar de trabajo, así como por la del material del laboratorio utilizado y tener respeto por las instrucciones de uso y las normas de seguridad tanto para el instrumental de trabajo como para las sustancias químicas a usar. Además se los instruye sobre los tratamientos de rutina y de excepción a

los que deben ser sometidos los materiales de desecho y las técnicas de recuperación para el reciclaje de algunos productos y disolventes. Asimismo, incorporamos contenidos característicos de la tecnología tales como la optimización, previa selección, de un determinado proceso de síntesis.

Nuestro esquema anterior de trabajo consistía en que los alumnos llevaran a cabo una serie de síntesis, algunas por pasos, que seguían un protocolo predeterminado y muy pautado. Los docentes supervisábamos a los distintos grupos de trabajo, que simultáneamente realizaban el mismo trabajo de síntesis, clarificando las indicaciones técnicas y controlando el cumplimiento de las normas de seguridad. Asimismo, se evaluaba la calidad del producto obtenido junto a su rendimiento y se interrogaba al alumnado sobre los contenidos conceptuales y procedimientos correspondientes antes de realizar el proceso de síntesis y con el objetivo de asegurarnos que conocían previamente el marco teórico referencial dentro del cual se situaba el trabajo práctico, para que finalmente interpretaran las operaciones que tendrían lugar.

Por lo antes expuesto, consideramos que de esa manera sólo mostrábamos al alumnado una parte por el todo (procedimiento metonímico) y por ello realizamos las modificaciones que presentamos en este trabajo, estructurando las tareas de laboratorio en bloques a desarrollar mancomunadamente con el alumnado, según ejes temáticos determinados.

"...El aprendizaje significativo y en general la reestructuración de conocimientos, es un producto directo o indirecto de la instrucción... las razones de esta vinculación entre reestructuración e instrucción, así como la necesidad de los enfoques organicistas logren integrar los procesos asociativos como parte constitutiva de la reestructuración, es una integración que se producirá necesariamente en contenidos de instrucción" (Pozo, Juan Ignacio, *Teorías cognitivas del aprendizaje*, Madrid, Ediciones Morata S.L., 1994, cap. VII, p. 222).

Los docentes deben desarrollar una actividad tutorial intensa ya que no se limitan a responder las inquietudes de los alumnos, sino que además intentan generar un cambio de *habitus* entendiendo que: "...El *habitus* del conocimiento científico contemplaría un sistema de disposiciones orientadas a estructurar el conocimiento con un lógica teórica-empírica, que dé un lugar destacado a las metodologías experimentales" (Liendro, E., *op. cit.*, p. 22).

En cada bloque los alumnos organizan sus actividades, según el siguiente protocolo general:

1. Planteamiento de la situación problemática: marco teórico referencial dentro del cual se sitúa el trabajo práctico. Bibliografía recomendada. Tiempo previsto para su resolución (asignado por los docentes a cargo).

2. Formulación de hipótesis: sus posibles consecuencias y planteo de situaciones que posiblemente puedan darse.
3. Propuesta de diseño experimental: teniendo en cuenta su viabilidad, las posibles alternativas, las formas de medir y controlar las variables influyentes en los procesos de transformaciones sucesivas, la selección del material e instrumental más adecuado y los cálculos estequiométricos pertinentes.
4. Planificación de los pasos a seguir (hoja de ruta); teniendo en cuenta las precauciones que deben tomarse para evitar accidentes.
5. Aprobación, por los docentes a cargo de los trabajos prácticos, del diseño experimental propuesto, para concretar luego su operativización.
6. Identificación del producto: control de su pureza y rendimiento.
7. Análisis crítico de los resultados: intercambio de las variables metodológicas empleadas por los diferentes grupos (exposición a cargo de un integrante de cada grupo) y conclusiones finales.
8. Presentación de los informes de trabajos realizados.
9. Devolución de los informes, previo control de los resultados de la evaluación del proceso.
10. Planteamiento de nuevos problemas o situaciones problemáticas vinculadas al tema.
11. Reflexiones finales

Cabe destacar que como consecuencia inmediata de estas modificaciones, surgió la necesidad de implantar criterios e instrumentos de evaluación acordes con las mismas. Es importante tener presente que el alumno, además de ser oportunamente evaluado, se autoevaluará de manera permanente como modo de poder corregir errores conceptuales y/o procedimentales cometidos. Consideramos que este proceso de retroalimentación permitirá que los alumnos resuelvan con mayor seguridad las situaciones problemáticas planteadas en la evaluación final, logrando así su correspondiente acreditación.

### Bloque I

Sustituciones electrofílicas aromáticas: ataque de un mismo electrófilo (catión nitronio) conducido sobre sustratos aromáticos de distinta activación.

#### Objetivos específicos

Los estudiantes deberán aplicar los contenidos del marco teórico referencial del presente bloque desarrollados en clase y reforzados con la resolución paralela de cuestionarios y problemas. A saber: mecanismo de sustitución electrofílica aromática y fundamentación del poder orientador de los grupos preexistentes en el anillo del sustrato, como así

también su relación con la activación y desactivación del mismo frente a la mono y polisustitución.

Eligiendo distintos sustratos diversamente activados frente a un mismo electrófilo (reacciones de nitración), deberán en particular analizar y ajustar las condiciones de la reacción para que la sustitución resulte exitosa y acorde con los fines propuestos.

#### Planificación operativa

Los docentes asignarán a cada grupo de alumnos la síntesis de un nitrocompuesto aromático diferente a partir de condiciones diversas y adecuadas para cada caso, a establecer mancomunadamente, debiendo:

- fijar la actividad del medio nitrante
- seleccionar la temperatura de trabajo y controlar el tiempo de calentamiento y/o agitación en función de la reactividad del compuesto aromático de partida.
- Seguir el decurso de la reacción por TLC.
- Separar los productos isómeros (si los hubiera).
- Purificar e identificar los productos obtenidos, incluyendo técnicas espectroscópicas y referencias bibliográficas.
- Calcular los rendimientos
- Seleccionar el agente reductor adecuado (selectivo-no selectivo) y las condiciones de trabajo para llevar a cabo dicha reducción, según el compuesto de partida y el producto deseado.

SÍNTESIS PROPUESTAS		
Reactivos	Productos	Constantes físicas
Benceno	Nitrobenceno	PE <sub>20</sub> 99°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5532
Naftaleno	1-Nitronaftaleno	PF 61.5°C (etanol)
Tolueno	2-Nitrotolueno 4-Nitrotolueno	PE <sub>10</sub> 94°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5472 PF 55°C (etanol)
Fenol	4-Nitrofenol 2-Nitrofenol	PF 114°C (agua) PF 46°C (etanol)
Fenol	2,4,6-Trinitrofenol	PF 119°C
Clorobenceno	1-Cl-2-Nitrobenceno 1-Cl-4-Nitrobenceno	PF 34.5°C PF 83.6°C
Clorobenceno	1-Cl-2,4-Dinitrobenceno	PF 53°C (éter)
Nitrobenceno	1,3-Dinitrobenceno	PF 90°C (etanol)
Nitrobenceno	Anilina	PE 184.4°C; 68.3 <sup>10</sup>

De este modo los estudiantes, luego de intercambiar las variantes procedimentales empleadas, llegarán a tres metodologías operativas más específicas, según el sustrato sea:

- un compuesto aromático de mediana reactividad
- un compuesto aromático reactivo
- un compuesto aromático inerte

construyendo así, también desde la experiencia, los contenidos conceptuales desarrollados en las clases teóricas.

Se mantendrán dentro de este bloque las reacciones de reducción de los nitroderivados:

- obtención de anilina a partir de nitrobeneno
- obtención de *m*-nitroanilina a partir de *m*-dinitrobeneno

conservando el esquema de síntesis por pasos, que rescata-mos como muy valioso de nuestra metodología de trabajo anterior y destacando la importancia industrial de las nitraciones y de las reducciones a aminas, que sirven como intermediarias para síntesis de colorantes y productos farmacéuticos, dejando establecida la articulación entre este bloque y el de diazocopulaciones.

Una vez completado el análisis crítico de resultados, docentes y alumnos plantearán nuevas situaciones problemáticas relacionadas con el tema, por ejemplo el caso de la nitración de la anilina, que articula con el bloque de acetilaciones.

## Bloque II

- Reacciones de ataque nucleofílico de nitrógeno sobre nitrógeno electrofílico.
- Reacciones de sustitución aromática con pérdida de nitrógeno.
- Reacciones de ataque de carbono aromático activado sobre nitrógeno electrofílico.

Se asumirán como ejemplos de trabajo reacciones de diazotación y diazocopulación con y sin “transposición”.

### Objetivos específicos

- Evidenciar la importancia del control “fino” de las variables pH y temperatura para dirigir las reacciones en estudio hacia los productos deseados en condiciones óptimas
- Resaltar la importancia de la fuerza de distintos electrófilos frente a distintos sustratos diversamente activados.
- Acostumbrar al alumno a observar y registrar lo que ocurre a posteriori de la planificación previamente articulada sobre el marco teórico preexistente.
- Distinguir en lo observado lo esencial de lo accesorio.
- Preguntar cómo y por qué ocurre el fenómeno en estudio.
- Avanzar hipótesis cuando no ocurre el fenómeno en estudio sobre las razones de lo no ocurrido

### Planificación operativa

Las reacciones de diazotación y diazocopulación elegidas se distribuirán para su ejecución por parte del alumno de acuerdo con el siguiente esquema que define 11 grupos de trabajo:

#### A. Diazotación seguida de sustitución

Reactivos	Productos	Constantes físicas
Anilina	Fenol	PF 43°C, PE <sub>10</sub> 74°C
4-Nitroanilina	4-Nitrofenol	PF 114°C (agua)
3-Nitroanilina	3-Nitrofenol	PF 97°C
4-Nitroanilina	1-Iodo-4-nitrobeneno	PF 174°C (etanol)
3-Nitroanilina	1-Iodo-3-nitrobeneno	PF 38.5°C
Fluorborato de 4-nitrofenildiazonio	1-Flúor-4-nitrobeneno	PF 27°C

#### B. Diazocopulaciones

Reactivos	Productos	Constantes físicas/ color de la disolución
Ácido sulfanílico β-Naftol	Naranja II	/ Anaranjado
Ácido sulfanílico N,N-dimetilanilina	Heliantina	/Ácido: rojo /básico amarillo
4-Metil-anilina	4-Metilazobenceno	PF 71.2 °C
Anilina	Diazoaminobenceno	PF 98°C (etanol)
Diazoaminobenceno	<i>p</i> -Aminoazobenceno	PF 127°C (éter de petróleo)

En todos los casos los alumnos, una vez elegidos reactivos, disolventes y materiales adecuados para las síntesis a realizar, deberán poner particular atención en la necesidad de controlar la temperatura para evitar el desprendimiento de vapores nitrosos y la descomposición, cuando no fuera deseada, del catión diazonio.

Así también la regulación del pH deberá ser preocupación fundamental, de acuerdo con su influencia en:

- la solubilidad de reactivos
- la estabilización de productos
- la generación suficiente de electrófilos intermediarios (por ejemplo: catión nitrosonio)
- el control de la concentración de amina libre
- la reacción reactividad-selectividad de electrófilos competitivos
- la regulación de la concentración de aniones fenóxido
- el impedimento de la formación de diazoatos y diazohidróxidos
- el control de la “transposición”: diazoamino a aminoazo.

## CÓMO SE EXPERIMENTA

Deberán además poder determinar el momento oportuno para aislar y caracterizar el producto obtenido.

En todo momento prestarán particular atención para evitar situaciones de riesgo, debiendo esmerarse en la prevención de su eventual aparición.

Como en la planificación y desarrollo de las diazocopulaciones los estudiantes abordarán contenidos propios del tema colorantes: teoría del color, grupos cromóforos y auxocromos, técnicas de tinción, etcétera, también podrán llevarse a cabo, si hubiese tiempo disponible, la síntesis de algunos colorantes no azoicos: verde de malaquita y fluoresceína, por ejemplo.

Como en los otros bloques, las actividades experimentales culminarán en una reunión plenaria, donde cada grupo expondrá los resultados obtenidos según la metodología adoptada, destacando las distintas técnicas de aislamiento y caracterización de los productos finales obtenidos, incluyendo la comparación de la región dactilar del espectro IR con los correspondientes patrones de tablas.

### Bloque III

Situaciones nucleofílicas sobre carbono aromático y sobre carbono carbonílico.

### Objetivos específicos

- Orientar al alumno hacia la síntesis de distintos ésteres de ácidos carboxílicos haciendo uso mancomunado y a veces convergente del tipo de reacciones arriba indicadas.
- Verificar *a posteriori* por TLC y/o HPLC contra testigos la sensibilidad de los compuestos sintetizados frente al ataque nucleofílico, comparando la labilidad de los enlaces oxígeno-carbono carbonílico, de acuerdo con los efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes y a la naturaleza acetílica o benzoílica del carbonilo.

### Planificación operativa y desarrollo

#### Primera parte

Luego de recordar los mecanismos de las reacciones, previamente explicados en teoría, se divide al alumnado en grupos de trabajo y sucesivamente en subgrupos provenientes de los anteriores, abocándolos a la planificación de la síntesis de ésteres carboxílicos por vías a veces convergentes. Los docentes a cargo orientarán y supervisarán los intercambios de opiniones que conlleven a predisponer las condiciones operativas eligiendo reactivos, eventuales catalizadores, disolventes, materiales, temperaturas y tiempos estimados, como así también las metodologías de seguimiento (TLC, HPLC), aislamiento de los productos y posteriori caracterización, incluyendo para ello técnicas espectroscópicas y referencias bibliográficas.

Cada grupo presentará un informe sobre la planificación realizada, que una vez evaluada y aceptada por el docente a cargo del grupo, servirá como base para operar experimentalmente en las sucesivas sesiones de trabajo, de acuerdo con el cuadro 1.

Cuadro 1.

Reactivos	Productos
<b>Grupo A</b>	
<b>1A</b> 1-Flúor-2,4-dinitrobenzeno +	acetato de potasio → acetato de 2,4-dinitrofenilo (PF 72°C)
	benzoato de potasio → benzoato de 2,4-dinitrofenilo PF 132-133°C (etanol)
<b>2A</b>	
1-cloro 2,4-dinitrobenzeno+	acetato de potasio → acetato de 2,4-dinitrofenilo (PF 72°C)
	benzoato de potasio → benzoato de 2,4-dinitrofenilo PF 132-133°C (etanol)
<b>3A</b>	
1-cloro 2,4-dinitrobenzeno+	hidróxido de sodio O carbonato de sodio → 2,4-dinitrofenol (PF 115-116°C)
<b>Grupo B</b>	
<b>1B</b>	Flúorborato de 4-nitrofenildiazonio → 1-flúor-4-nitrobenzeno (PF 27°C)
<b>2B</b>	Flúorborato de 4-nitrofenil diazonio + ácido → 4-nitrofenol PF 114°C (agua)
<b>Subgrupos A:</b>	
<b>1A</b>	cloruro de acetilo → acetato de 2,4-dinitrofenilo (PF 72°C)
	anhídrido acético → acetato de 2,4-dinitrofenilo (PF 72°C)
<b>2A</b>	2,4-dinitrofenol + cloruro de benzoilo (Schotten-Baumann) → benzoato de 2,4-dinitrofenilo (PF 132-133°C)

(...continúa en la página 55)

Cuadro 1 (continúa)

Reactivos	Productos
<b>3A</b> 2,4-dinitrofenol + cloruro de benzoílo (Einhörn)	Benzoato de 2,4-dinitrofenilo (PF 132-133°C)
<b>4A</b> 2,4-Dinitrofenol + cloruro de benzoílo (trietilamina/éter)	Benzoato de 2,4-dinitrofenilo (PF 132-133°C)
<b>Subgrupo B</b>	
<b>1B</b> 1-Flúor-2,4-dinitrobenceno +	acetato de potasio → acetato de 2,4-dinitrofenilo (PF 72°C)
	benzoato de potasio → benzoato de 2,4-dinitrofenilo (PF 132-133°C)
<b>2B</b> 4-Nitrofenol +	cloruro de acetilo → Acetato de 4-nitrofenilo (PF 81-82°C (etanol))
	anhídrido acético → Acetato de 4-nitrofenilo (PF 81-82°C (etanol))
<b>3B</b> 4-Nitrofenol + cloruro de benzoílo (Einhörn y trietilamina/éter)	benzoato de 4-nitrofenilo (PF 129°C)
<b>Subgrupo C</b>	
<b>1C</b> Ácido pícrico +	cloruro de acetilo → Acetato de 2,4,6-trinitrofenilo (PF 75-76°C (éter))
	anhídrido acético → Acetato de 2,4,6-trinitrofenilo (PF 75-76°C (éter))
<b>2C</b> Ácido pícrico +	cloruro de benzoílo (Einhörn y trietilamina/éter) → benzoato de 2,4,6-trinitrofenilo (PF 163-164°C (benceno))
	anhídrido benzoico → benzoato de 2,4,6-trinitrofenilo (PF 163-164°C (benceno))

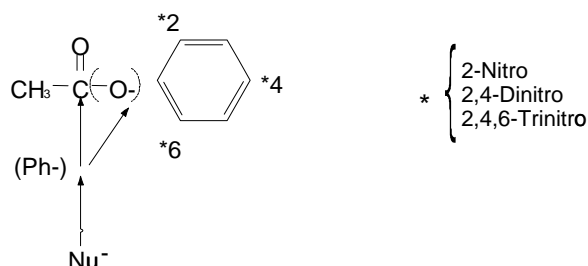
### Segunda parte

Se intercambia información y se discuten los resultados obtenidos por los distintos grupos y subgrupos comparando tiempos y rendimientos de acuerdo con los reactivos y condiciones operativas elegidos para la síntesis de los seis ésteres carboxílicos inicialmente propuestos como primer objetivo del trabajo inherente a la primera parte de este bloque.

A continuación los grupos A B y C procederán a atacar los ésteres por ellos obtenidos con anión metoxílico, en iguales condiciones experimentales, luego de haber avanzado hipótesis sobre los posibles resultados.

Luego verificarán cualitativamente por TLC y/o cuantitativamente por HPLC contra testigos, la velocidad de reacción de cada uno de ellos y el grado en que resulten afectados

los carbonos electrofílicos aromáticos y carbonílico respectivamente, según se trate de carbonilo acetílico o benzoílico y también según el número de grupos nitro presentes sobre el anillo fenoxílico del éster.



Se suscitarán nuevos debates y los alumnos expondrán las conclusiones finales.

### Bloque IV

Introducción a la química de los aniones enolato y su aplicación en síntesis.

#### Objetivos específicos

Se interpretarán en términos mecanicísticos reacciones involucrando distintos aniones de tipo enolato provenientes de aldehídos, cetonas y compuestos con metilenos activos hacia carbonos electrofílicos con hidradación  $sp_3$  y  $sp_2$ .

La formación de uniones C-C así entendidas será aplicada a la planificación y ejecución de síntesis de compuestos orgánicos oxigenados de mayor complejidad estructural.

#### Planificación operativa

Por ello se llevarán a cabo reacciones (mostradas en el cuadro 2) del tipo:

- A- Condensación aldólica
- B- Condensación de Claisen-Schmidt
- C- Condensación de Knoevenagel-Doebner
- D- Síntesis malónica

Esta última síntesis se llevará a cabo en paralelo, por razones que hacen a la disponibilidad de tiempo operativo.

Los contenidos que serán especialmente debatidos y discutidos con el alumno son:

- la elección de técnicas adecuadas de purificación de los reactivos a utilizar como así también de los productos obtenidos.
- las condiciones para generar los distintos aniones enolato, acordes con su estabilidad relativa (elección de la base adecuada en lo que hace a la fuerza y concentración de la misma).
- las características reactivas del componente electrofílico según se trate de halogenuro de alquilo, aldehído o cetona.
- la elección del disolvente adecuado y su participación

## CÓMO SE EXPERIMENTA

Cuadro 2. Síntesis propuestas.

Reactivos	Productos	Constantes físicas
<b>A</b>		
Acetaldehído Propanal	3-hidroxiбутanal 2-metil-3-hidroxi- pentanal	PE <sub>20</sub> 83°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4238 PE <sub>11</sub> 85°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4373
<b>B</b>		
Anisaldehído Acetona	Anisalacetona	PE <sub>18</sub> 185°C, PF 74°C
Benzaldehído Acetona	Dibenzalacetona	PE 111°C (acetona -15°C)
Benzaldehído Acetofenona	Benzalacetofenona	PF 57°C (etanol)
<b>C</b>		
Ácido malónico Benzaldehído	Ácido cinámico	PF 136°C (agua o agua-etanol 3:1)
Ácido malónico <i>m</i> -Nitrobenzal- dehído	Ácido <i>m</i> -nitrocinámico	PF 203°C (etanol)
<b>D</b>		
Bromuro de <i>n</i> -butilo Malonato de dietilo	<i>n</i> -butil malonato de dietilo ácido capríco	PE 235°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4250 PE 205°C, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4163

pasiva y a veces activa en el proceso reactivo.

- la posible deshidratación con formación de doble enlace C=C en distintos casos y las condiciones en que ello puede ocurrir.
- la fundamentación teórica de la estereoquímica cis-trans vinculada al doble enlace anteriormente mencionado y su aval espectroscópico.
- la prevención de situaciones de riesgo: se trabaja con sodio, a presión reducida, con reactivos agresivos, etcétera. ▣

## Bibliografía

- Coll Salvador, César, *Aprendizaje escolar y construcción del conocimiento*, Barcelona, Paidós, 1996.
- De Bono, E., *El mecanismo de la mente*, Barcelona, Paidós, 1996.
- Frigerio C.; Braslovsky C. y otros, *Curriculum presente, ciencia ausente*, Dávila, 1991.
- Nerici, J.G., *Metodología de la enseñanza*, México, Kapeluz, cap. 7, 1994.
- Osborne, Roger; Freyberg y cols., *El aprendizaje de las ciencias*, España, Narcea, caps. 2 y 4.
- Piaget, Jean, *Seis estudios de psicología*, Buenos Aires, Ariel, 1996.
- Pozo, Juan Ignacio, *Teorías cognitivas del aprendizaje*, Madrid, Morata, 1994.
- Sacristán, Gómez, *La enseñanza: su teoría y su práctica*, Madrid, Akal, 1989.

## Artículos y varios

- Módulo III, Provincia de Buenos Aires, "Las teorías del aprendizaje": ¿Una variable para el diseño de la enseñanza? Perspectivas actuales. *Revista Zona Educativa*: año 3, núm. 24; año 2; núm. 12 (abril 1997); 15 (julio 1997) y 17 (septiembre 1997).
- Streitweiser A. y Heathcock C., *Química Orgánica*, México, McGraw Hill, 1989.
- Wade L.G., *Química Orgánica*, Prentice Hall Hispanoamérica, 1993.
- Becher H. y Berger W., *Reazioni organiche*, Instituto de Química Orgánica de Dresde, Milán, Italia, Ambrosiana, 1965.
- Beilstein, *Handbook of Organic Chemistry*.
- Brewster, Mc Ewen, *Prácticas de Química Orgánica*, ed. Alahmbra, 1979.
- Conley Robert, *Espectroscopía IR*, Alhambra, 1979.
- Cordioli T. y Ferrarese E., *Chimica Organica Práctica*, Padova, Italia, Cortina, 1968.
- Lieb H. y Schöniger W., *Preparaciones orgánicas en microescala*, Madrid, Aguilar, 1995.
- Pasto Johnson, *Determinación de estructuras orgánicas*, Barcelona, Reverté, 1974.
- Quatrochi, S. Abelaira y Laba R., *Introducción a la HPLC*, Buenos Aires, edición de los autores, 1992.
- Roe, A., *Organic reactions*, tomo 5, p. 153, 1949.
- Vogel, Arthur, *Química Orgánica*, Río de Janeiro, AO Livro Técnico S.A., Industria e Comercio, 1981.
- Weast, y Astle, *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, vols. I y II, CRC Press, EUA, 1987.

## Anexo Tratamiento de productos y desechos

En cuanto a efluentes líquidos (lavado de material, agua de refrigerantes, etcétera), los mismos son vertidos a conductos que finalizan en una cámara de tratamiento primario físico, para su posterior volcado en colectora y tratamiento por empresa que potabiliza el agua. Los residuos de la cámara de tratamiento primario se disponen en relleno sanitario junto con los residuos de carácter industrial no peligroso, en función de las normas ambientales de la Provincia de Buenos Aires Ley N° 5965 de Protección de las fuentes de provisión y los cursos receptores de agua y atmósfera.

Las emisiones gaseosas son captadas por campanas y emitidas al exterior mediante conducto apropiado para su dispersión, de acuerdo con las Normas ambientales de la Provincia de Buenos Aires Ley N° 5965 de Protección de las fuentes de provisión y los cursos receptores de agua y atmósfera y Decreto 3395/96 de Efluentes gaseosos.

Respecto de los residuos líquidos peligrosos, se colectan separadamente en orgánicos e inorgánicos. Dependiendo de sus características

reciben el tratamiento de incineración, recuperación y/o disposición final de acuerdo con las normas de la Provincia de Buenos Aires en residuos especiales Ley N° 11.720 y Decreto N° 806/97.

En cuanto a los residuos sólidos no peligrosos asimilables a los industriales (papeles, cartones, etcétera), se disponen con la basura domiciliaria en un relleno sanitario habilitado CEAMSE (Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado) por Decreto Provincial N° 9111 de la Provincia de Buenos Aires.

Los residuos sólidos peligrosos inorgánicos (polvos, precipitados, etcétera), se disponen en un relleno de seguridad de acuerdo con las normas de la Provincia de Buenos Aires de Residuos Especiales Ley N° 11720 y Decreto N° 806/97 y los residuos sólidos orgánicos (trapos embebidos en disolventes, filtros y máscaras, ropa de laboratorio contaminada), se trata por el método de incineración también de acuerdo con las normas mencionadas.