



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA ORGÁNICA

PROBLEMAS DE QUÍMICA ORGÁNICA

José Luis A. Eiroa Martínez

Jorge Triana Méndez

Guía del Autor

1. **Título del Manual:** *Problemas de Química Orgánica.*
2. **Asignatura:** *Química Orgánica.*
3. **Autor/es:** *José Luis A. Eiroa Martínez.*

Jorge Triana Méndez.

4. **Índice del Manual:**

Capítulo 1.- Problemas de Grupos Funcionales.

Capítulo 2.- Problemas de estructuras.

Capítulo 3.- Problemas de Mecanismos.

Capítulo 4.- Problemas de Síntesis.

Capítulo 5.- Problemas de Espectroscopia.

Apéndice A.- Reacciones en Química Orgánica.

5. **Introducción General.**

La resolución de problemas se considera una actividad que favorece el pensamiento creativo. Se intenta con ellos que el alumno sea capaz de operar al límite de sus posibilidades. Este esfuerzo puede convertirse en un instrumento eficaz para el desarrollo cognitivo siempre que este precedido por una actividad favorable. En la enseñanza tradicional, estamos acostumbrados a que después de un lección vienen los ejercicios y los problemas de aplicación.

El alumno necesita para su mejor comprensión de la asignatura de *Química Orgánica* ejercitarse de forma amplia en la resolución de problemas. Para ello el Profesor debe realizar una correcta relación de ejercicios y cuestiones, al objeto de que las clases de problemas resulten realmente útiles. Además, para alcanzar el objetivo propuesto habrá de seleccionarlos de forma que ilustren y amplíen el contenido de las clases de teoría. Un ejemplo concreto de este hecho lo tenemos en el aprendizaje de las diferentes técnicas experimentales para la determinación de estructuras orgánicas, donde la resolución de problemas de espectros es básica para poder entender la finalidad de las diferentes técnicas.

Una cuestión que suele plantearse, es si estas clases deben impartirse de forma independiente como tal "*clase de problemas*" ó bien deben contemplarse dentro del conjunto de clases de teoría y utilizarlas en el momento más adecuado del desarrollo teórico. Podemos considerar que ambas posibilidades son perfectamente válidas y la

elección de una u otra, generalmente estará condicionada por la planificación del curso, ya que en muchas ocasiones una buena forma de clarificar un concepto determinado es la realización de un problema determinado de forma que el alumno vea una aplicación práctica que le facilite su comprensión. En cualquier caso hay que tener siempre presente que para obtener un buen aprovechamiento de las clases es importante que exista una adecuada coordinación entre las clases teóricas y de problemas, de forma que el estudiante asuma el contenido de la asignatura de forma unitaria.

Si la participación activa de los estudiantes es importante en el desarrollo de las clases, a la hora de la resolución de problemas lo es todavía más, ya que la resolución de problemas en la pizarra por parte del Profesor sin que los alumnos los hayan trabajado acaba reduciéndose a una mera recopilación de material que se estudiará cuando se aproximen las fechas del examen.

En el momento de seleccionar una colección de problemas, hay que considerar la cantidad y representatividad de los problemas que se eligen, de forma que evitando reiteraciones excesivas y resolviendo en clase los problemas más representativos, el estudiante pueda llegar a resolverlos sin excesiva dificultad, para proceder a una posterior discusión con el Profesor.

Los criterios que se suelen tener en cuenta en la selección son:

- a) Materia sobre la que incide.
- b) Nivel más adecuado para trabajar dicho problema.
- c) Dificultad que representa la resolución del problema.
- d) Conocimientos previos que se requieren.
- e) Conceptos sobre los que incide.
- f) Adecuación de los problemas a los criterios de evaluación.

Todo esto requiere una detenida planificación de forma que los alumnos lleguen a clase habiendo intentado resolverlos, y que tanto los aciertos como los errores que puedan cometer sirvan de estímulo en el desarrollo de la disciplina. Hay que insistir en el hecho de que un aspecto esencial para llevar a cabo la resolución de un problema es realizar un buen planteamiento del mismo.

Como resumen conviene insistir en la importancia que tiene para una asignatura a la que pretendemos dar un carácter aplicado, la resolución de problemas y

ejercicios como puede ser el plantear la síntesis de algunos productos y la determinación de la estructura a partir de datos espectroscópicos, de forma que partiendo de la realización de algunos problemas tipo, donde se le enseña como plantear la estrategia oportuna para obtener el resultado buscado, comprender que tiene que ser él quién debe de tratar de resolver los problemas, planteando las dudas que le puedan surgir, bien sea en la clase o bien en las horas de tutoría y que mientras no sea él capaz de resolver o plantear un determinado problema, las clases se reducirán a un mero copiado de problemas que después se almacenan y muchas veces se aprenden de memoria, es decir, hay que estimular al alumnos para que sea él quién lleve a cabo la resolución del problema.

6. Objetivos.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con los contenidos de este Manual de Problemas de Química Orgánica son:

- 1.- Conocer la estructura y propiedades generales de las principales familias de compuestos orgánicos.
- 2.- Ser capaces de relacionar las propiedades de los compuestos orgánicos con su estructura.
- 3.- Conocer los principales tipos de reacciones orgánicas y sus mecanismos.
- 4- Adquirir habilidad en la comprensión y resolución de problemas de Química Orgánica.
- 5- Partiendo de un producto determinado y conociendo las reacciones que han permitido su obtención, ser capaces de determinar las estructuras de los compuestos intermedios.
- 6.- Saber plantear el mecanismo de una reacción indicando los intermedios a través de los cuales tiene lugar la misma para poder predecir el producto que se obtiene.
- 7.- Saber diseñar rutas sintéticas adecuadas para la obtención de compuestos orgánicos no demasiado complejos y considerar las diferencias entre una síntesis de laboratorio y una síntesis industrial.
- 8.- Saber aplicar los fundamentos de los métodos espectroscópicos más utilizados par determinar las estructuras de compuestos orgánicos sencillos.

7. Contenidos.

La transmisión de conocimientos constituye la etapa fundamental de la labor docente del Profesor Universitario. No se trata de un simple proceso de información, sino que constituye un conjunto de actividades cuyo objetivo es lograr que el alumno desarrolle al máximo su capacidad de seleccionar y aplicar los conocimientos adquiridos, con el fin de que después de asimilar la información adquirida durante el desarrollo de las clases teóricas, sea capaz de buscar, analizar y a continuación utilizar esta información en el desarrollo de aquellos problemas que contribuyan a la formación del alumno en el campo específico de la Química Orgánica.

Los contenidos que se consideran en este Manual se han estructurado en cinco capítulos, a los cuales se les ha añadido un apéndice en el que se tratan las principales reacciones orgánicas. Estos cinco capítulos se han elaborado de forma que, por un lado se tenga en cuenta el desarrollo del programa de teoría, siguiendo un orden correlativo con el mismo en el sentido, que en este primer capítulo se desarrollan una serie de problemas donde se procede al estudio de los diferentes grupos funcionales siguiendo la misma estructura del Manual docente de teoría, empezando por los hidrocarburos alifáticos (alcanos, alquenos y alquinos) siguiendo con los hidrocarburos aromáticos para a continuación seguir con los compuestos oxigenados, donde se mantiene el enfoque clásico de agruparlos según el grado de oxidación (alcoholes, fenoles y éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y sus derivados) y finalizando con los compuestos orgánicos nitrogenados.

Con este conjunto de problemas relativamente sencillos se pretende que el alumno vaya utilizando los conocimientos teóricos, algunos de los cuales se vuelven a tratar, como es el caso de la formulación o la estereoquímica, para que sea capaz de resolver problemas sencillos tales como obtener el producto de una determinada reacción a partir del conocimiento de los reactivos y las condiciones de reacción que se indican y de algunos tipos de ensayo conocidos, así como, que pueda determinar la estructura de los distintos compuestos que se van obteniendo en cada proceso de reacción.

En resumen, lo que se pretende en este primer capítulo es que el alumno utilice los conocimientos que previamente ha adquirido en la realización de diferentes tipos

de problemas con el fin de que al mismo tiempo que repasa y amplía esos conocimientos cuando intenta la resolución de un problema, sea capaz posteriormente de resolver problemas de naturaleza similar, por lo cual después de los problemas resueltos se proponen una serie de problemas de características y grado de dificultad similar que el alumno debe intentar resolver por sus propios medios.

Una vez que el alumno haya aprendido a resolver esos problemas, habrá adquirido una información sobre los distintos tipos de reacciones más características de cada grupo funcional que le permitirán tener una visión más global de la Química Orgánica y adquirir una destreza para ser capaz de resolver problemas con un mayor grado de dificultad y en los que intervengan diferentes tipos de grupos funcionales.

Para profundizar más y ejercitar las habilidades del alumno, se introduce un segundo capítulo que hemos denominado *Problemas de estructuras*, ya que lo que se pretende es que el alumno, cuando se enfrente a la resolución del problema empiece por realizar un esquema de las distintas reacciones que se le plantean de forma que sea capaz de tener una visión amplia del conjunto del problema.

Una vez realizado el esquema el estudiante procede a determinar las estructuras de los distintos compuestos señalados, haciendo uso de las diferentes reacciones y ensayos de los diferentes grupos funcionales implicados. Una variante de este tipo de problemas, lo constituyen los que denominamos *esquemas*, en los cuales se plantea una secuencia de reacciones encadenadas y como información se da la estructura de un compuesto intermedio de forma que avanzando o retrocediendo a través del esquema sea capaz de ir determinando la estructura de los distintos compuestos.

Con este bagaje de conocimientos que el alumno ha ido acumulando y aplicando en la resolución de este tipo de problemas a continuación procedemos a profundizar un poco más en el conocimiento de las reacciones. Para ello en el siguiente capítulo se procede a la realización de problemas en los que se tiene en cuenta el mecanismo a través del cual se lleva a cabo una reacción determinada.

Estos problemas permiten al estudiante visualizar de alguna manera el proceso interno que nos describe las transformaciones químicas, indicando las diferentes formas en que se puede producir la ruptura de los enlaces, cuales son los distintos

intermedios reactivos que se producen y tener en cuenta que la estructura de los productos y la reactividad química están relacionadas con la estabilidad de los intermedios de reacción, considerando asimismo las posibles reordenaciones que se pueden producir en un intermedio reactivo con el objeto de obtener el intermedio más estable que a su vez tendrá como consecuencia la obtención de un producto determinado. Asimismo tendrá en cuenta una serie de conceptos teóricos (nucleófilo, electrófilo, etc.) que le permitan comprender cuales son las moléculas que iniciarán la reacción o el lugar donde se produce el ataque de una determinada molécula.

Todo este bagaje de habilidades y conocimientos que haya adquirido tendrán su aplicación más concreta y aplicada en el capítulo cuarto. En este capítulo se procede a la realización de problemas de síntesis, en la resolución de los cuales el alumno debe ser capaz de decidir cuales son las reacciones más adecuadas para llevar a cabo un determinado proceso, en que orden, tener en cuenta el rendimiento de los mismos, así como el número de pasos que se deben llevar a cabo, teniendo en cuenta, sobre todos los estudiantes de las carreras técnicas, que en los procesos de síntesis industrial se debe hacer uso de aquellas reacciones que den un mayor rendimiento en un determinado producto, reducir al mínimo las reacciones secundarias y que además el proceso debe llevarse a cabo con el menor número de pasos posibles, con el fin de evitar el encarecimiento del producto obtenido por la vía de síntesis.

El capítulo 5° se dedica a la realización de problemas de espectroscopia en los cuales el alumno debe aplicar los fundamentos teóricos a la determinación de la estructura de compuestos orgánicos relativamente sencillos a partir de los datos de las distintas técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, IR y Masas) y que comprenda la importancia de estas técnicas en el análisis de los diferentes materiales que puede utilizar en el desarrollo de su futura labor como profesional.

Finalmente se incluye un apéndice en el hacemos una relación de las reacciones más características de los distintos grupos funcionales, de forma que a modo de glosario le permitan al alumno tener más a mano las principales reacciones de las cuales tendrá que hacer uso en la resolución de los distintos tipos de problemas que se han tratado en este manual.

8. Actividades a desarrollar por el estudiante.

Para que el alumno sea capaz de adquirir la destreza necesaria para que pueda resolver los problemas una vez que haya asimilado los diferentes conocimientos teóricos se procederá a la realización de una serie de problemas en clase en los cuales se tratará de contemplar diferentes grados de dificultad.

Una vez que se ha realizado problemas en clase se les entregará a los alumnos unas hojas de problemas con el fin de que intenten resolverlos por sí mismos y los cuales serán resueltos y publicados en la página web de la asignatura y que posteriormente también podrán ser comentados y revisados mediante la realización de seminarios.

Para facilitar esta tarea se requiere asimismo una utilización seria y coherente de las *Tutorías*, las cuales posibilitan un mayor contacto personal con el Profesor a lo largo del curso, máxime teniendo en cuenta el carácter cuatrimestral de la asignatura. Esto nos permite la posibilidad de comentar las dificultades o comprobar los razonamientos de los alumnos, confiriendo de esta manera al curso un aspecto que garantice la individualidad y el acercamiento Profesor-Estudiante, que a su vez permite al Profesor seguir la evolución de los alumnos, tener una atención más personalizada y al mismo tiempo obtener una información más amplia del proceso de aprendizaje.

Esta información nos permitirá conocer si los métodos didácticos utilizados se adaptan bien a las características de los alumnos, al objeto de introducir las modificaciones necesarias antes de que un examen nos las muestre, así como para detectar cuáles son los temas que puedan tener mayor dificultad para el estudiante y en consecuencia volver a incidir sobre los mismos. De esta manera se les puede proporcionar la ayuda para superar las dificultades de aprendizaje, así como para recomendarles los textos adecuados.

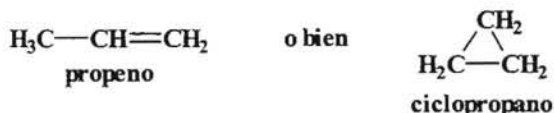
Capítulo 1.- Problemas de Grupos Funcionales.

ALCANOS Y CICLOALCANOS

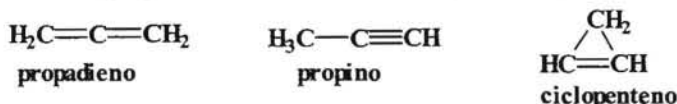
1.- Escribir todas las fórmulas estructurales posibles para los diferentes isómeros que corresponden a las fórmulas moleculares que se indican.

- a) C_3H_6 b) C_3H_4 c) C_2H_4ClF d) C_3H_9N

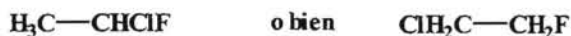
a) El compuesto C_3H_6 como podemos observar no es un alcano ya que su estructura corresponde a la fórmula general C_nH_{2n} lo cual nos indica que tiene una insaturación que puede ser debida tanto a un doble enlace como a un ciclo, por lo cual las opciones serían:



b) El compuesto C_3H_4 al igual que en el caso anterior es un compuesto insaturado ya que su estructura corresponde a la fórmula general C_nH_{2n-2} lo cual nos indica que tiene dos insaturaciones, que pueden corresponder a las siguientes posibilidades:



c) El compuesto C_2H_4ClF sería un compuesto saturado ya que podemos considerarlo un derivado del C_2H_6 que corresponde a la fórmula general C_nH_{2n+2} , y en el cual dos hidrógenos han sido reemplazados por dos átomos de halógeno, concretamente Cl y F. Por lo cual las fórmulas estructurales posibles son:



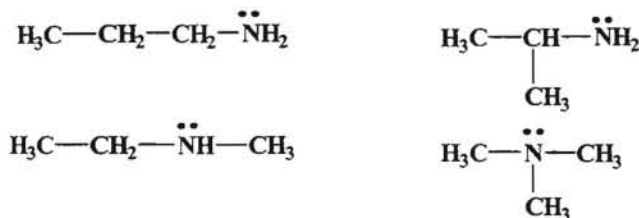
d) En el compuesto C_3H_9N para poder calcular las posibles insaturaciones si las tiene, tendremos que hacer uso de la siguiente expresión:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2x+2 - H}{2}$$

donde C = n° de átomos de carbono presentes en la fórmula molecular
H = n° de átomos de hidrógeno presentes en la fórmula molecular
En el caso de que en la fórmula molecular haya átomos de halógeno se consideran equivalentes a hidrógenos. Un nitrógeno se considera equivalente a 0,5 carbono y los átomos de oxígeno no se consideran.

$$\text{En nuestro caso sería: } \text{n}^\circ \text{ insaturaciones} = \frac{2x(3+0,5)+2 - 9}{2} = \frac{9 - 9}{2} = 0$$

por lo cual se trata de un compuesto saturado, luego tendría que tratarse de una amina, por lo que las posibilidades serían:



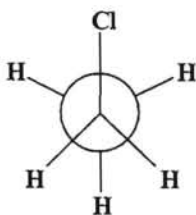
---- 0000000 ----

2.- Dibujar las conformaciones más estables para cada una de las sustancias que se indican empleando las proyecciones de Newman.

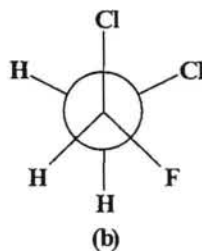
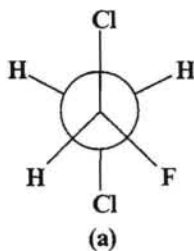


En las proyecciones de Newman el átomo de carbono que se observa de frente se representa mediante una Y donde cada rama representa un enlace mientras que el átomo de carbono trasero se representa mediante un círculo del que salen tres enlaces.

En la primera estructura $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ la conformación más estable sería aquella en la que el átomo de cloro está en posición escalonada con respecto a los hidrógenos ya que de esa forma la tensión de torsión es menor.

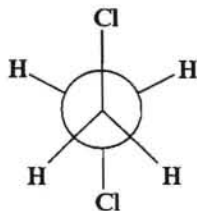


En la segunda estructura $\text{CHClFCH}_2\text{Cl}$, tendremos dos átomos de halógeno sobre uno de los átomos de carbono y un átomo de halógeno sobre el otro átomo de carbono, por lo que la conformación más estable será aquella que presenta la disposición escalonada y teniendo en cuenta que el átomo de cloro es más voluminoso que el átomo de flúor sería:



La estructura (b) sería menos estable que la (a) debido a que los dos átomos de cloro que tienen más volumen que el de flúor están en posición escalonada pero próximos, mientras que en la estructura (a) están escalonados pero en posición anti, es decir, alejados.

En la estructura $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ tenemos un átomo de cloro en cada uno de los átomos de carbono por lo que la conformación más estable sería la conformación anti, ya que de esta forma los dos átomos de cloro estarían en las posiciones más alejadas entre sí.



---- ooo0ooo ----

3.- En el propano el ángulo de enlace C - C - C es de $115,5^\circ$, si tenemos en cuenta que el átomo de carbono central presenta una hibridación sp^3 ¿cómo explicaríamos este ángulo?.

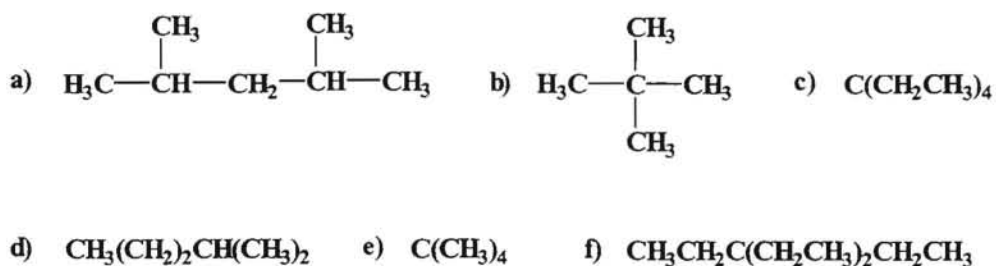
Consideremos el propano como derivado del metano (CH_4) en el cual dos hidrógenos han sido sustituidos por dos grupos metilo. En el metano el átomo de carbono central presenta una hibridación sp^3 con un ángulo aproximado de 109° , pero cuando reemplazamos los dos átomos de hidrógeno por dos grupos metilos, que son más voluminosos, se provoca una distorsión del ángulo que aumenta al ser mayor la repulsión entre los grupos metilo.



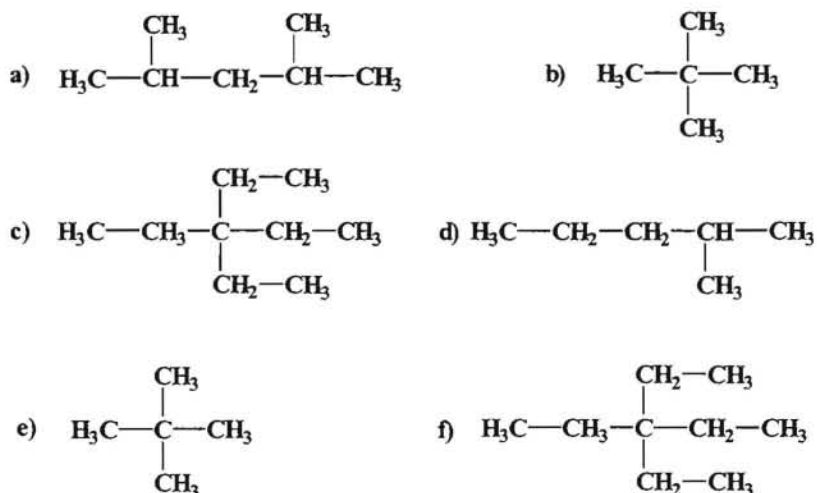
La repulsión entre los grupos CH_3 sería mayor que la repulsión entre un átomo de H y un grupo CH_3 por lo cual el ángulo C - C - C aumenta.

---- ooo0ooo ----

4.- De las estructuras que a continuación se indican ¿cuáles son equivalentes?.



Como se puede ver la diferencia entre unas estructuras y otras es que en una hemos utilizado la fórmula estructural desarrollada mientras que en otras se ha utilizado la fórmula estructural condensada, de forma que si expresamos cada una utilizando las fórmulas estructurales desarrolladas en las que se indican todos los enlaces tendremos:



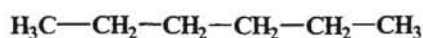
Como se puede observar las estructuras equivalentes seran: la b y la e por un lado y por otro seran la c y la f.

---- 00000000 ----

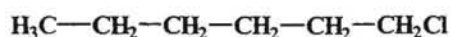
5.- Sin tener en cuenta los posibles estereoisómeros, indicar las estructuras de todos los productos que se obtienen por monocloración a temperatura ambiente de los siguientes compuestos:

- a) n-hexano b) isohexano c) 2,2,4-trimetilpentano d) 2,2-dimetilbutano

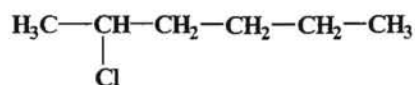
a) El n-hexano tiene una estructura simetrica con seis átomos de carbono:



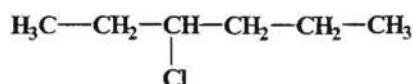
La sustitución de un hidrógeno de los metilo terminales dará lugar a un derivado monoclorado de estructura:



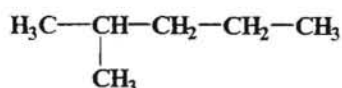
de igual manera la sustitución de un hidrógeno en los grupos metilenos en posición 2 y 4 dará lugar a un único derivado monoclorado.



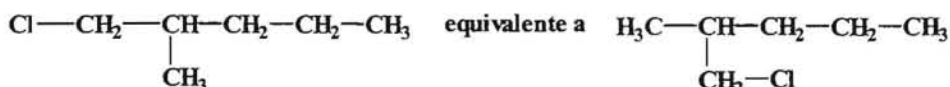
Lo mismo sucede cuando se sustituye un hidrógeno de los grupos metilenos en 3 y 5.



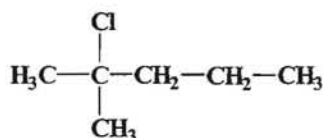
b) En el caso de isohexano las posibles estructuras serían:



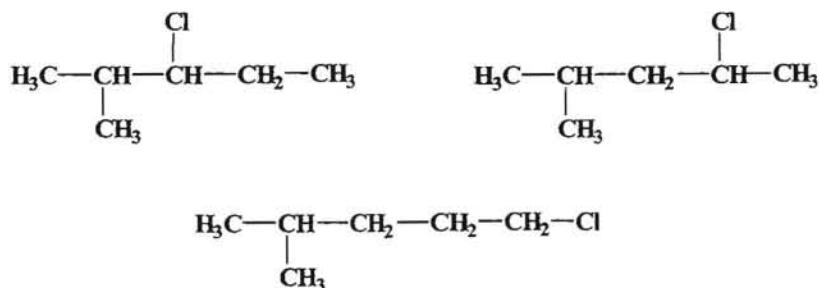
La sustitución de un hidrógeno de los grupos metilo en posición 1 daría lugar a un único compuesto.



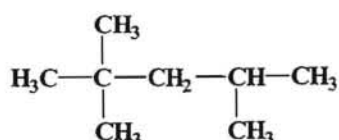
La sustitución del hidrógeno del carbono 2 daría lugar al compuesto:



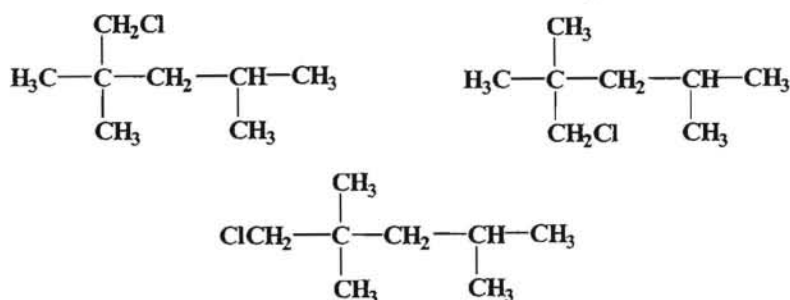
Finalmente la sustitución de un hidrógeno en los carbonos 3,4 y 5 daría lugar a los siguientes compuestos:



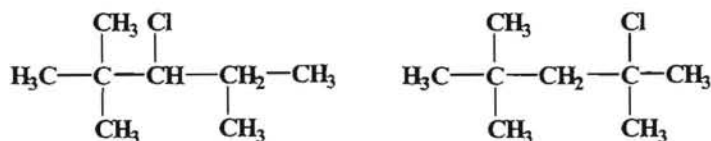
c) En lo que respecto al 2,2,4-trimetilpentano tendremos:



La sustitución de un hidrógeno en los grupos metilos sobre el carbonos 1 da lugar a un único derivado monobromado.



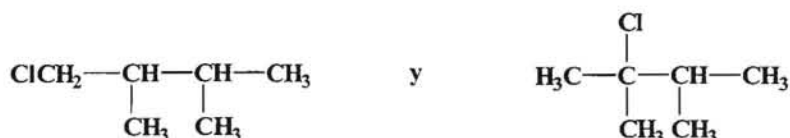
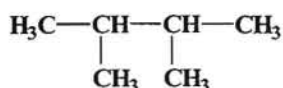
las tres estructuras indicadas son equivalentes. La sustitución de un hidrógeno de los carbonos 3 y 4 dará lugar a otros dos derivados monoclorados.



Finalmente la sustitución de un hidrógeno en los metilos sobre el carbono 4 da el correspondiente derivado monoclorado



d) En el 2,4-dimetilbutano solo son posibles dos derivados monoclorados que resultan de sustituir un hidrógeno en cualquiera de los cuatro grupos metilo sobre los carbonos 2 y 3, mientras que el otro se obtendría al reemplazar un hidrógeno en los carbonos 2 y 3.

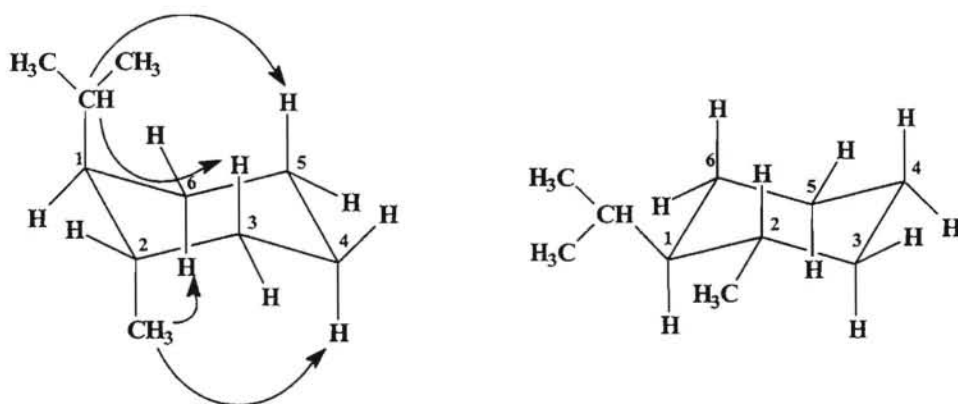


---- ooo0ooo ----

6.- Dibujar la conformaciones para los compuestos que se indican y reaccionar cual es la conformación más estable en cada caso.

- trans* 1-isopropil-2-metil ciclohexano.
- trans* 1-isopropil-3-metil ciclohexano.

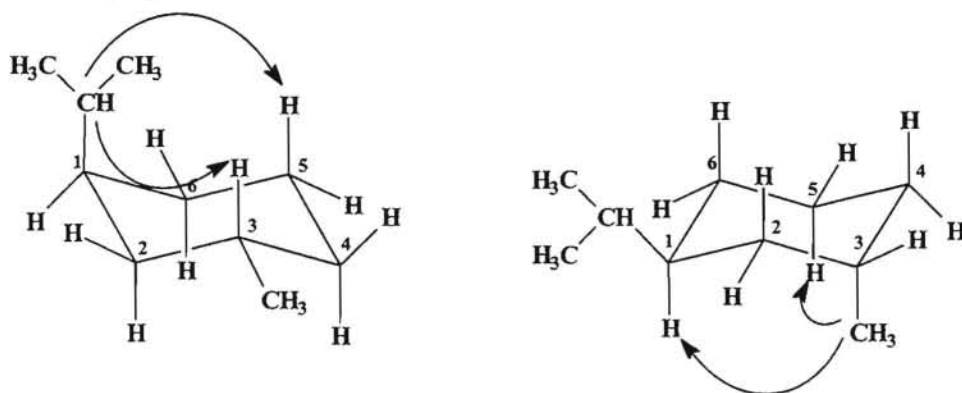
a) *trans* 1-isopropil-2-metil ciclohexano



Como se puede observar la conformación *trans* presenta dos posibles disposiciones de los grupos isopropilo y metilo en posiciones 1 y 2 respectivamente. En la conformación de la izquierda los dos grupos se encuentran en posición axial y el grupo isopropilo interfiere estéricamente con los dos hidrógenos de los carbonos 3 y 5. Por su parte el grupo metilo interfiere estéricamente con los dos hidrógenos de los carbonos 4 y 6.

Sin embargo en la conformación de la derecha los grupos isopropilo y metilo se encuentran en posición ecuatorial con lo cual ninguno de los dos grupos se encuentra enfrentando con ninguno de los átomos de hidrógeno, con lo cual el impedimento estérico es menor y podemos decir que esta conformación es más estable.

b) *trans* 1-isopropil-3-etil ciclohexano.



En este caso vemos que en la conformación de la izquierda el grupo isopropilo en posición 1 se encuentra en una posición axial mientras que el grupo metilo en posición 3 se encuentra en una posición ecuatorial. El grupo isopropilo presenta impedimento estérico con los hidrógenos de los carbonos 3 y 5 mientras que el grupo metilo al ser ecuatorial no lo presenta.

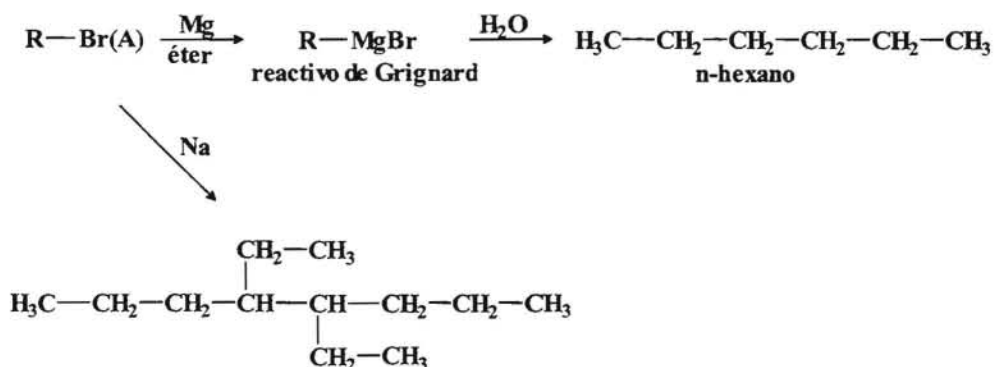
En la conformación de la derecha es el grupo metilo el que está en posición axial y por lo tanto presenta impedimento estérico con los hidrógenos de los carbonos 1 y 5, mientras que el grupo isopropilo no presenta este impedimento por estar en posición ecuatorial.

Si tenemos en cuenta que el grupo isopropilo es más voluminoso el impedimento estérico que ocasiona es mayor que el del grupo metilo por lo que la conformación más estable será aquella que presenta el grupo más voluminoso, en este caso el grupo isopropilo, en posición ecuatorial, en consecuencia la conformación más estable es la de la izquierda.

---- ooo0ooo ----

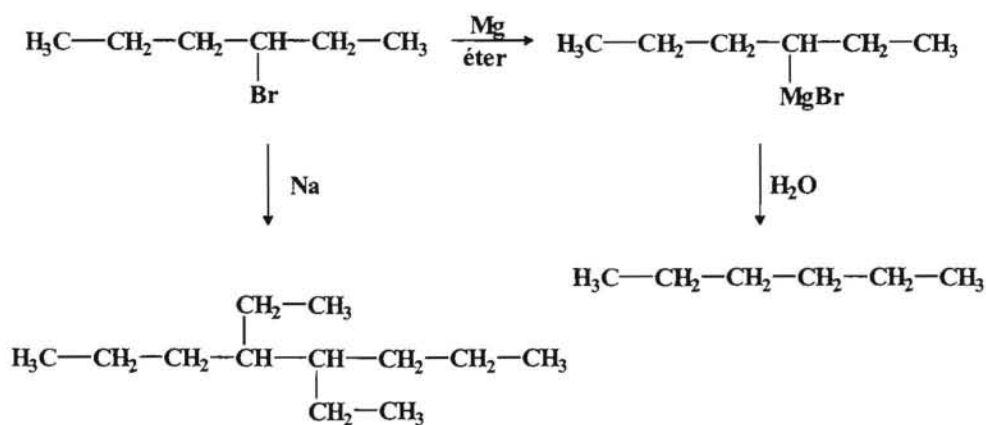
7.- Cuando se hace reaccionar un bromuro de alquilo A con Mg en presencia de éter se obtiene un reactivo de Grignard que cuando se trata con agua da lugar al n-hexano. Cuando A se trata con sodio, se obtiene el 4,5-dietil octano. Dar la fórmula estructural de A y realizar un esquema con las reacciones que tienen lugar.

El esquema que corresponde a las reacciones a que se somete el compuesto A sería el siguiente:



Cuando se hace reaccionar el bromuro de alquilo con Na, es la síntesis de Wurtz, en la cual se produce la unión de dos moléculas del bromuro con la eliminación del bromo, dando una molécula simétrica. Por lo cual teniendo en cuenta este proceso y observando la estructura del producto resultante de la síntesis podemos deducir que el compuesto A deberá ser el 3-bromohexano.

En consecuencia el proceso completo sería:



---- ooo0ooo ----

PROBLEMAS A RESOLVER

1.- Dibujar la estructura del radical metilo mediante el empleo de diagramas de orbitales moleculares.

2.- Nombrar cada uno de los siguientes hidrocarburos mediante el sistema IUPAC y también como derivados del *metano* (derivados alquílicos).

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$; e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{C}$

3.- Señalar en los compuestos del problema 2, quién tiene:

- a) Un hidrógeno terciario.
 b) Dos hidrógenos terciarios.
 c) Dos hidrógenos secundarios.
 d) Tantos hidrógenos secundarios como primarios.
 e) Ningún hidrógeno secundario.

4.- Señalar en los compuestos del problema 2, cual contiene:

- a) Un grupo isopropilo.
- b) Dos grupos isopropilo.
- c) Un grupo isobutilo.
- d) Dos grupos isobutilos.
- e) Un grupo sec-butilo.
- f) Un grupo terc-butilo.

5.- Escribir las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos:

- a) 2,2,3,3-tetrametilpentano;
- b) 2,3-dimetilbutano
- c) 3,4,4,5-tetrametilheptano;
- d) 3,4-dimetil-4-etilheptano

¿Son correctas las denominaciones mencionadas?.

6.- Escribir las estructuras de todos los posibles radicales libres que se pueden obtener por abstracción de un átomo de hidrógeno del 2,4-dimetilpentano. Ordenarlos por orden decreciente de estabilidad.

7.- Diseñar un mecanismo, indicando cada paso, para obtener hexacloroetano mediante la cloración fotoquímica del metano.

8.- Sin tener en cuenta los estereoisómeros, que alcano o alcanos de peso molecular 86 tienen:

- a) Dos derivados monobromados.
- b) Tres derivados monobromados.
- c) Cuatro derivados monobromados.
- d) Cinco derivados monobromados.
- e) ¿Cuántos derivados dibromados tiene el alcano del apartado a)?.

9.- Si tener en cuenta los estereoisómeros, razonar cuantos derivados mono, di y triclorados son posibles para el ciclopentano.

10.- ¿Cuál de los isómeros del hexano puede obtenerse con rendimiento favorable y relativamente puro a partir de un alcano por el método de Wurtz? ¿Porqué no es factible este método para los otros isómeros?. Idem para los octanos isoméricos.

11.- Qué alcanos puede obtenerse de la reacción de sodio con una mezcla de cloruro de n-butilo y cloruro de isobutilo 50:50?. Si asumimos que los dos haluros reaccionan igualmente de rápidos con el sodio, ¿en que proporción pueden obtenerse los distintos alcanos posibles?.

12.- Proponer una síntesis para obtener butano a partir de metano, haciendo uso de cualquier reactivo inorgánico que fuese necesario.

13.- Un compuesto A(C₁₄H₃₀) se preparó tratando un compuesto B(C₇H₁₅I) con sodio en presencia de éter. Por tratamiento de B con LiAlH₄ se obtiene un compuesto C. Aunque A por bromación fotoquímica dio lugar a dos derivados monobromados (D y E), el compuesto C dio lugar a tres derivados monobromados (F, G y H), de entre los cuales predomina F. Determinar las estructuras y nombrar cada uno de los compuestos señalados con letras.

14.- En la cloración fotoquímica del propano se obtienen cuatro productos (A, B, C y D) todos ellos de fórmula molecular C₃H₆Cl₂. Por posteriores cloraciones individuales se obtuvieron del compuesto A, un derivado triclorado; del compuesto B dos derivados triclorados y de los compuestos C y D tres derivados triclorados. Determinar cuales son las estructuras de A, B, C y D.

15.- Comparar las estabilidades de las diferentes conformaciones en los siguientes compuestos:

- a) *cis* 1,4-dimetilciclohexano.
- b) *trans* 1,4-dimetilciclohexano.
- c) *cis* 1,2-dimetilciclohexano.
- d) *Trans* 1,2-dimetilciclohexano.

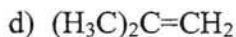
16.- Indicar cual es el producto o productos que resultan de la siguientes reacciones, indicando si lo hay, el nombre de los mismos.

- a) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}}$
- b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow$
- c) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} + \text{Na} \xrightarrow{\text{calor}}$
- d) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{LiAlH}_4 \longrightarrow$
- e) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{MgBr} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$
- f) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} \xrightarrow[\text{calor}]{\text{Na}}$
- g) $\text{ciclopropano} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$
- h) $\text{ciclopropano} + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu}$
- i) $\text{ciclopentano} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4}$
- j) $\text{ciclopropano} + \text{H}_2 \xrightarrow[80^\circ\text{C}]{\text{Ni}}$

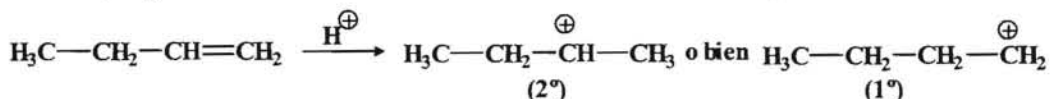
---- 0000000 ----

ALQUENOS

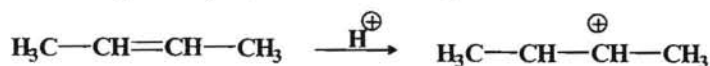
1.- Escribir las estructuras de los iones carbonio que se pueden formar si un protón se une a cada uno de los alquenos siguientes. Indicar en cada caso cual sería el más probable.



La adición de un protón al alqueno 1-buteno teóricamente daría lugar a dos posibles iones carbonio, según el átomo de carbono del doble enlace al cual se une el protón.

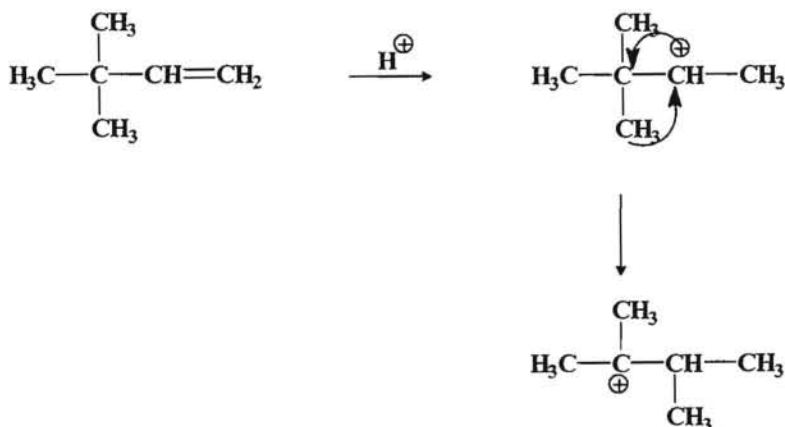


evidentemente se formará con más probabilidad el carbocatión secundario que será más estable. En el caso del compuesto b) el proceso sería el siguiente:



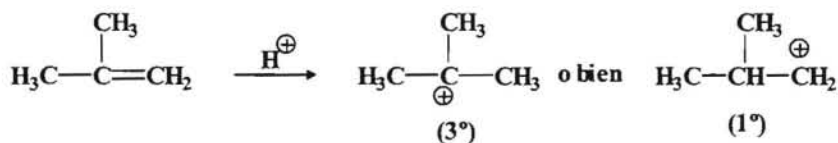
como se puede ver al estar los dos carbonos del doble enlace igualmente sustituidos y al ser la molécula simétrica se formará un único carbocatión.

En el caso c) se formará preferentemente un carbocatión secundario al igual que sucede en el compuesto de a), pero en este caso además sería posible una transposición de Wagner-Meerwein, al objeto de obtener el carbocatión más estable.



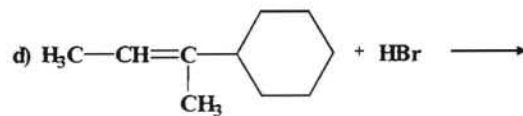
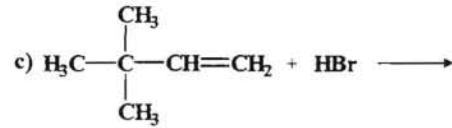
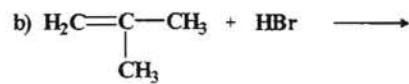
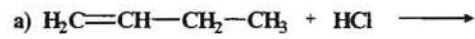
De esta manera se forma un carbocatión terciario que es más estable.

Finalmente en el caso d) la protonación da lugar a un carbocatión terciario.

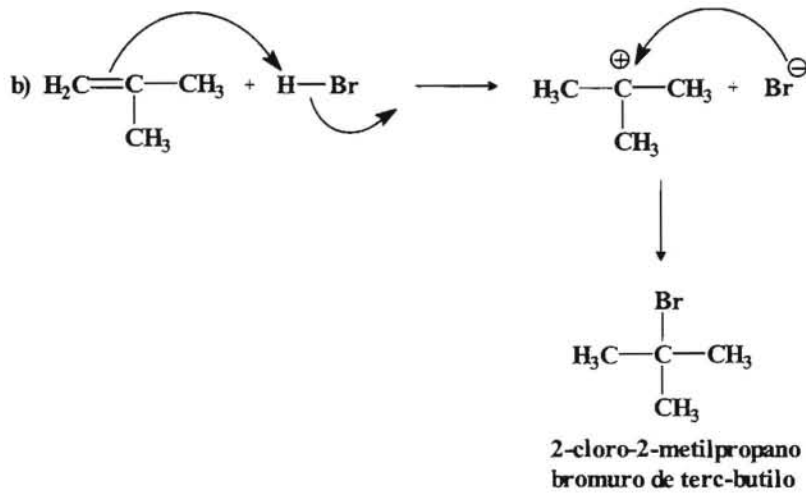
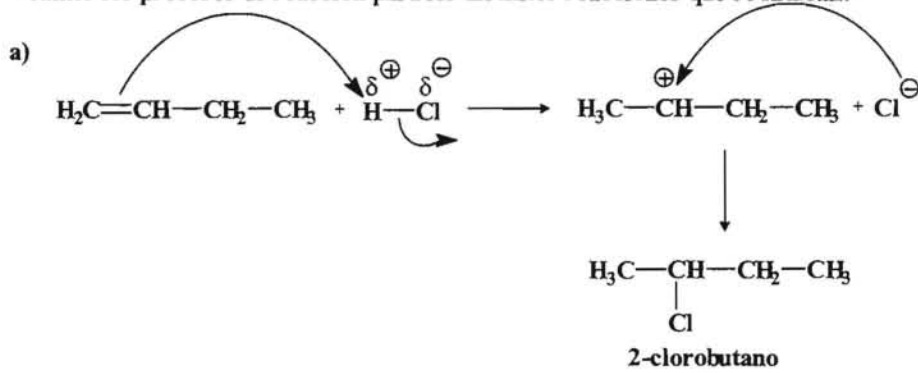


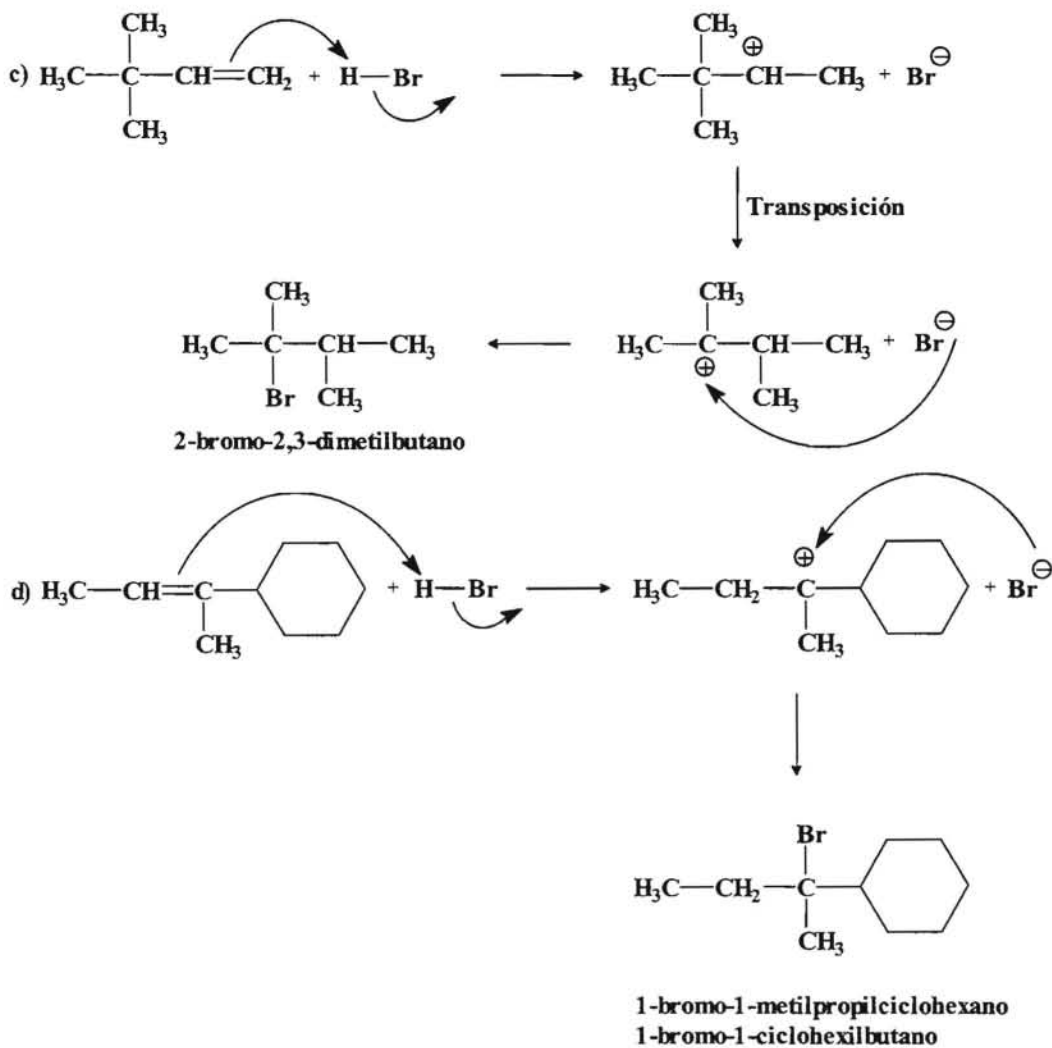
---- ooo0ooo ----

2.- Escribir los nombres y los productos que se obtienen en las siguientes reacciones. Se supone que el proceso tiene lugar en ausencia de peróxidos.



Veamos los procesos de reacción para los distintos reacciones que se indican:

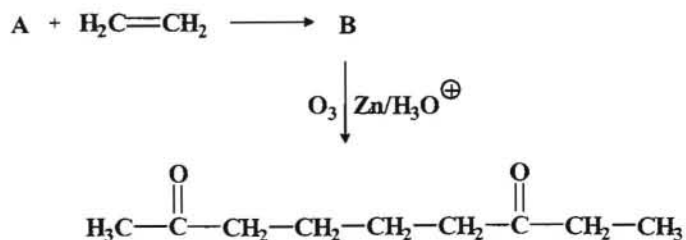




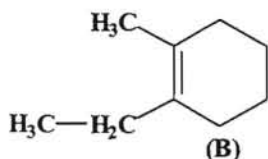
---- ooo0ooo ----

3.- Determinar la estructura del compuesto A(C₇H₁₂) sabiendo que es capaz de reaccionar con el eteno para dar el compuesto B(C₉H₁₆). Cuando se somete el compuesto B a una ozonolisis reductora se obtiene nona-2,7-diona.

El esquema correspondiente a las reacciones que se indican sería:

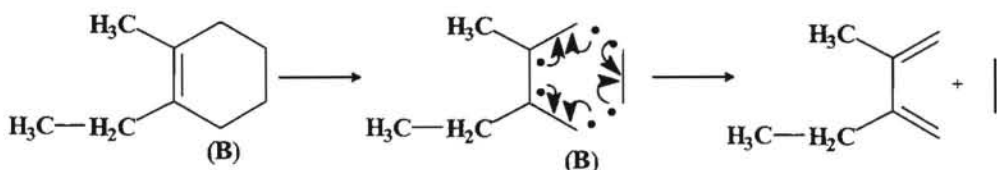


Podemos deducir la estructura de B a partir del producto que se obtiene en la ozonolisis y que sería:

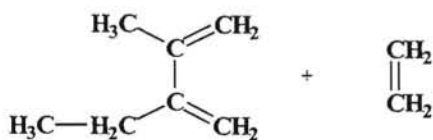


Solo hay que tener en cuenta que en el proceso de la ozonolisis se produce la ruptura del doble enlace, originándose en los carbonos del doble enlace la formación de un aldehído o una cetona en función de que dichos carbonos esten hidrogenados o no. En este caso se ha formado una dicetona, por lo cual bastará con unir los dos carbonos de los grupos carbonilos mediante un doble enlace, obteniéndose así un compuesto cíclico.

Para deducir la estructura de A habrá que tener en cuenta que nos dicen que reacciona con el eteno y da lugar a un compuesto cíclico insaturado, todo ello nos lleva a deducir que se trata de una reacción Diels-Alder donde el eteno sería el dienófilo y el compuesto A deber de ser en consecuencia un dieno conjugado.



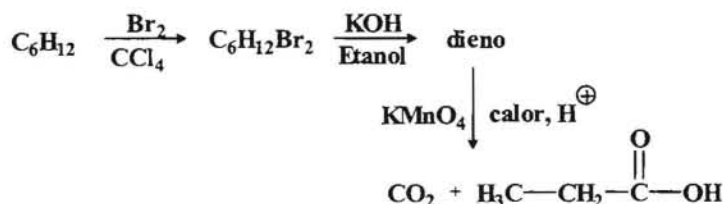
luego A debe de ser el:



---- ooo0ooo ----

4.- Una olefina A(C₆H₁₂) capaz de existir en forma *cis* y *trans*, da lugar al compuesto C₆H₁₂Br₂ cuando se trata con Br₂ disuelto en CCl₄. El dibromuro así obtenido, cuando se trata con KOH en disolución alcohólica da lugar a un dieno que se oxida con KMnO₄ calentado en medio ácido dando ácido propanoico y CO₂. Determinar la estructura de la olefina de partida y la secuencia de reacciones citadas.

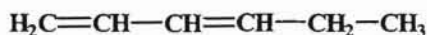
El esquema de las reacciones que tienen lugar sería:



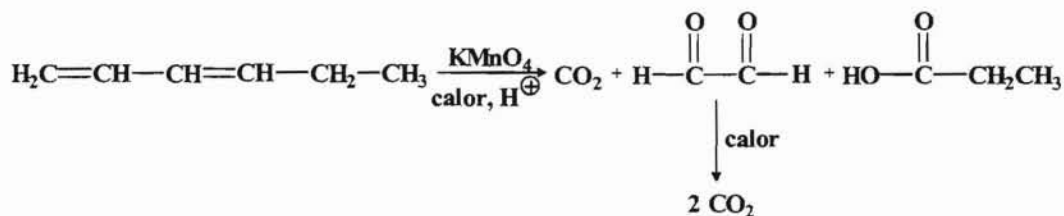
Si el proceso de oxidación con KMnO_4 da lugar a la formación de CO_2 nos está indicando que uno de los dobles enlaces del dieno es terminal y si además se forma un ácido carboxílico implica que uno de los carbonos del otro doble enlace está hidrogenado, es decir, tendremos:



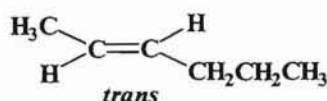
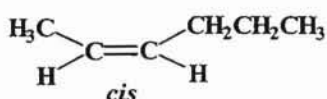
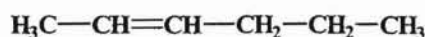
Nos falta por determinar el fragmento que debe de existir entre estos dos y que debe contener los dos carbonos que nos faltan. Lo posible para el dieno sería:



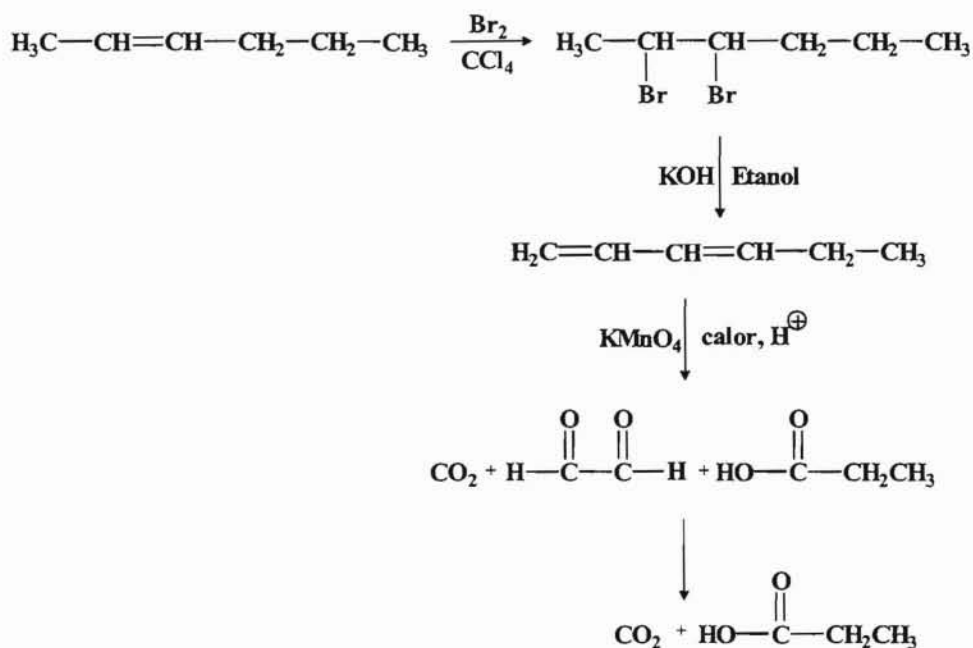
La oxidación de este dieno daría lugar a los siguientes compuestos:



En consecuencia para obtener el dieno indicado la olefina de partida deberá ser la siguiente:



Las reacciones indicadas serían:

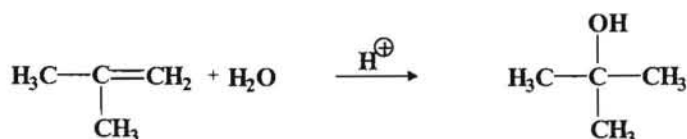


--- ooo0ooo ---

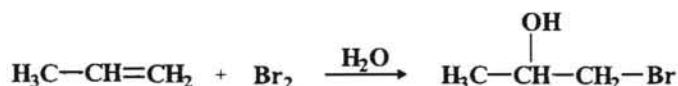
5.- Indicar como se podrían sintetizar cada uno de los compuestos que se indican, utilizando en cada caso como únicos reactivos el etileno, propileno o isobutileno y cualquier reactivo inorgánico que se precise.

- a) 2-metil-propan-2-ol b) 1-bromo-propan-2-ol c) 1-bromo-2-metilpropano
 c) 3,3-dimetil-buta-2-ol.

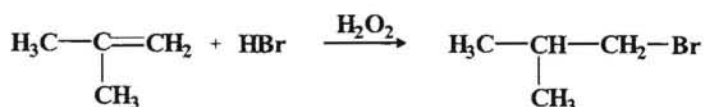
a) Se trata de obtener el 2-metil-propan-2-ol. Para ello lo más conveniente sería partir del isobutileno mediante un hidrólisis ácida, ya que de esa forma el nucleófilo (OH) atacaría al carbono más sustituido dando lugar al alcohol secundario que se quiere obtener.



b) Para obtener el 1-bromo-propan-2-ol, hay que tener en cuenta que la molécula posee un halógeno y un grupo OH, es decir, se trata de una halohidrina. Para obtener una halohidrina se hace reaccionar el correspondiente alqueno, es este caso sería el propileno y se le hace reaccionar con una solución de Br₂ en H₂O.

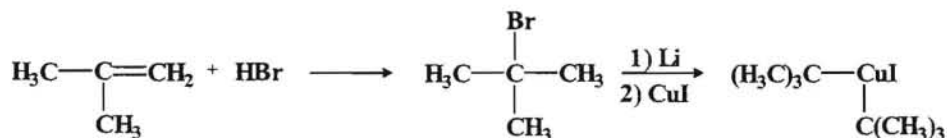


c) En este caso lo que se obtiene es un haluro de alquilo. Para ello habrá que partir del correspondiente alqueno, que por la estructura que posee el haluro de alquilo que queremos obtener será el isobutileno, pero hay que tener en cuenta que al tratar dicho compuesto con HBr (sin aire) el halógeno entraría en el carbono más sustituido del doble enlace y el compuesto que queremos sintetizar el halógeno entra en el carbono más hidrogenado del doble enlace por ello la reacción habrá que llevarla a cabo en presencia de peróxidos.



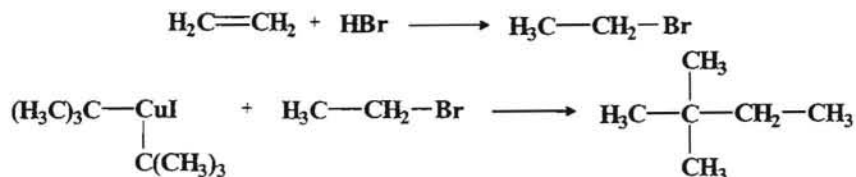
d) En este compuesto hemos de tener en cuenta el número de carbonos que están presentes en la estructura, que son seis, lo cual nos indica que hemos de unir dos cadenas, es decir, tendremos que hacer uso de dos de los alquenos de que disponemos y para unir posteriormente dos cadenas alquílicas haremos uso de la reacción de Corey-House.

Iniciamos el proceso haciendo reaccionar el isobutileno con HBr al objeto de obtener el bromuro de terc-butilo. Seguidamente hacemos reaccionar dicho compuesto primero con Li y luego con CuI al objeto de obtener el dialquilocuprado de litio, un compuesto organometálico.

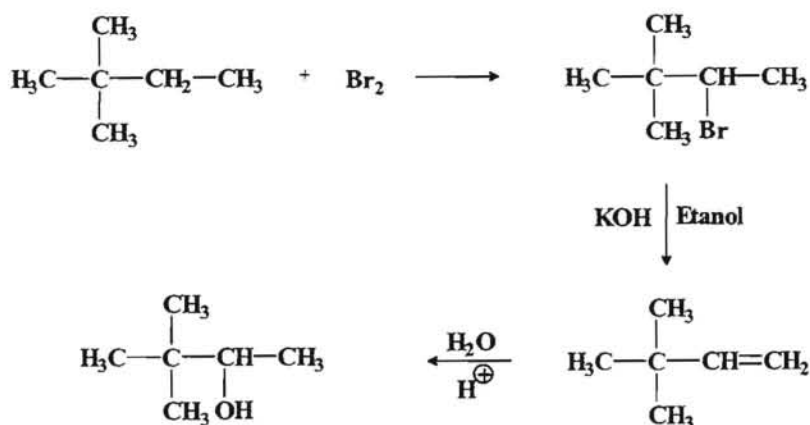


Por otro lado hacemos reaccionar el etileno con HBr con el fin de obtener el haluro de alquilo que sufrirá el ataque nucleofílico por parte del compuesto de organocobre.

Por otro lado hacemos reaccionar el etileno con HBr con el fin de obtener el haluro de alquilo que sufrirá el ataque nucleofílico por parte del compuesto de organocobre.



El siguiente paso sería halogenar este compuesto para luego obtener el alqueno que por medio de una hidrólisis ácida dará lugar al alcohol que queremos sintetizar.



Para obtener buenos rendimientos con la reacción de Corey-House hay que procurar que el haluro de alquilo que es atacado por el compuesto de organocobre sea primario, mientras que el grupo alquilo del organometálico puede ser 1°, 2° o 3°.

---- ooo0ooo ----

PROBLEMAS A RESOLVER

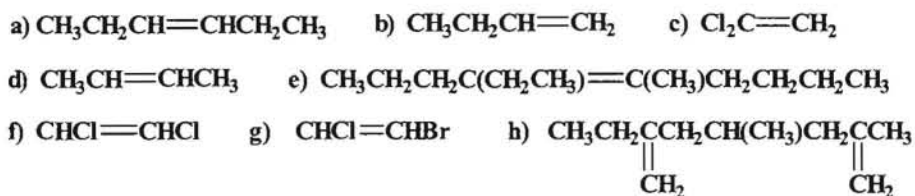
1.- Nombrar según la IUPAC y también como derivados del etileno los siguientes compuestos.



2.- Escribir las fórmulas estructurales condensadas para cada una de las siguientes sustancias:

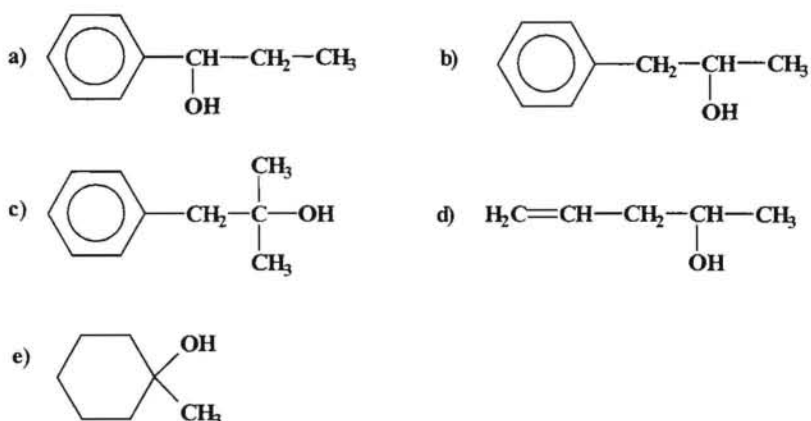
- a) 4-metil-2-penteno; b) cloruro de vinilo; c) bromuro de alilo
d) trifluorcloroetileno; e) 4-cloro-3,3-dimetil-1-buteno; f) 2,3-dimetil-2-buteno

3.- Nombrar los compuestos siguientes teniendo en cuenta la posibilidad de isomería geométrica:



4.- Cuando se adiciona agua al 2-penteno se produce una mezcla de alcoholes. Se pide: indicar cuales son, ¿por qué se produce una mezcla en este caso y no cuando se adiciona al propileno?.

5.- Suponiendo que los alcoholes que a continuación se relacionan se someten a un deshidratación catalizada por ácido, ¿predecir cual será el producto principal que se formaría y explicar los motivos?.



6.- Un hidrocarburo A por tratamiento con hidrógeno en presencia de platino como catalizador da lugar al n-hexano. Cuando A es oxidado con KMnO_4 en caliente y medio ácido, se obtiene un ácido carboxílico de tres átomos de carbono. Dar la estructura y el nombre del compuesto A, así como las reacciones citadas.

7.-Escribir las reacciones del isobutileno con los siguientes reactivos:

- H_2 (Pt, calor y presión).
- HCl y HBr ,

- c) H_2SO_4 (frio y concentrado).
- d) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- e) H_2O catalizado por medio ácido (H^+).

8.- Explicar como puede diferenciarse entre el 2-buteno y n-butano mediante una ensayo químico sencillo.

9.- Dar las estructuras para todos los dienos de fórmula C_6H_{10} , exceptuando los dienos acumulados. Nombrarlos y decir cuales de ellos son conjugados e indicar los que presentan isomería geométrica.

10.- Formular una reacción, utilizando un iniciador radical ($\text{R}\cdot$), para la conversión del isopreno (2-metil-1,3.-butadieno) en caucho natural.

11.- Formular una reacción para la polimerización catiónica del etileno, del 1,3-butadieno y del isopreno.

ALQUINOS

1.- Explicar como se podría distinguir cada compuestos de los pares siguientes, haciendo uso para ello de reacciones químicas sencillas.

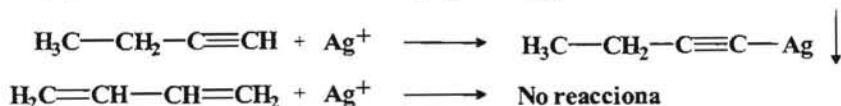
- a) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ y $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
 b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ y $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 c) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
 d) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ y $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

a) En este caso tenemos un alquino terminal, el 1-butino y un alquino interno, el 2-butino. Para poder diferenciar uno de otro bastará con tratar la mezcla con una disolución amoniacal de plata $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y el alquino terminal reaccionará con la plata dando un precipitado blanco, mientras que el alquino interno no reaccionará con la plata.

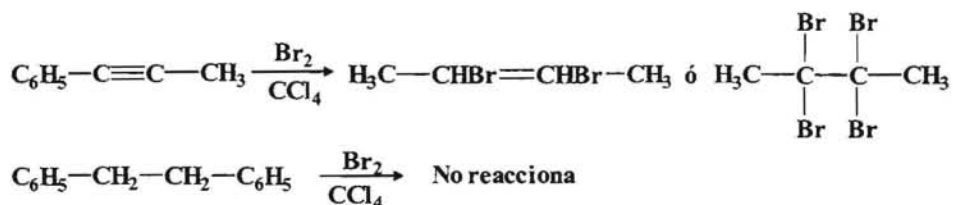


El mismo resultado se obtendría si en lugar de utilizar un complejo amoniacal de $\text{Ag}(\text{I})$ empleamos un complejo amoniacal de $\text{Cu}(\text{I})$, con la única diferencia de que el precipitado sería de color rojo ladrillo.

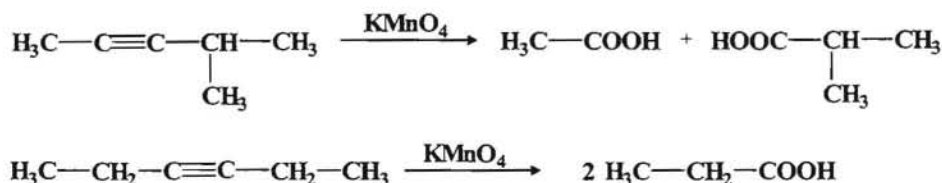
b) Ahora tenemos un alquino terminal, el 1-butino y un alqueno conjugado, el 1,3-butadieno, y el el procedimiento a utilizar para distinguirlos sería el mismo que en el apartado anterior, ya que el dieno conjugado no reaccionaría con el complejo de $\text{Ag}(\text{I})$



c) En este caso tenemos un alquino interno simétrico, el 1,2-difeniletino y el 1,2-difeniletano y para poder distinguirlos bastará tratar el alquino con Br_2 en presencia de CCl_4 para que se lleve a cabo una adición y de lugar al derivado bromado. Por su parte el 1,2-difeniletano no reaccionaría con ninguno de estos reactivos.



d) Tenemos dos alquinos internos, el 3-metil-2-pentino y el 3-hexino. Podemos distinguirlos mediante una oxidación con KMnO_4 que en el primer caso daría lugar a dos ácidos carboxílicos mientras que el 3-hexino al ser simétrico da un solo ácido, en este caso el ácido propanoico.



2.- Cuando se hace reaccionar un compuesto A(C₅H₈) con NaNH₂ se obtiene un compuesto B que en presencia de Ag(NH₃)₂⁺ da lugar a la formación de un precipitado de color blanco. La hidrólisis de B en medio ácido catalizada por sales de Hg(II) da como resultado una cetona de cinco átomos de carbono.

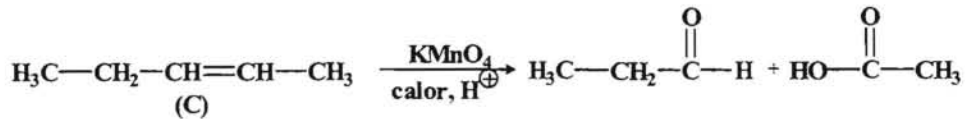
Por otro lado A es capaz de adicionar un mol de hidrógeno en presencia del catalizador de Lindlar para originar el compuesto C, cuya ozonólisis da lugar a dos ácidos carboxílicos de dos y tres átomos de carbono. Determinar las estructuras de A, B y C, así como realizar un esquema de las reacciones indicadas.

De acuerdo con lo que indica el enunciado tenemos que las insaturaciones de A(C₅H₈) serán:

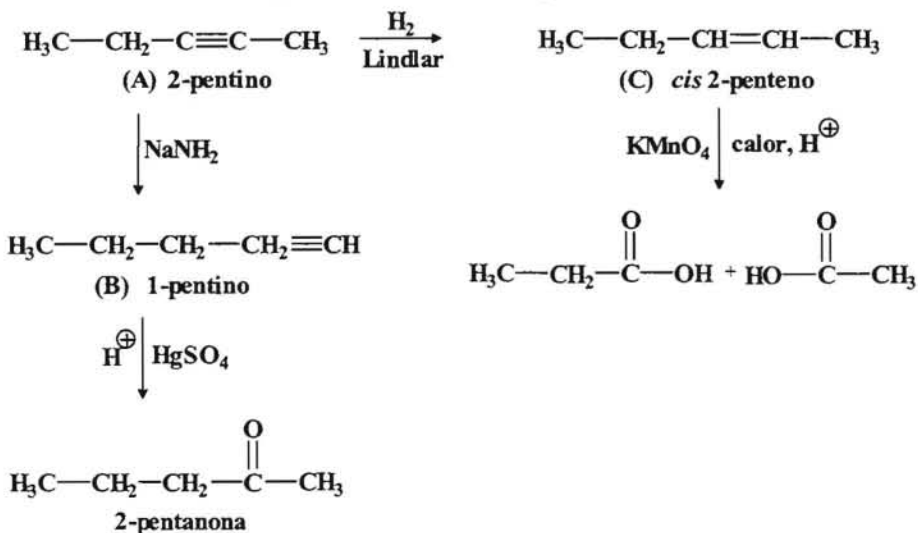
$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 5 + 2 - 8}{2} = \frac{12 - 8}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

Dos insaturaciones pueden ser debidas a dos dobles enlaces o a un triple enlace, y lo más lógico sería suponer un triple enlace ya que nos indican que A reacciona con NaNH₂ para dar B que en presencia de una sal de Ag da lugar a un precipitado blanco, lo cual podría indicar que se trata de un triple enlace terminal.

El compuesto C por oxidación da lugar a dos ácidos carboxílicos de 2 y 3 átomos de carbono, es decir, que los posibles ácidos serían el ácido propanoico y el ácido etanoico (ácido acético) con lo que la estructura de C podría ser la siguiente:

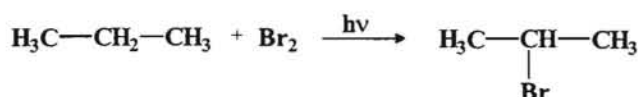


De acuerdo con este planteamiento el compuesto A sería un alquino interno ya que C se obtiene por una hidrogenación con catalizador de Lindlar que da lugar al alqueno *cis* y por otro lado al tratarlo con NaNH₂ daría lugar a un alquino terminal que daría un precipitado blanco con una disolución amoniacal de plata. Con todo ello el esquema reaccional sería:

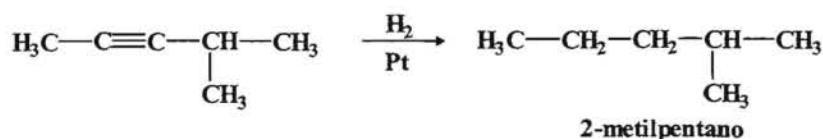
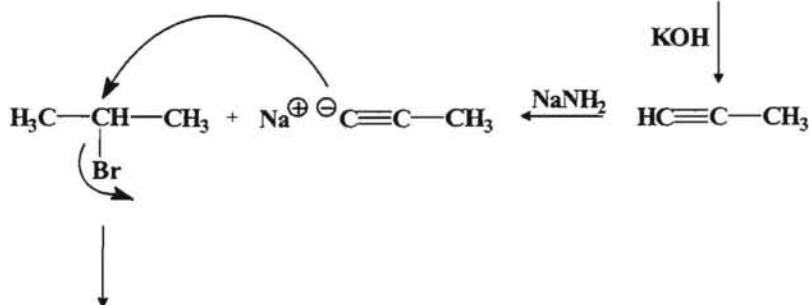
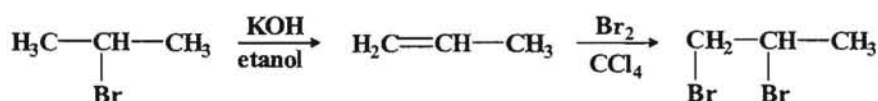


3.- Diseñar una síntesis que nos permita obtener con buen rendimiento el **2-metilpentano**, a partir del propano y haciendo uso de los reactivos inorgánicos que consideres necesarios. Utilizando el aldehído adecuado indicar la forma de obtener el **3-hexanol**.

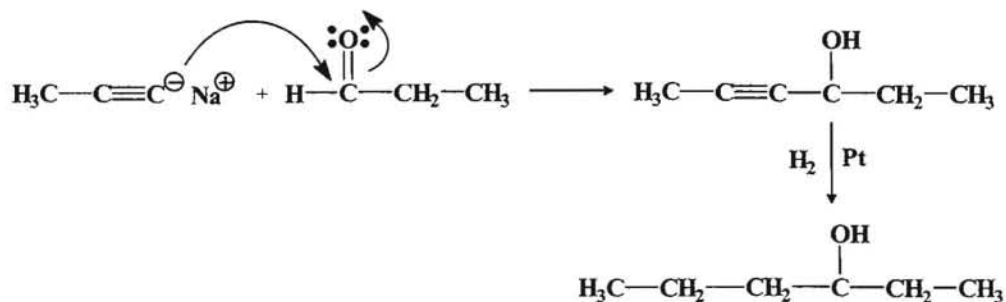
Si partimos del propano, primero habrá que transformarlo en un producto más reactivo para lo cual procedemos a llevar a cabo una halogenación.



Teniendo en cuenta que partimos de un compuesto con tres átomos de carbono y queremos sintetizar un compuesto con seis carbonos, habrá que tratar de unir dos cadenas con tres átomos de carbono y en la forma que se indica. Para ello vamos a tratar de convertir el 2-bromopropano en un ion acetiluro reactivo.



Si ahora queremos obtener el alcohol indicado, el procedimiento más adecuado sería hacer reaccionar el ion acetiluro con el propanal, y después hidrogenar para saturar el triple enlace.



4.- Determinar la estructura de un compuesto cuya fórmula molecular es C_9H_8 , sabiendo que da un precipitado de color rojizo cuando se trata con una disolución amoniacal de $Cu(I)$ y cuyo espectro de 1H -RMN presente tres singuletes a $\delta = 2,3$ ppm (3H), $\delta = 3,0$ (1H) y $\delta = 7,1$ ppm (4H).

Si el compuesto tiene la fórmula molecular C_9H_8 , tratemos de calcular las insaturaciones:

$$n^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 9 + 2 - 8}{2} = \frac{12}{2} = 6$$

Nos dicen que el compuesto da precipitado cuando se trata con una disolución de $Cu(I)$, lo cual puede ser indicativo de un alquino terminal. Por otro lado si observamos su espectro de 1H -RMN la señal como singulete a $\delta = 7,1$ ppm correspondiente a 4 H no indica que puede un aromático para sustituido. Las otras señales a $\delta = 3,0$ ppm (1H) sería la señal del protón acetilénico y a $\delta = 2,3$ ppm (3H) correspondería a un grupo metilo sobre el anillo aromático.

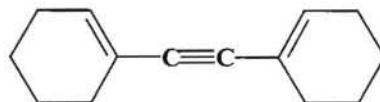
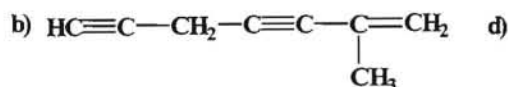
De acuerdo con estos datos la estructura sería:



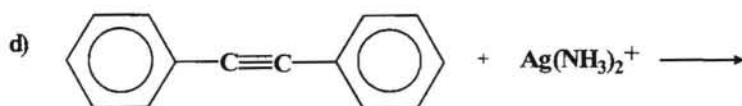
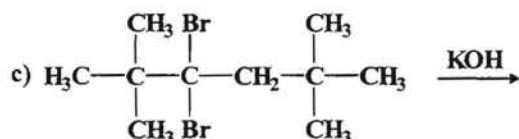
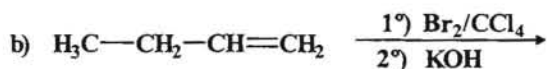
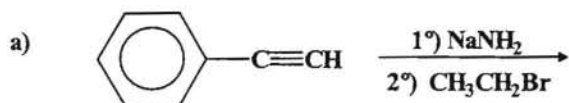
---- 0000000 ----

PROBLEMAS A RESOLVER

1.- Nombrar según la IUPAC y como derivados del acetileno cada uno de los siguientes compuestos:



2.- Nombrar los productos de partida y los que resultan, si los hay, de las siguientes reacciones:



3.- Proponer una síntesis para la obtención del 3-hexino a partir de acetileno e indicar que reactivos serían necesarios para llevar a cabo la reacción.

4.- Proponer una síntesis para la obtención de metilvinilcetona ($\text{H}_3\text{CCOCH}=\text{CH}_2$), a partir de coque (C), caliza (CaCO_3) y todos los disolventes y reactivos inorgánicos que se consideren necesarios. Indicar dichos reactivos.

5.- Un compuesto A ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$), al tratarlo con NaNH_2 da un compuesto C ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$), el cual también puede ser obtenido tratando en idénticas condiciones a un compuesto B ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$). La ozonólisis de A da formaldehído (HCHO), además de otros compuestos, mientras que B no se ozonoliza fácilmente. El compuesto C adiciona fácilmente dos moles de hidrógeno, pero en condiciones de presión y temperatura muy elevada es capaz de adicionar otros tres moles más. Asimismo, cuando dicho compuesto se trata con $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ se forma un precipitado de color blanco.

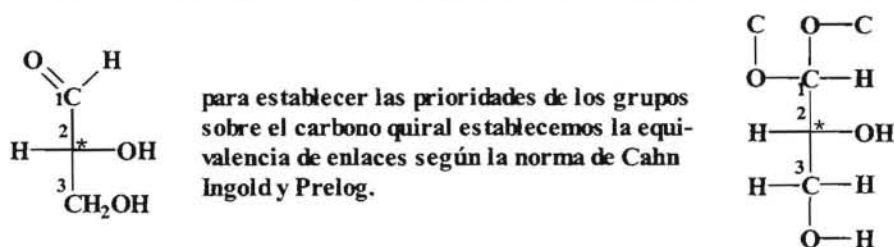
La oxidación de los compuestos A, B o C con KMnO_4 da ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$). Indicar la estructura de los compuestos indicados con letras así como las reacciones que se indican.

ESTEREOQUÍMICA

1.- Señalar los carbonos quirales presentes en las estructuras que se indican. Indicar el orden de prioridad de los diferentes grupos haciendo uso de las estructuras de Fischer para indicar los diferentes estereoisómeros y determinar la configuración **R, S** de cada uno de ellos.

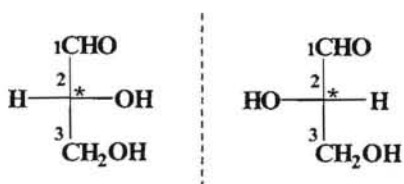
- 2,3-dihidroxiopropanal.
- Ácido 2-amino,2-cloro-butanoico.
- Ácido 2,3-dihidroxiutanodicarboxílico.
- 2-bromo,3-cloro-pentano.

a) Este compuesto tiene un carbono quiral, que sería el C-2, cuya estructura de Fischer sería:

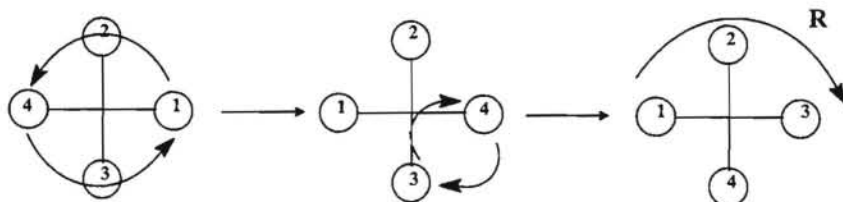


de acuerdo con estas normas asignaremos prioridad 1 al grupo hidroxilo (OH), prioridad 2 al grupo formil (CHO), prioridad 3 al grupo hidroximetil (CH_2OH) y finalmente prioridad 4 al átomo de hidrógeno (H).

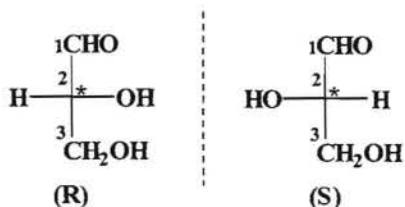
Como tiene un átomo de carbono quiral el número de estereoisómeros sería: $2^1 = 2$ que serían:



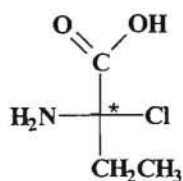
para asignar la configuración asignamos las prioridades de cada grupo y hacemos uso de la regla de las dos permutaciones, de forma que el grupo de prioridad 4 quede en el brazo inferior de la cruz.



Luego las configuraciones de los estereoisómeros son:

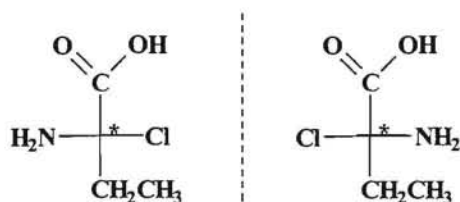


b) Este compuesto tiene un carbono quiral, que sería el C-2, cuya estructura de Fischer sería:

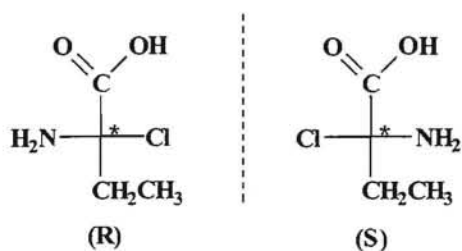
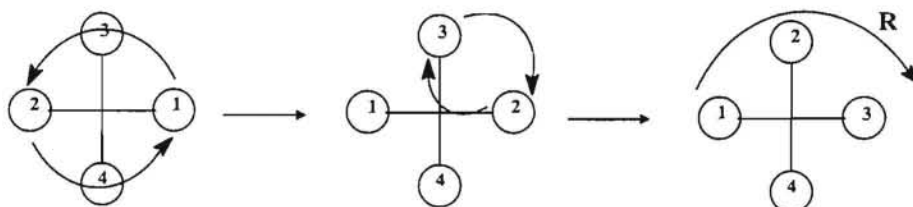


El orden de prioridad sería: prioridad 1 el Cloro (Cl); prioridad 2 el grupo amino (NH₂), prioridad 3 el grupo carboxilo (COOH) y finalmente prioridad 4 el grupo etilo (CH₂CH₃).

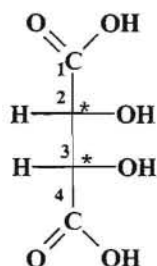
Al igual que en ejemplo anterior solo hay un carbono quiral, por lo tanto el número de estereoisómeros será dos.



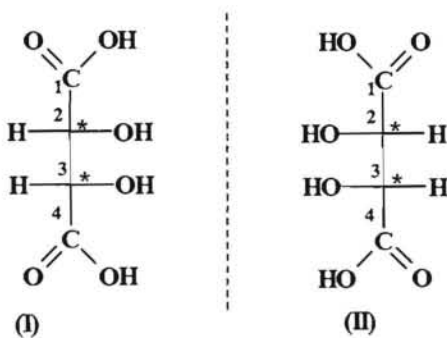
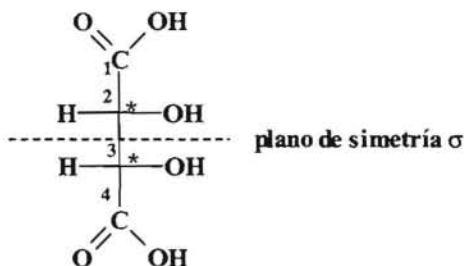
y las configuraciones respectivas serían:



c) El ácido 2,3-dihidroxiбутанодикарбоxiico presenta dos átomos de carbono quirales que serían los carbonos C-2 y C-3 respectivamente como se puede observar en la estructura de Fischer.

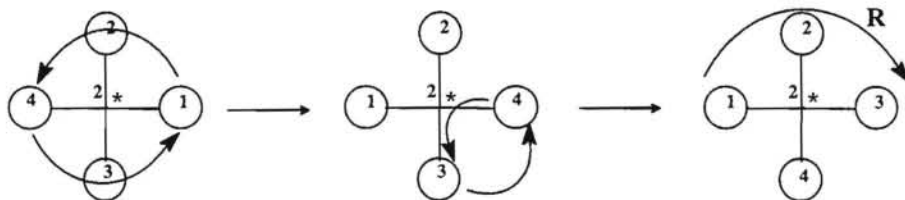


Como tiene dos átomos de carbono quirales en principio el número de estereoisómeros sería: $2^2 = 4$, pero hay que tener en cuenta que esta estructura tiene un plano de simetría con lo presentaría mesomería, es decir, que aunque presenta dos átomos de carbono quirales, el compuesto sería aquiral y el número de estereoisómeros sería 3, ya que esta estructura y su imagen especular serían la misma.

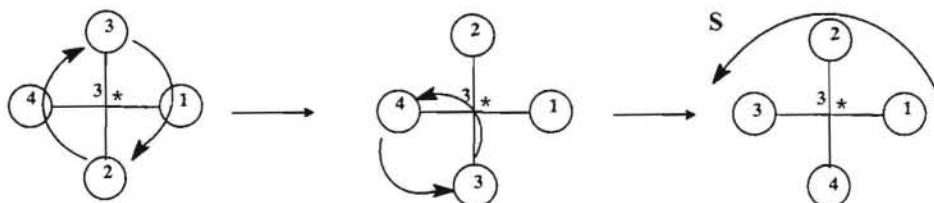


se puede comprobar que mediante un giro de 180° sobre el plano, ambas estructuras son coincidentes. Hay que asignar la configuración a cada átomo de carbono quiral.

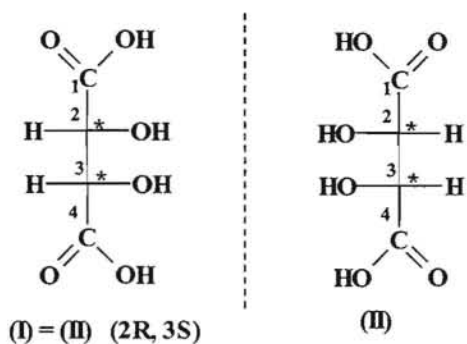
Para el carbono 2 el orden de prioridad sería: prioridad 1 el grupo OH; prioridad 2 el grupo COOH; prioridad 3 el resto de la cadena y prioridad 4 el H. En consecuencia en la estructura (I) las configuraciones de los carbonos sería:



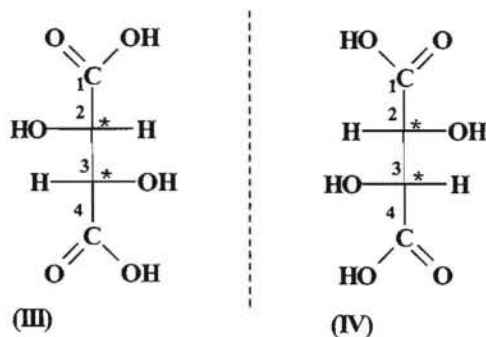
para el C-3 el orden de prioridad sería el mismo que para cada grupo del carbono C-2.



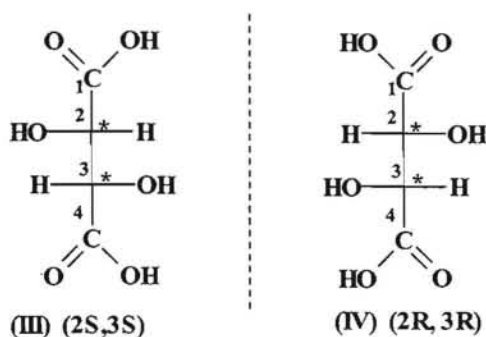
La configuración para la forma meso es pues:



Los otros dos estereoisómeros se pueden representar girando la posición de los sustituyentes de uno de los carbonos quirales C-2 ó C-3.

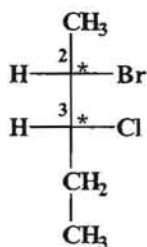


Asignando las prioridades a los grupos sustituyentes en el C-2 resulta una configuración S y en el C-3 la configuración es S en la estructura (III), con lo cual tendremos:

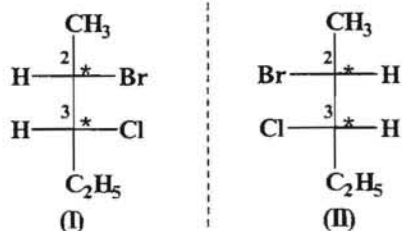


Las estructuras (III) y (IV) que son imágenes especulares no superponibles se dice que son *enantiómeros* entre sí, mientras que dichas estructuras y la estructura (I) ó (II) que no son imágenes especulares se dice que son entre sí *diastereoisómeros*.

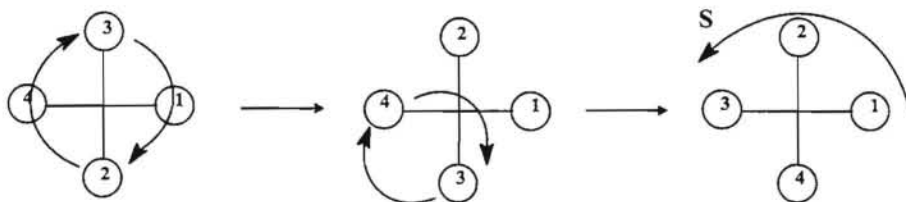
c) El 2-bromo, 3-cloro pentano presenta dos carbonos quirales, el C-2 y el C-3 y la estructura de Fischer sería la siguiente, en la cual se puede observar que no hay plano de simetría, por lo tanto no presenta mesomería.



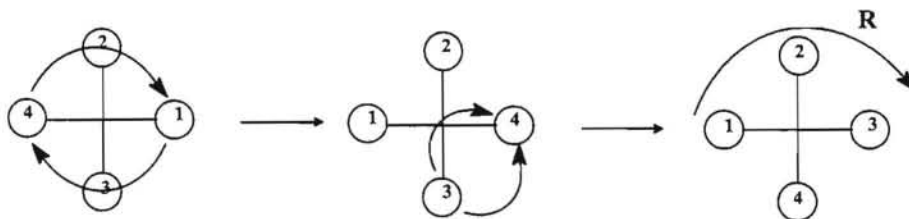
Como tiene dos carbonos quirales, el número de estereoisómeros posibles sería $2^2 = 4$. Partiendo de la estructura indicada, los estereoisómeros posibles serían:



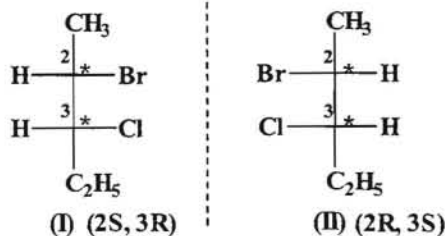
El orden de prioridad para los sustituyentes del carbono C-2 sería: prioridad 1 para el Br; prioridad 2 para el resto de la cadena carbonada; prioridad 3 para el grupo metilo y prioridad 4 para el hidrógeno. En consecuencia la prioridad para el carbono C-2 es:



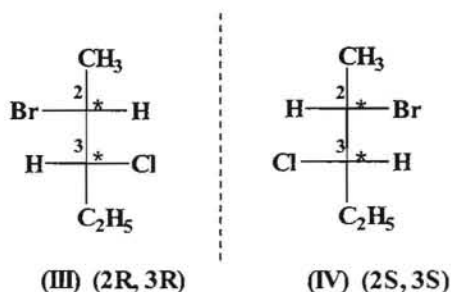
Para el carbono C-3 la prioridad 1 correspondería al Cl; prioridad 2 la cadena carbonada superior; prioridad 3 el grupo etilo y prioridad 4 el H, por lo que la configuración para dicho carbono sería:



De acuerdo con esto las configuraciones de las dos estructuras indicadas son:



Los otros dos estereoisómeros se pueden obtener girando los grupos en uno de los carbonos quirales:

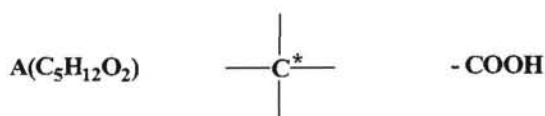


Las estructura (I) y (II) al igual que la (III) y (IV) son enantiómeros entre sí, ya que son imágenes especulares no superponibles, mientras que la estructura (I) y la (II) con las estructuras (III) y (IV) y viceversa son diastereoisómeros entre si.

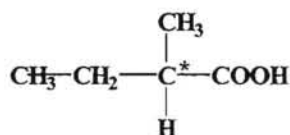
-- ooo0ooo --

2.- Un compuesto A(C₅H₁₂O₂) es ópticamente activo y es capaz de reaccionar con bicarbonato sódico (NaHCO₃) formando la correspondiente sal y desprendiendo CO₂. Determinar la estructura de A indicando los posibles estereoisómeros y las correspondientes configuraciones R, S.

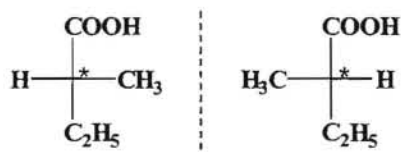
Si nos dicen que el compuesto es ópticamente activo significa que tiene que haber un carbono quiral, es decir, un carbono unido a cuatro grupos distintos. Si además es capaz de reaccionar con NaHCO₃ para formar una sal, nos indica que se trata de un ácido carboxílico.



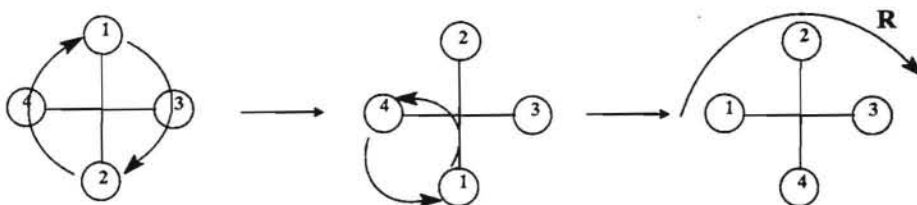
La estructura deber ser:



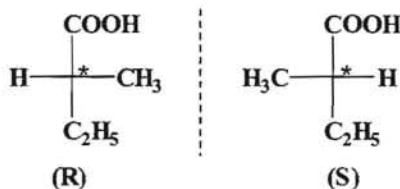
La estructura de Fischer sería teniendo en cuenta que el grupo más oxidado, en este caso el grupo carboxílico, se debe colocar en la parte superior de la cruz.



Las prioridades serían para la primera estructura: prioridad 1 el grupo COOH; prioridad 2 el grupo etilo; prioridad 3 el grupo metilo y prioridad 4 el H.



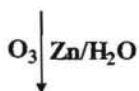
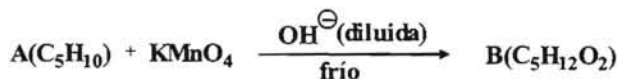
Con lo cual las configuraciones serían:



-- ooo0ooo --

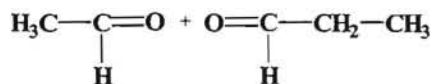
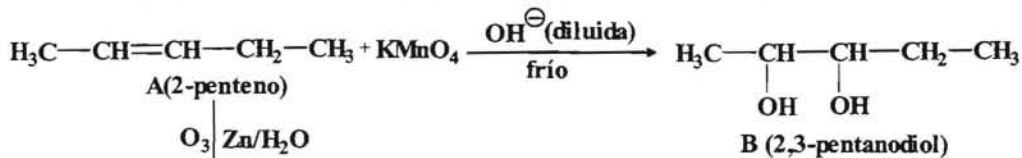
3.- Cuando el compuesto A(C₅H₁₀) se trata con KMnO₄ en una disolución alcalina diluida y en frío se obtiene el compuesto B(C₅H₁₂O₂). La ozonólisis de A en medio reductor da lugar a la formación de dos aldehídos de dos y tres átomos de carbono respectivamente. Determinar la estructura de A y B indicando todos los posibles estereoisómeros.

El esquema de las reacciones que se indican sería:



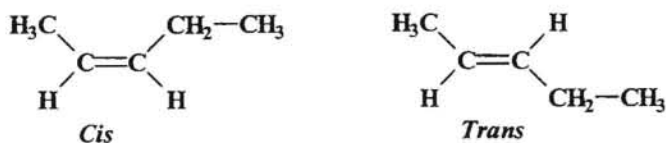
aldehído de 2C(etanal) + aldehído de 3C (propanal)

La reacción de A con KMnO₄ en las condiciones indicadas es una reacción de hidroxilación, la cual teniendo en cuenta que A tiene una insaturación, podríamos considerar que se trata de un alqueno, con lo que B sería un diálcohol (glicol). Asimismo al indicarnos que la ozonólisis da lugar a dos aldehídos de 2 y 3 átomos de carbono que serían el etanal y el propanal, podemos considerar que A sería el 2-penteno y en consecuencia B sería el 2,3-pentanodiol.

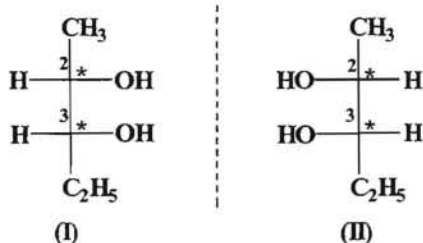


Tanto A como B presentan estereoisómeros, en el caso del compuesto A puede presentar isomería *cis-trans*, mientras que en B tenemos dos carbonos quirales, el C-2 y el C-3.

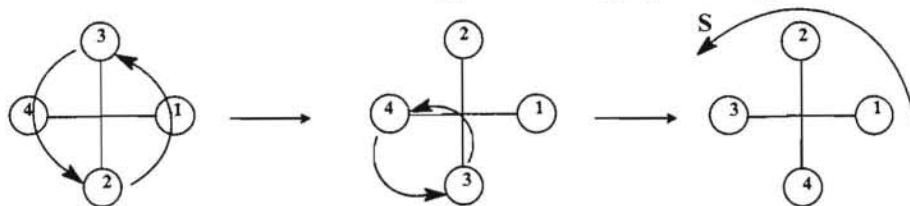
Así pues para el compuesto B los isómeros posibles son:



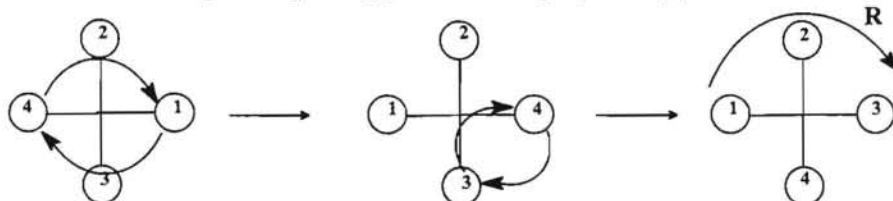
En el caso de compuesto B como tiene 2 carbonos quirales, el número de estereoisómeros es $2^2 = 4$, que serían:



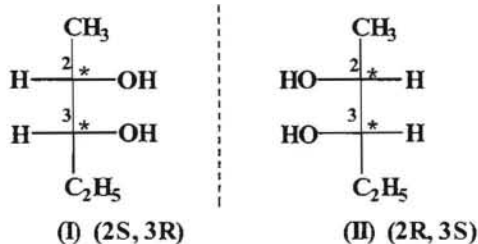
En la estructura (I) y para el carbono C-2 las prioridades serían: prioridad 1 el grupo OH; prioridad 2 el resto de la cadena carbonada; prioridad 3 el grupo metilo y prioridad 4 el H.



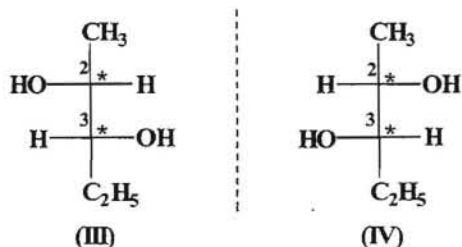
Para el carbono C-2 las prioridades son: prioridad 1 el grupo OH; prioridad 2; el resto de la cadena carbonada (parte superior); prioridad 3 el grupo etilo y prioridad 4 el H.



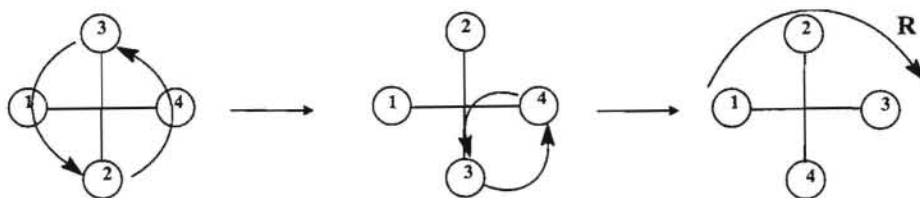
Luego las configuraciones son:



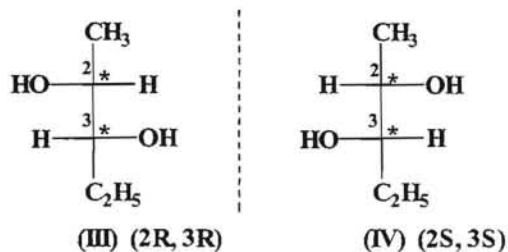
Los otros dos estereoisómeros serían:



En la estructura (III) y para el carbono C-2 las prioridades serían: prioridad 1 el grupo OH; prioridad 2 el resto de la cadena carbonada; prioridad 3 el grupo metilo y prioridad 4 el H.



Para el carbono C-3 la configuración sería R como en el caso anterior.



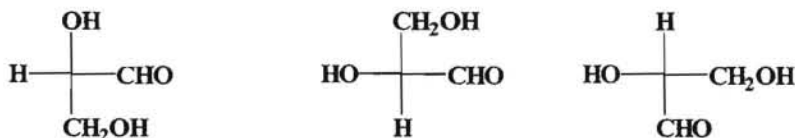
--ooo0ooo --

PROBLEMAS A RESOLVER

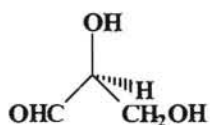
1.- En las siguientes fórmulas estructurales, señalar con un asterisco los carbonos que son quirales e indicar si hay carbonos quirales iguales o diferentes.

- a) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
d) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ e) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

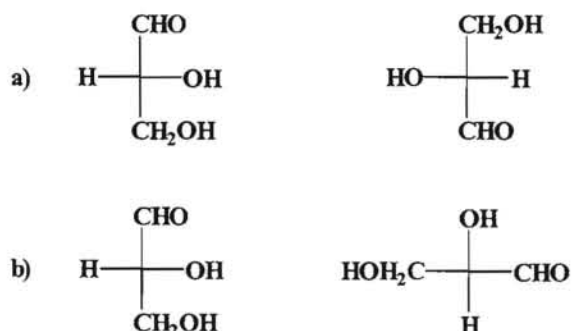
2.- Indicar cuales de las siguientes configuraciones del gliceraldehído son **D** y cuales son **L**.



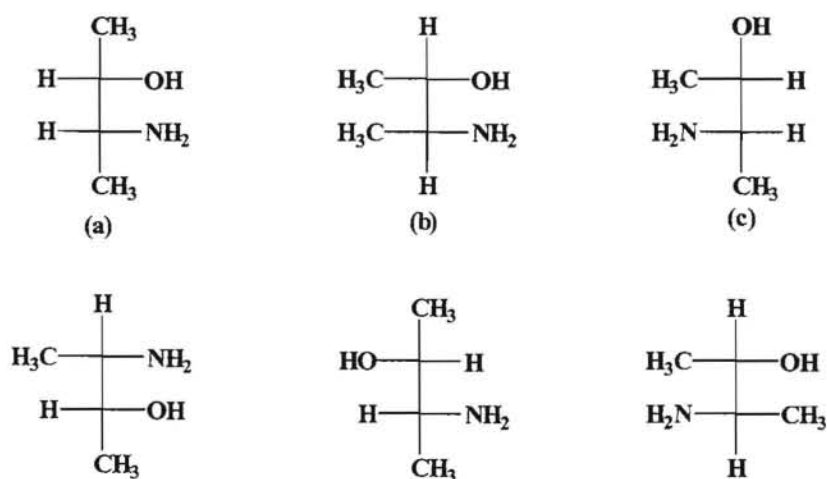
3.- Indicar, de acuerdo con la convención de Cahn-Ingold-Prelog, si la siguiente configuración es **R** o **S**.



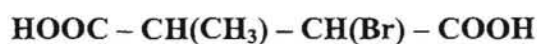
4.- Indicar en las siguientes proyecciones de Fischer, la relación que existe entre cada par de fórmulas.



5.- Indicar en las siguientes configuraciones, correspondientes al **3-amino-2-butanol**, quienes representan el mismo isómero óptico.

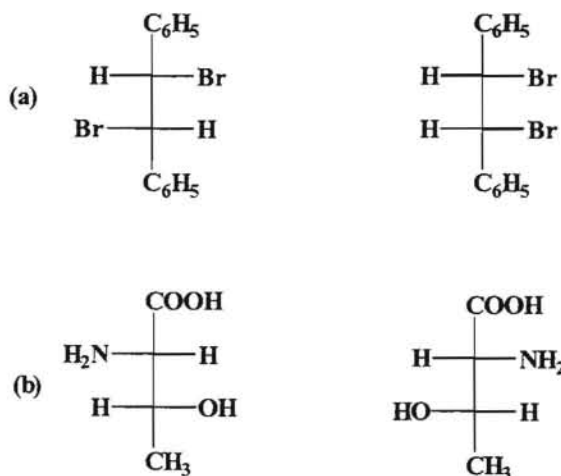


6.- Escribir las fórmulas de proyección para todos los estereoisómeros del siguiente compuesto:



Indicar cuales son enantiómeros y cuales diastereoisómeros

7.- Los siguientes pares de compuestos, ¿qué isomería presentan?. Indicar si son enantiómeros, epímeros o diastereoisómeros.



Señalar los isómeros que sean ópticamente activos.

8.- Dibujar las fórmulas estereoquímicas para los posibles estereoisómeros de los siguientes compuestos:

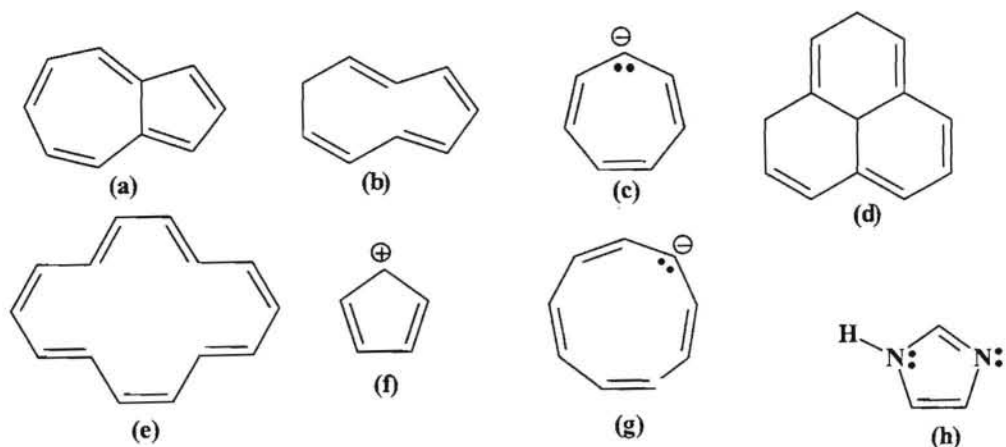
a) **1,2-dibromopropano.**

b) **3,4-dibromo-3,4-dimetilhexano.**

Indicar en cada caso la configuración **R**, **S**.

COMPUESTOS AROMÁTICOS

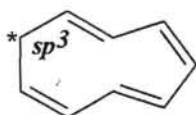
1.- Haciendo uso de la regla de Hückel, indicar cuales de los siguientes compuestos son aromáticos.



Suponiendo que todas las estructuras indicadas son planas vamos a analizar si tienen o no carácter aromático en cada caso:

a) Como se puede ver presenta una estructura cíclica con un sistema conjugado y todos los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 . Como se puede comprobar el número de electrones π del sistema es 10, con lo cual es un sistema $4N + 2$ ($4 \cdot 2 + 2$) y por lo tanto es un sistema aromático.

b) Aunque se trata de una estructura cíclica con un sistema conjugado, tiene un átomo de carbono (*) que presenta una hibridación sp^3 con lo cual no puede ser aromático, ya que para que sea aromático los átomos de carbono deben presentar hibridación sp^2 (o a lo sumo sp) de forma que disponga de orbitales p sin hibridar que permitan la deslocalización electrónica.



c) Esta estructura no tiene carácter aromático ya que el sistema aunque es cíclico y tiene un sistema conjugado, el número de electrones π del sistema serían 6 que pertenecen a los tres dobles enlaces y 2 del par solitario que harían un total de 8 y serían entonces un sistema $4N$ ($4 \cdot 2$).

d) Al igual que en el caso b) hay átomos de carbono con hibridación sp^3 con lo cual no disponen de orbitales p sin hibridar que permitan la deslocalización electrónica.

e) Tenemos una estructura cíclica con un sistema conjugado en donde el número de electrones π es 14 con lo cual según la regla de Hückel es un sistema $4N + 2$ ($4 \cdot 3 + 2$), luego se trata de un sistema aromático.

f) En este caso nos encontramos con una estructura cíclica con un sistema conjugado en el que todos los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y la estructura es plana. En esta estructura el número de electrones π es 4, es decir, se trata de un sistema $4N$ ($4 \cdot 1$), por lo tanto este compuesto no es aromático.

g) Al igual que en el catión anterior tenemos una estructura cíclica con un sistema de enlaces π conjugados en el cual todos los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y si admitimos que la estructura es plana, según la regla de Hückel es un sistema $4N$ ya que el número de electrones π es ocho.

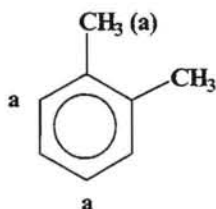
h) Esta estructura tiene en principio cuatro electrones π , pero hay que tener en cuenta que contiene dos átomos cada uno de ellos con un par de electrones solitarios. Así, el átomo de nitrógeno que está unido al átomo de hidrógeno presenta una hibridación sp^2 con lo cual el par de electrones solitario contribuiría a dar carácter aromático al compuesto ya que entonces tendría seis electrones π , con que cumpliría con la regla $4N+2$ ($4 \cdot 1 + 2$) y entonces sería un compuesto aromático.

En consecuencia, el átomo de nitrógeno que está unido al hidrógeno no sería muy básico, ya que ello implicaría la pérdida de la estabilidad aromática. Por el contrario, el otro átomo de nitrógeno sería básico, ya que puede ceder el par de electrones sin que afecte al sextete aromático.

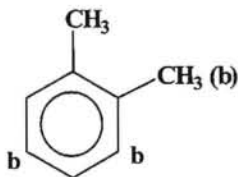
-- 0000000 --

2.- Cuando se hace reaccionar el **o-xileno** con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico se obtienen dos compuestos cuyos porcentajes son 58 % y 42 % respectivamente. Indicar de qué compuestos se trata y a cual correspondería cada uno

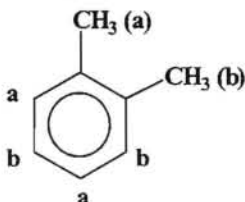
En el *orto*-xileno tenemos dos grupos alquilo (en este caso dos grupos metilo) los cuales son grupos activadores del anillo aromático y orientadores *orto-par*. En consecuencia vamos a considerar los efectos orientadores debidos a cada uno de los grupos metilo. El grupo metilo que vamos a señalar con la letra a orienta en las siguientes posiciones:



Por su parte el otro grupo metilo que señalamos con b orienta en las siguientes posiciones:



En consecuencia, las posibles posiciones en la que puede orientarse la entrada del grupo electrófilo, en este caso el grupo nitro, NO_2 , sería:

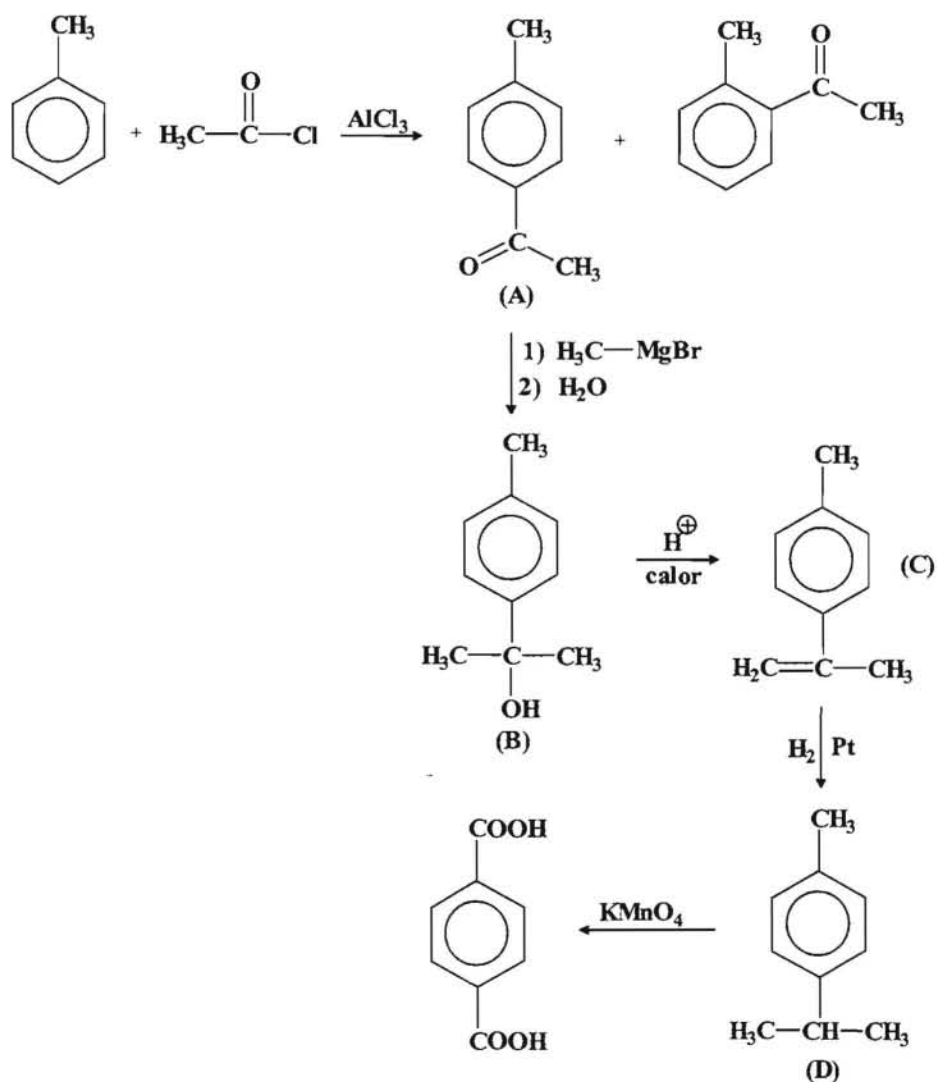


Como se puede ver las distintas posiciones son simétricas por lo cual los compuestos que se pueden obtener serían:

Vamos a calcular las insaturaciones de A, que serían:

$$\text{n}^\circ \text{ insaturaciones A} = \frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5$$

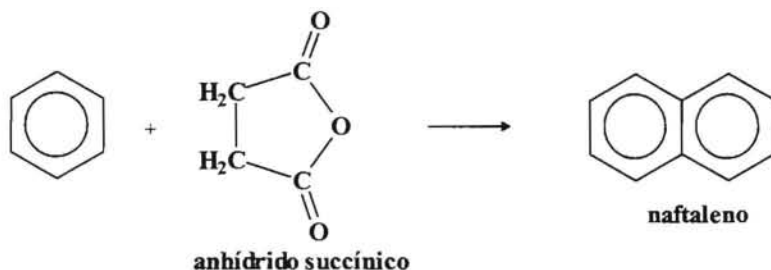
Esto nos indica que como se trata de un compuesto aromático (4 insaturaciones) el compuesto A tiene una insaturación además de las que corresponden al anillo bencénico, y si tenemos en cuenta que A se puede obtener por una alquilación esa insaturación corresponderá a un grupo carbonilo. La reacción de un reactivo de Grignard con un grupo carbonilo dará lugar a un alcohol que después sufre una deshidratación. Si tenemos en cuenta que A tiene un grupo acetilo como resultado de la acilación y después reacciona con yoduro de metilmagnesio, entonces podemos deducir que E debe ser el tolueno y A la p-metil acetofenona (metil, 4-metil fenil cetona).



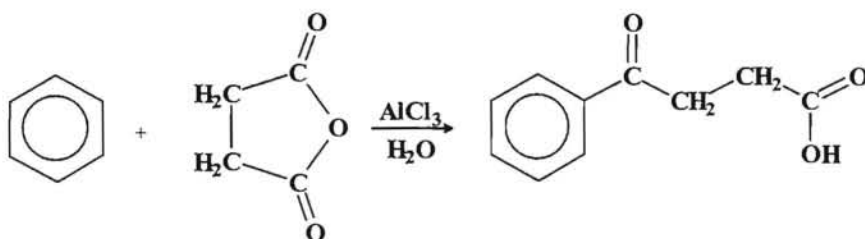
-- ooo0ooo --

4.- A partir del benceno y de anhídrido succínico como únicos compuestos orgánicos y haciendo uso de la acilación de Friedel-Crafts diseñar una síntesis para obtener el naftaleno.

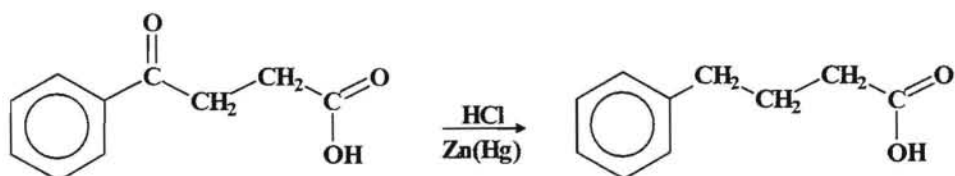
El proceso de síntesis que se quiere llevar a cabo sería:



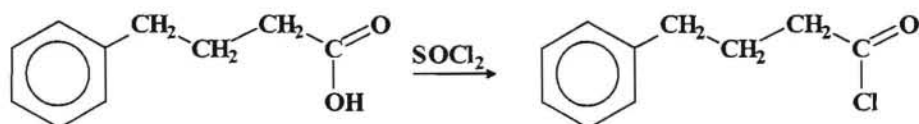
Como los anhídridos de ácido pueden actuar como agentes acilantes podemos llevar a cabo una acilación de Friedel-Crafts entre el benceno y el anhídrido succínico.

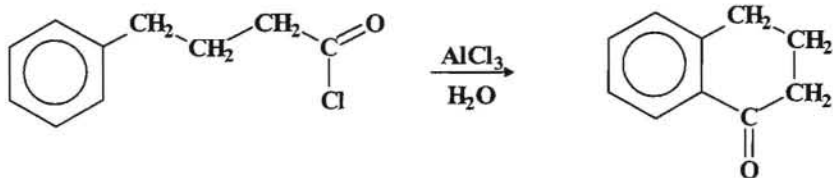


A continuación transformamos el grupo cetónico en un CH₂ mediante una reducción de Clemmensen.

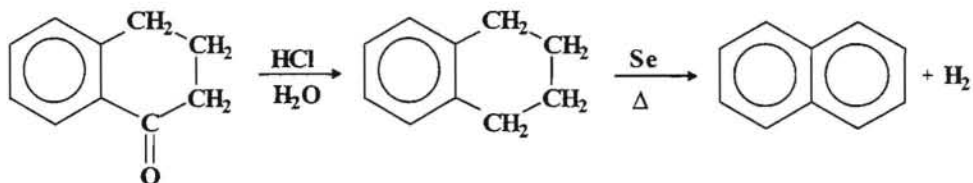


El siguiente paso sería transformar el ácido carboxílico en un cloruro de ácido, para lo cual se emplearía el cloruro de tionilo y luego procederíamos a llevar a cabo una acilación intramolecular para generar el segundo anillo.





Una vez que se ha formado el segundo anillo habrá que transformarlo en un anillo aromático, para ello primeramente reducimos el grupo cetónico mediante la reacción de Clemmensen y luego procedemos a una deshidrogenación utilizando un catalizador metálico.



-- ooo0ooo --

PROBLEMAS A RESOLVER

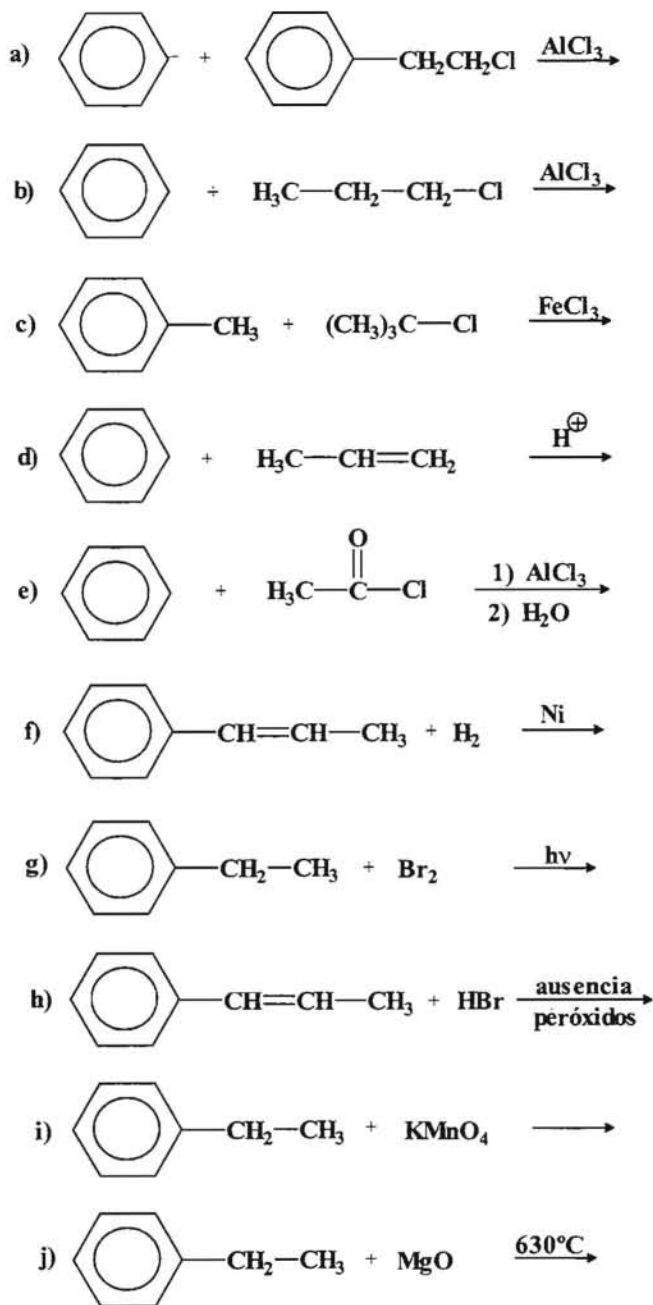
1.- Escribir las estructuras de los siguientes compuestos:

- a) Tolueno; b) Anilina; c) Fenol; d) ácido o-clorobenzoico
- e) o-dinitrobenceno; f) p-bromoanilina; g) 2,4,5-trinitrofenol
- h) 4-cloro-2,3-dinitrotolueno; j) 1,7,10-trimetilantraceno
- k) 1,7-dibromonaftaleno; l) 1-bromo-4-clorofenantreno.

2.- Escribir las estructuras y nombres de todos los isómeros de los siguientes compuestos:

- a) Dimetilbenceno; b) trimetilbenceno; c) clorobromotolueno
- d) dinitroclorotolueno.

3.- Completar las siguientes reacciones, indicando el nombre de los productos que se obtienen en cada caso.



4.- Proponer un mecanismo que explique la formación de los compuestos de las reacciones propuestas en los apartados e), g) y h) del problema 3.

5.- Clasificar los siguientes grupos funcionales según su carácter orientador:

- a) $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ b) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ c) $-\text{SH}$ d) $-\text{NO}_2$
e) $-\text{COOH}$ f) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ g) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ h) $-\text{OH}$

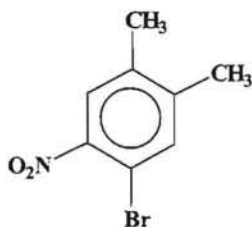
6.- Colocar los siguientes compuestos en orden creciente de reactividad hacia la reacción de cloración:



7.- Indicar cual es la estructura y el nombre de los compuestos principales que se obtienen en la nitración de los siguientes compuestos, indicando en cada caso si la reacción es más rápida o más lenta que con el benceno.

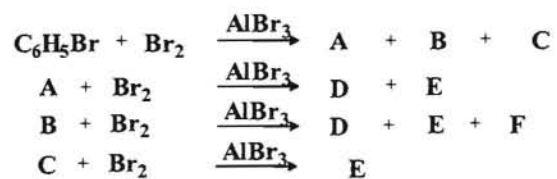
- a) N-metilnilina b) acetanilida c) clorobenceno
d) benzonitrilo e) n-propilbenceno f) benzoato de etilo

8.- Indicar de que compuesto partiría (benceno, tolueno u o-xileno) para obtener el compuesto que se indica, ¿qué reacciones llevaría a cabo y cual sería el orden más conveniente?.



9.- Haciendo uso de la acilación de Friedel-Crafts proponer una síntesis para obtener el etilbenceno partiendo del benceno.

10.- La reacción del bromación en presencia de un catalizador (AlBr_3) del bromobenceno da lugar a la formación de tres compuestos isómeros A, B y C. Una vez separados, cada



uno de ellos se vuelve a bromar de forma independiente obteniéndose los siguientes isómeros:

Determinar cuales son las estructuras de los diferentes isómeros señalados con letras.

ALCOHOLES, HALOGENUROS DE ALQUILO Y ÉTERES

1.- Se disponen de seis muestras de laboratorio sin etiqueta de identificación y de las cuales se conoce que en cada una de ellas hay solo uno de los siguientes compuestos: 1-pentanol; 2-metil-2-butanol; 3-penten-1-ol; 4-pentin-1-ol; éter butílico y 2-penten-1-ol. ¿Cómo se podría identificar el contenido de cada muestra haciendo uso de ensayos químicos sencillos?

Si hacemos reaccionar cada una de las muestras con Na, podríamos descartar el éter, ya que este no presentaría reacción, mientras que los alcoholes darían lugar a reacción lo cual se puede comprobar por el desprendimiento de hidrógeno.



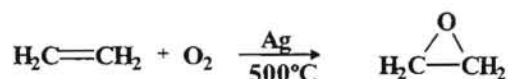
Los alcoholes que presentan insaturación se podrían identificar por reacción con Br_2 en CCl_4 observándose decoloración de la disolución. El alquino al ser terminal por tratamiento con una disolución de $Ag(I)$ o $Cu(I)$ daría lugar a la formación de un precipitado. Para poder diferenciar entre los dos alcoholes con doble enlace haríamos uso del ensayo de Lucas, por el cual el 2-penten-1-ol reaccionaría más rápidamente con dicho reactivo ya que formaría un catión alílico.

Finalmente para identificar los dos alcoholes saturados volveríamos a hacer uso del ensayo de Lucas por el cual distinguiríamos entre un alcohol primario y el otro terciario.

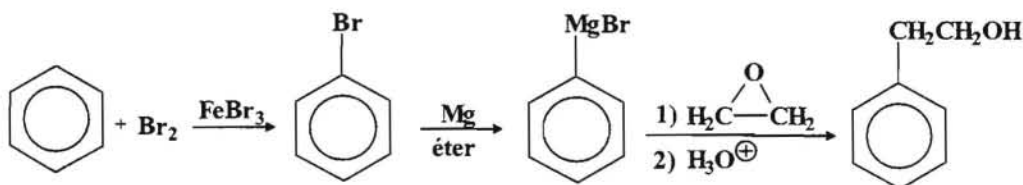
-- 0000000 --

2.- Diseñar una síntesis para la obtención del 1-fenil-2-butanol, partiendo del benceno y etileno como productos orgánicos y haciendo uso de los reactivos inorgánicos que se necesiten.

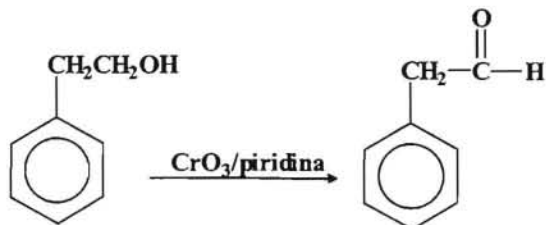
Para llevar a cabo el proceso haremos uso del óxido de etileno que es un éter cíclico de gran aplicación en los procesos de síntesis industrial. Para obtenerlo se parte del etileno:



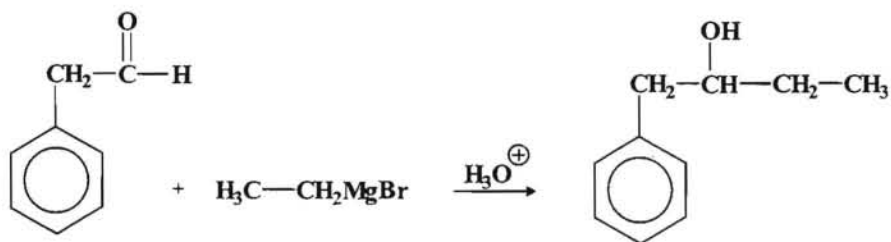
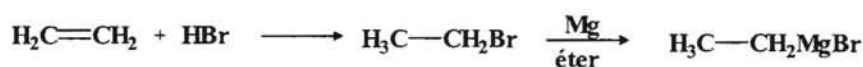
Por otro lado hacemos reaccionar el benceno con Br_2 en presencia de $FeBr_3$ como catalizador obteniéndose el bromobenceno que por reacción con Mg en presencia de éter dará lugar a la formación de un reactivo de Grignard, el cual reaccionará con el óxido de etileno para de esa forma obtener un alcohol.



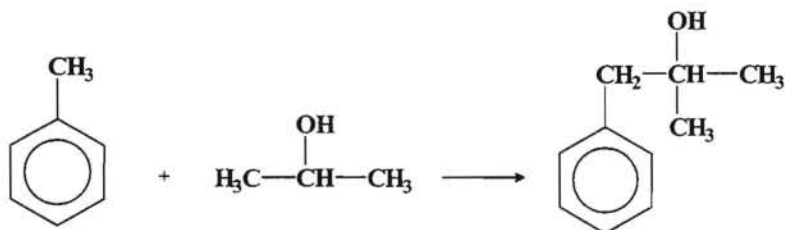
El alcohol así obtenido se somete a un proceso de oxidación para obtener el correspondiente aldehído.



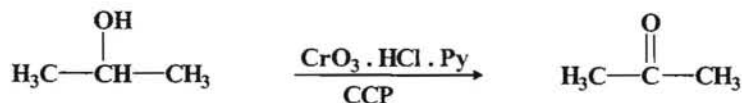
Con el fin de aumentar la cadena en dos carbonos y obtener un alcohol nos haría falta un reactivo de Grignard, el cual podemos obtener a partir del etileno.



Para obtener el compuesto deseado, si partimos del tolueno como parte aromática entonces tendremos que hacer uso de un alcohol de tres átomos de carbono y en este caso sería el 2-propanol el más conveniente.



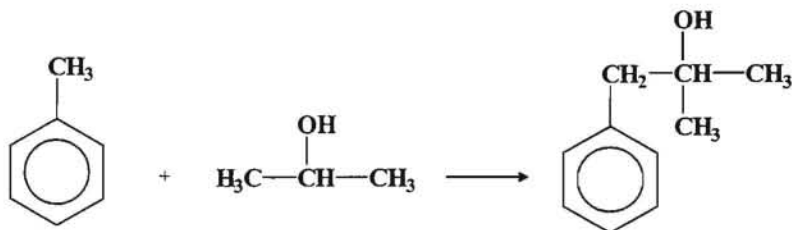
Podemos iniciar la síntesis transformando el 2-propanol en una cetona mediante una oxidación de forma que mediante una adición nucleofílica el grupo carbonilo así obtenido nos permitirá la formación de un alcohol terciario (carbinol).



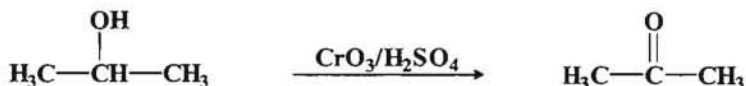
-- ooo0ooo --

3.- A partir de un alcohol con menos de cinco átomos de carbono y del tolueno, plantear una síntesis para obtener el 1-fenil-2-metil-2-propanol (*dimetilbencilcarbinol*).

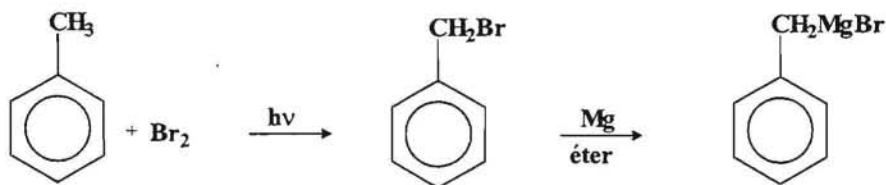
Para obtener el compuesto deseado, si partimos del tolueno como parte aromática entonces tendremos que hacer uso de un alcohol de tres átomos de carbono y en este caso sería el 2-propanol el más conveniente.



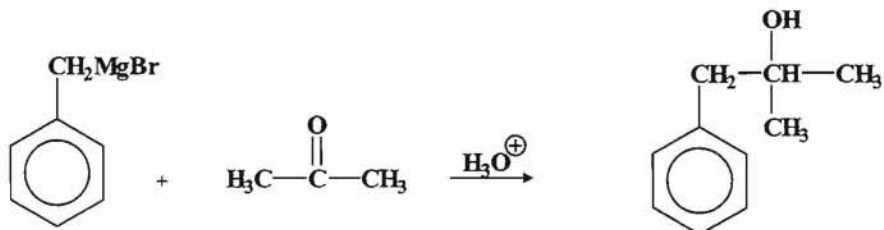
Podemos iniciar la síntesis transformando el 2-propanol en una cetona mediante una oxidación de forma que mediante una adición nucleofílica al grupo carbonilo así obtenido nos permitirá la formación de un alcohol terciario (carbinol).



Para introducir la parte aromática (bencílica) transformamos el tolueno en un reactivo de Grignard que realizará un ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo.



Finalmente el compuesto deseado se obtendría por el siguiente proceso:



-- ooo0ooo --

4.- Un compuesto A(C₄H₁₀O₂) por tratamiento con el cloruro de acetilo (CH₃COCl) da lugar a otro de fórmula C₆H₁₂O₃. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de piridina y calentando, se obtiene un compuesto de fórmula C₈H₁₄O₄.

Determinar la estructura del compuesto A y escribir la secuencia de reacciones señaladas.

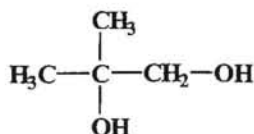
El número de insaturaciones del compuesto A(C₄H₁₀O₂) sería:

$$\text{número de insaturaciones} = \frac{2 \times 4 + 2 - 10}{2} = 0$$

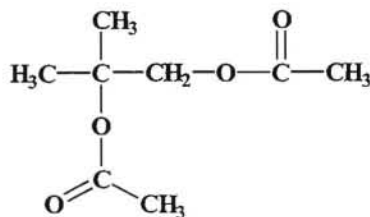
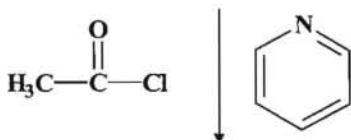
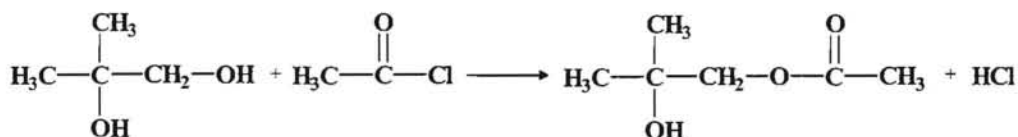
Este dato nos indicaría que A debe de tratarse de un alcohol o de un éter, si además según nos indica el enunciado reacciona con el cloruro de acetilo (cloruro de etanoilo) podemos suponer que se trata de un alcohol y concretamente de una reacción de esterificación.

En una primera fase se produce un compuesto de fórmula C₆H₁₂O₃ lo cual nos indicaría que el alcohol ha reaccionado con una molécula de CH₃COCl produciéndose la esterificación de un grupo OH. Posteriormente y en presencia de piridina y calor se produce la adición de una segunda molécula como se deduce de la fórmula del compuesto que se obtiene C₈H₁₄O₄, lo cual nos indica que se debe de tratar de un grupo OH terciario.

En consecuencia se puede proponer como estructura para el compuesto A la siguiente:



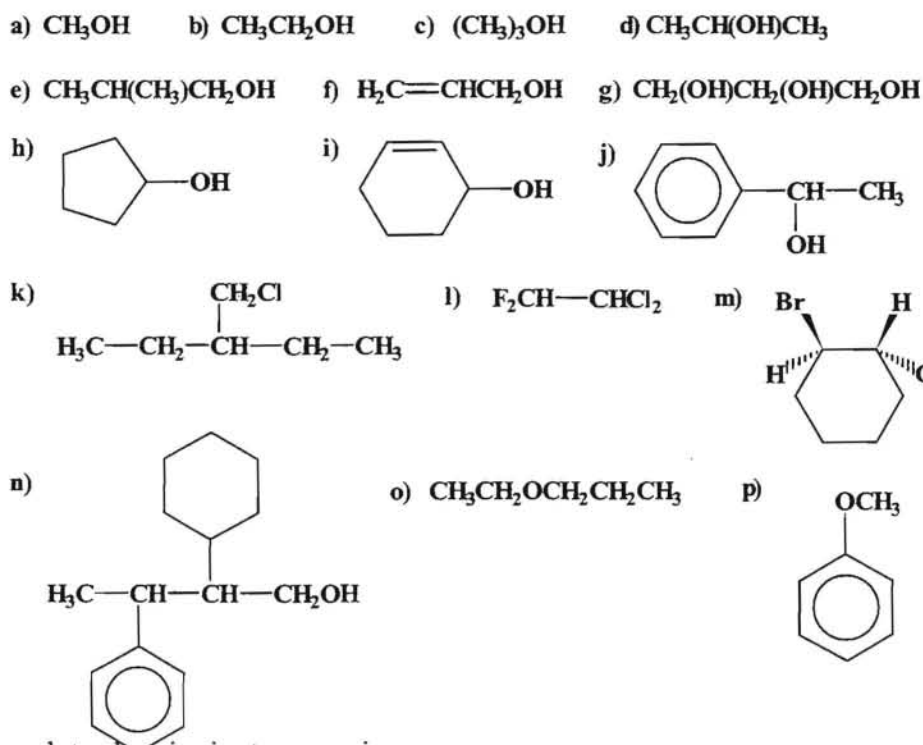
La secuencia de reacciones que tienen lugar debe ser:



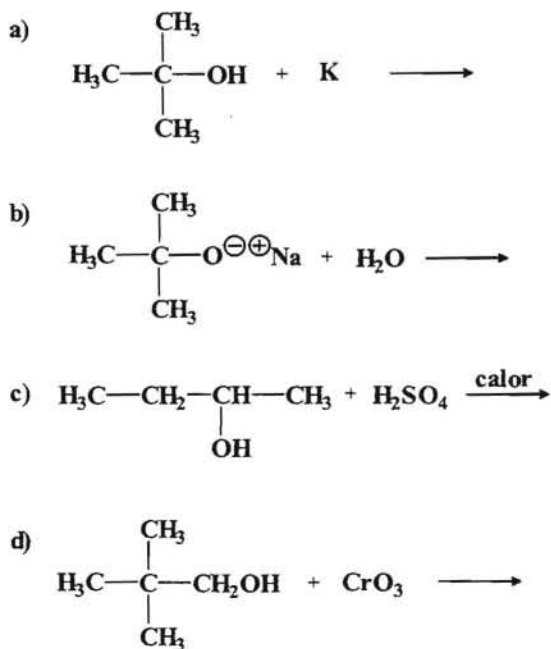
-- ooo0ooo --

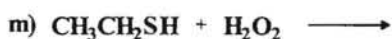
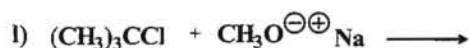
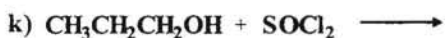
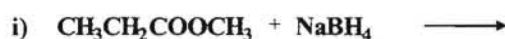
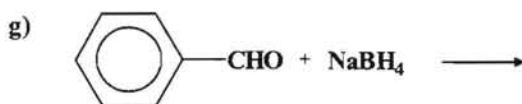
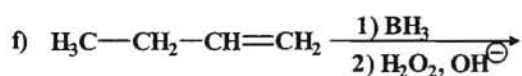
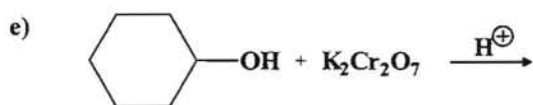
PROBLEMAS A RESOLVER

1.- Nombrar los siguientes compuestos según la nomenclatura de la IUPAC, indicando asimismo en el caso de los alcoholes si se trata de un alcohol primario, secundario o terciario.



2.- Completar las siguientes reacciones:





3.- Se desea diseñar una síntesis para obtener el 2-heptanol y para ello se dispone de metanal, etanal, propanal y óxido de etileno como reactivos orgánicos. Indicar de cual de ellos partiría y proponer un proceso para obtenerlo si se dispone de los reactivos inorgánicos que se necesiten.

4.- Indicar cual de los siguientes compuestos de cada uno de los pares que se indican es más ácido:

- Ciclopentanol y 3-clorofenol.
- Ciclohexanol y 2-clorociclohexanol.
- 2,2-dimetil-1-butanol y 1-butanol.

5.- Explicar de forma razonada cual es el producto mayoritario que se obtendría cuando se hace reaccionar el 1-ciclopentiletanol con una disolución de ácido bromhídrico concentrado.

6.- A partir de cualquier alcohol de menos de cinco átomos de carbono plantear una síntesis para obtener el 2,3-dimetil-2-pentanol haciendo uso del reactivo de Grignard.

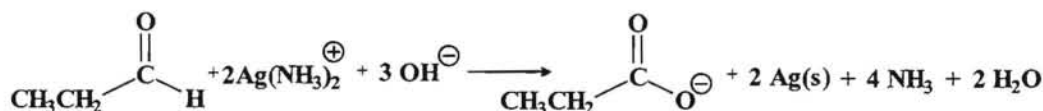
7.- Un compuesto A(C₁₄H₁₂) no reacciona con Ag(NH₃)⁺₂, pero es capaz de provocar la decoloración de una disolución de Br₂ en CCl₄, obteniéndose el compuesto B(C₁₄H₁₂Br₂). Por tratamiento de B con KOH en disolución metanólica se obtiene el compuesto C(C₁₄H₁₀) el cual tampoco reacciona con Ag(NH₃)⁺₂. Cuando se somete el compuesto A, a un proceso de oxidación con KMnO₄ se obtiene como único producto el ácido benzoico. Determinar las estructuras de los compuestos A, B y C.

ALDEHÍDOS Y CETONAS

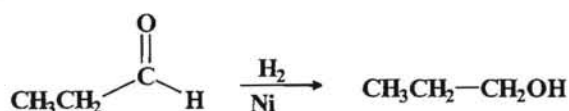
1.- Indicar el resultados de las reacciones que tienen lugar cuando se hace reaccionar el propanal con los siguientes reactivos:

- Reactivo de Tollens.
- Hidrógeno y un catalizador metálico.
- Dicromato potásico y ácido sulfúrico.
- Reactivo de Grignard y posterior hidrólisis con ácido mineral.
- Disolución acuosa saturada de bisulfito sódico.
- Hidruro de aluminio y litio.
- Hidroxilamina.
- Fenilhidrazina.
- 2,4-dinitrofenilhidrazina
- Hidróxido sódico diluido.

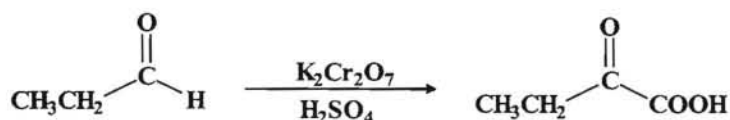
a) El reactivo de Tollens es un indicador característico de los aldehídos. Consiste en una disolución amoniacal de plata en medio alcalino que produce la oxidación del aldehído y el ion plata se reduce a plata metálica que precipita formando un depósito característico.



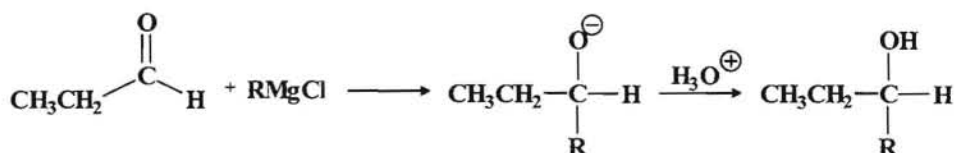
b) Cuando se hacer reaccionar un aldehído con hidrógeno en presencia de un metal como catalizador se produce la reducción del aldehído a alcohol.



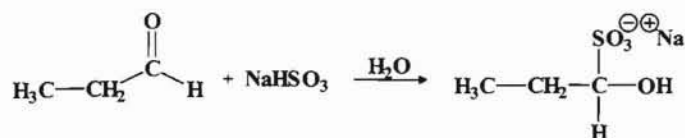
c) Se trata de una oxidación enérgica del aldehído para dar lugar al correspondiente ácido.



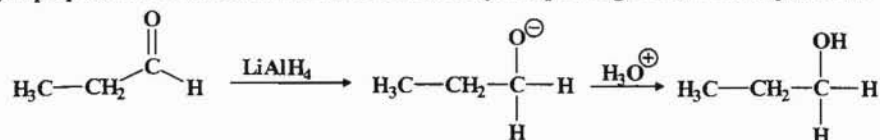
d) La reacción de un aldehído con un reactivo de Grignard da lugar a la formación de un alcohol secundario.



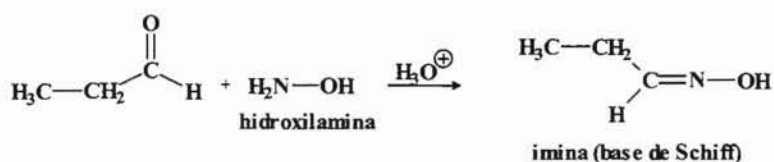
e) Los aldehídos y las metilcetonas reaccionan con la disoluciones de bisulfito sódico dando lugar a un compuesto de adición que cristaliza.



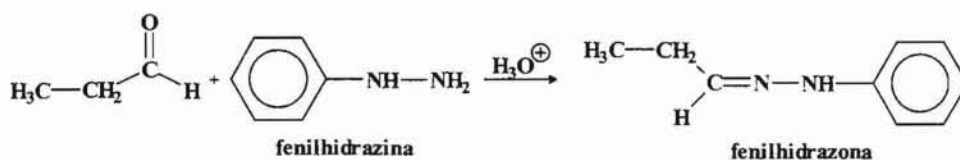
f) El propanal reacciona con el hidruro de aluminio y litio para dar lugar a un alcohol primario.



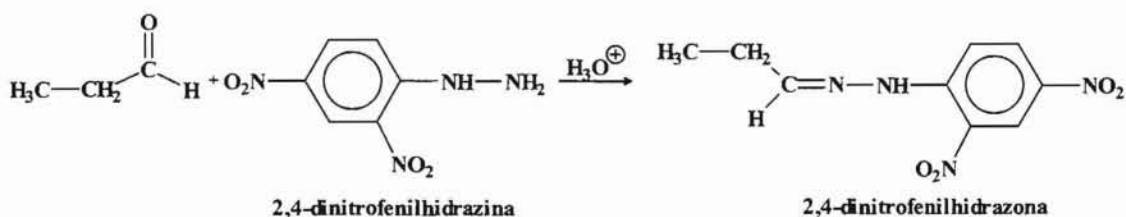
g) Los aldehídos dan lugar a reacciones de condensación con el amoníaco y sus derivados, en este caso la reacción con una hidroxilamina daría lugar a una imina (base de Schiff).



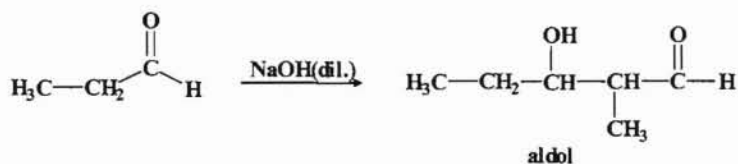
h) Si la reacción es con la fenilhidrazina se obtiene una fenilhidrazona.



i) Cuando reacciona con la 2,4-dinitrofenilhidrazina se obtiene la 2,4-dinitrofenilhidrazona.



j) La reacción del propanal con hidróxido sódico diluido tiene lugar mediante la adición aldólica formándose un aldol.



-- 0000000 --

2.- Indicar como puede distinguirse entre los siguientes pares de compuestos haciendo uso de ensayos químicos sencillos.

- a) CH_3CHO y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.
- b) CH_3CHO y CH_3COCH_3 .
- c) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
- d) CH_3COCH_3 y CH_3COOH .

- a) Para poder distinguir entre el etanal y el propanal se puede hacer uso del ensayo del haloformo que el etanal al disponer del grupo acetilo daría positivo este ensayo, mientras que el propanal no reaccionaría.
- b) En este caso los dos compuestos darían positivo el ensayo del haloformo por lo tanto para poder distinguir entre ellos se podría utilizar el reactivo de Tollens que nos indicaría cual de los dos es un aldehído, en este caso el etanal. También se podrían oxidar los dos compuestos dando el aldehído un alcohol primario y la cetona un alcohol secundario los cuales se podrían distinguir haciendo uso del ensayo de Lucas.
- c) Mediante el ensayo del haloformo se podría distinguir entre una metilcetona como sería el caso de la 2-butanona que daría positivo dicho ensayo y la 3-pentanona que no daría positivo el ensayo del haloformo.
- d) La propanona (acetona) se podría identificar haciéndola reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidrazina dando lugar a un compuesto sólido (una 2,4-dinitrofenilhidrazona). Por otro lado el ácido carboxílico se podría distinguir haciéndolo reaccionar con NaHCO_3 observándose el burbujeo característico por desprendimiento de CO_2 .

-- ooo0ooo --

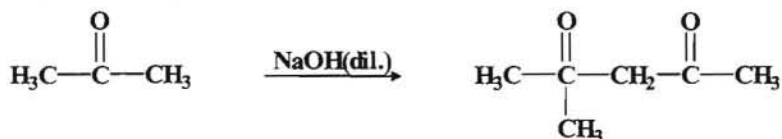
3.- Diseñar una síntesis para a obtención del 2,4-dimetilpentano, para lo cual se dispone del acetona y de yoduro de metilmagnesio como reactivos orgánicos.

El proceso que se pretende llevar a cabo sería en esquema:

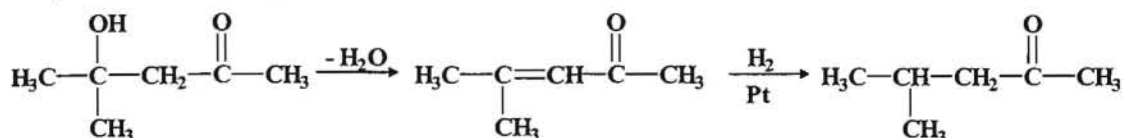


Si nos damos cuenta veremos que partimos de un compuesto con tres átomos de carbono (acetona) y tenemos que obtener un compuesto de siete átomos de carbono, haciendo uso además de un reactivo de Grignard con un grupo metilo.

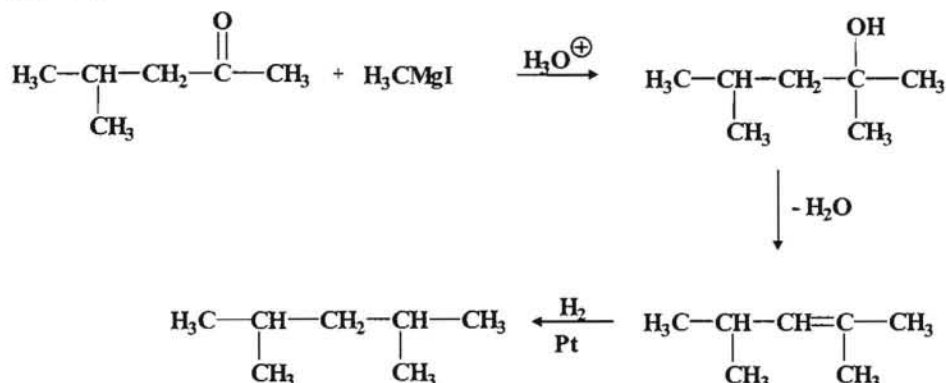
Un procedimiento a seguir sería duplicar el número de átomos de carbono de la cetona que disponemos para lo cual podemos hacer uso de la adición aldólica.



A continuación eliminamos el grupo OH mediante una deshidratación para luego saturar el compuesto con una hidrogenación catalítica.



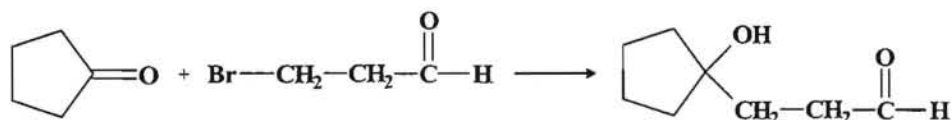
Finalmente mediante una adición nucleofílica del reactivo de Grignard sobre el grupo carbonilo nos permitirá obtener el compuesto deseado previa deshidratación y posterior hidrogenación del alcohol que se obtiene.



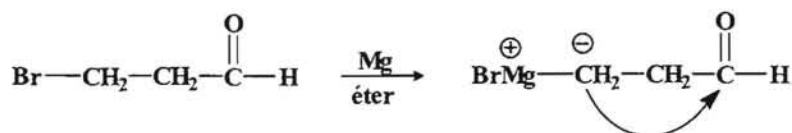
-- ooo0ooo --

4.- Partiendo de la ciclopentanona y del 2-bromopropanal diseñar una síntesis para la obtención del 2-(1-hidroxiciclopentil)propanal haciendo uso de un acetal como grupo protector para lo cual se dispone del etilenglicol (1,2-etanodiol).

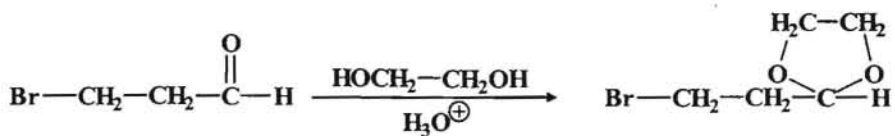
El proceso que se pretende llevar a cabo es el siguiente:



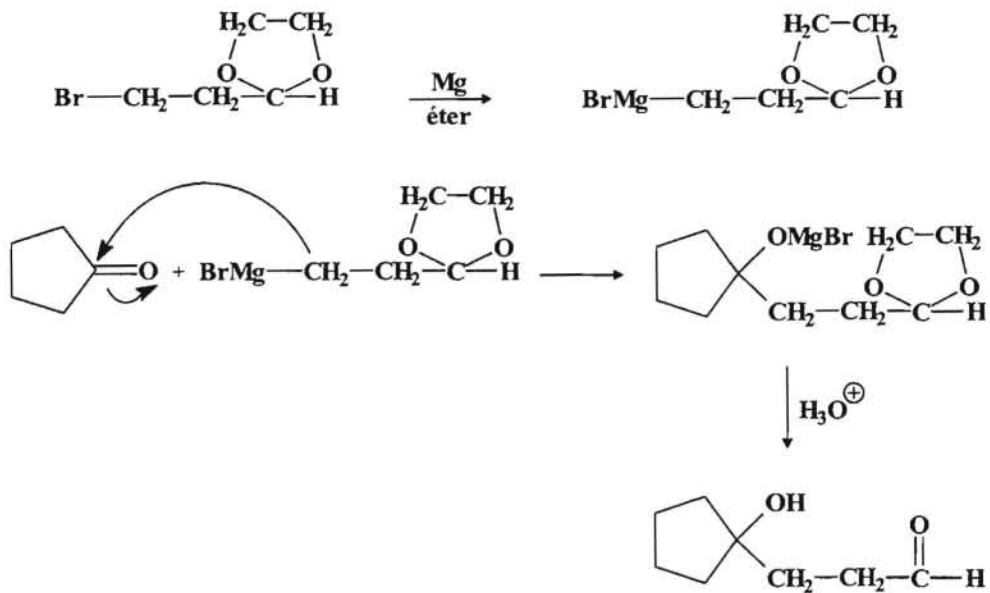
El procedimiento inicial que se podría plantear es formar un reactivo de Grignard a partir del compuesto halogenado, pero resulta un reactivo imposible, ya que la parte organometálica del reactivo de Grignard reaccionaría con el grupo carbonilo.



Para evitarlo podemos proteger el grupo carbonilo mediante la formación de un acetal con el etilenglicol y proceder a la formación de reactivo de Grignard.



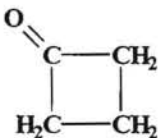
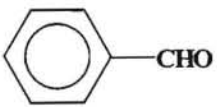
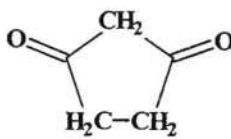
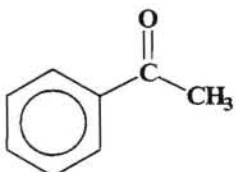
Una vez protegido el grupo carbonilo del aldehído procederemos a formar el reactivo de Grignard y a continuación se produce el ataque nucleofílico sobre el grupo carbonilo de la ciclopentanona.



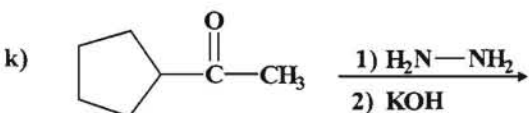
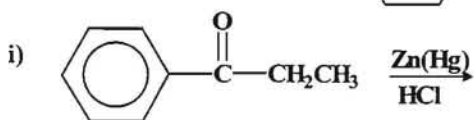
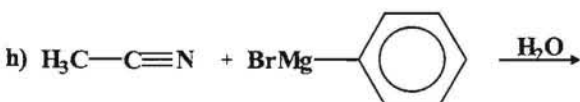
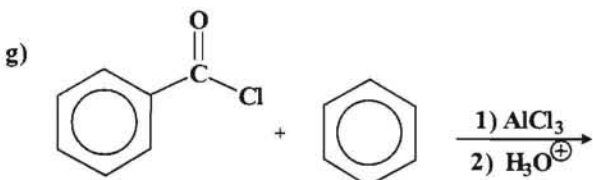
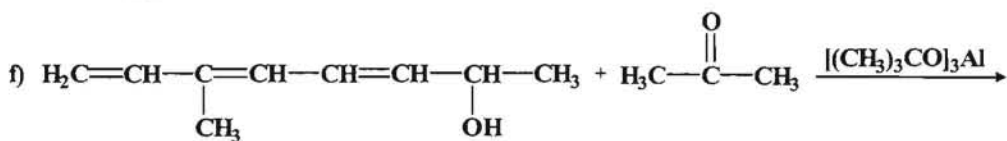
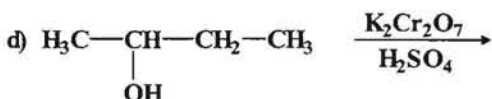
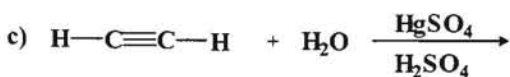
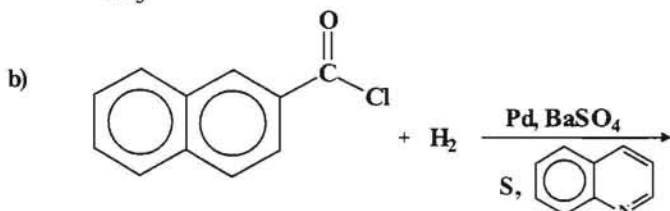
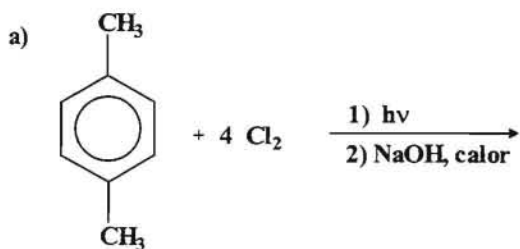
-- ooo0ooo --

PROBLEMAS A RESOLVER

1.- Nombrar los siguientes compuestos:

- a) HCHO b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ c)  d) CCl_3CHO
- e) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ f) $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$ g) 
- h) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ i)  j) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
- k) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ l) 

2.- Completar las siguientes reacciones y nombrar el producto obtenido.

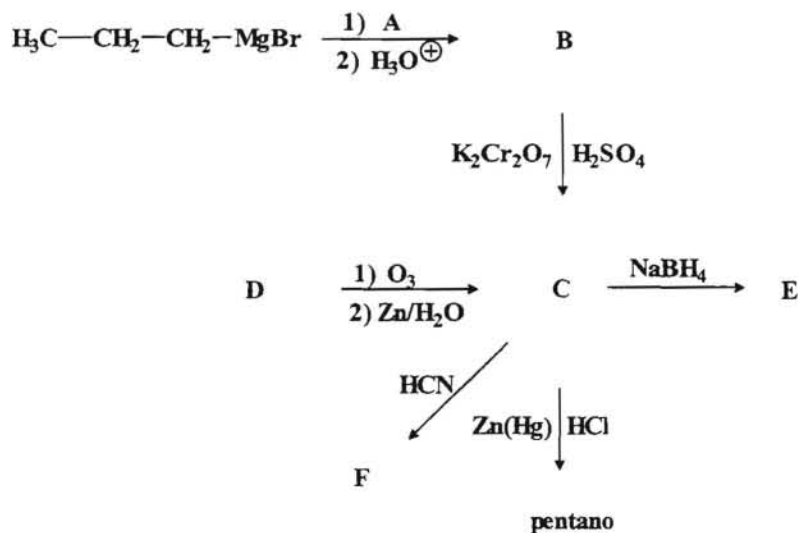


3.- A partir del etano como único compuesto orgánico y haciendo uso de los reactivos inorgánicos que considere necesarios, diseñar una síntesis para la obtención de la 3-hexanona.

4.- Indicar un reactivo mediante el cual se pueda purificar una mezcla de etanol y acetaldehído. Igualmente para la mezcla de acetona y isopropanol. Explicar las razones.

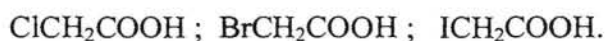
5.- Un compuesto A(C₆H₁₄O) tarda unos pocos minutos en reaccionar con el reactivo de Lucas. Por otro lado cuando se trata A con ácido sulfúrico diluido se obtiene el compuesto B(C₆H₁₂) que decolora una disolución de bromo en CCl₄. Cuando se somete B a una ozonólisis reductora se obtienen un compuesto C que da positivo el ensayo de Tollens y el del haloformo y otro compuesto D que da positivo el ensayo del haloformo pero negativo el ensayo de Tollens. Determinar las estructuras de los compuestos señalados con letras.

6.- Completar el esquema reaccional que se indica, determinando las estructuras de los compuestos señalados con letras.

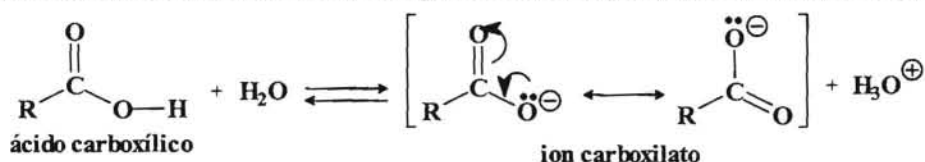


ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SUS DERIVADOS

1.- Ordenar los siguientes compuestos según el orden de acidez creciente.



Aún cuando los ácidos carboxílicos no son ácidos tan fuertes como los ácidos minerales típicos, sin embargo, son más ácidos que los otros grupos funcionales. En consecuencia, un ácido carboxílico se puede disociar en agua liberando un protón y formando un ion carboxilato.



Como se puede observar el ion carboxilato tiene la carga negativa deslocalizada entre los dos átomos de carbono, es decir, podemos decir que el ion carboxilato se encuentra estabilizado por resonancia.

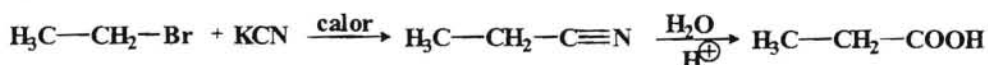
En consecuencia, cualquier sustituyente que desplace el equilibrio hacia la derecha, tiene como efecto un aumento de la acidez del compuesto en cuestión. En los compuestos indicados en el ácido acético se ha sustituido un átomo de hidrógeno por un halógeno. Los halógenos son atrayentes de electrones por lo cual tienden a estabilizar el ion carboxilato y por lo tanto aumentarán el carácter ácido y teniendo en cuenta que el Cl es más electronegativo que el Br y este a su vez más electronegativo que el I, el orden creciente de acidez sería:



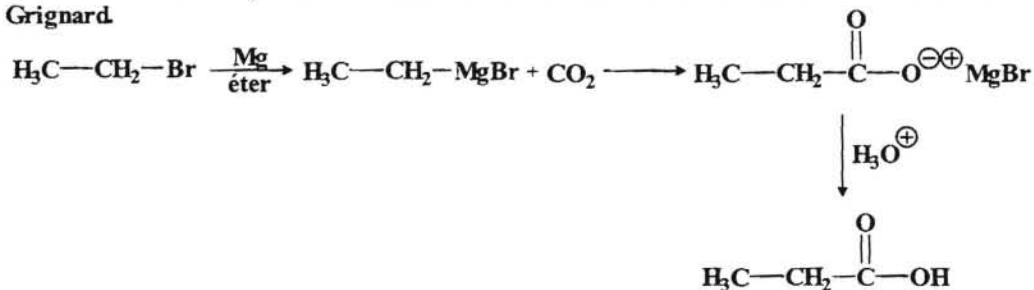
-- 0000000 --

2.- Se desea obtener ácido propanóico y solo se dispone de bromoetano como reactivo orgánico. Indicar los reactivos inorgánicos así como las reacciones que tienen lugar si se desea sintetizar dicho ácido.

Como se dispone de un haluro de alquilo como producto de partida para la síntesis del ácido, se podría proceder a la formación de un nitrilo seguida de hidrólisis.



Otra vía de síntesis podría ser mediante una carboxilación haciendo uso de un reactivo de Grignard.

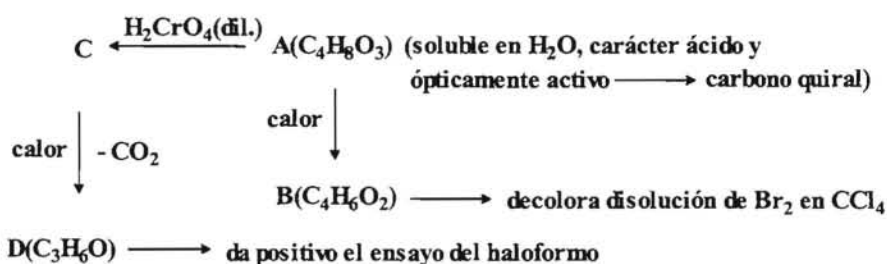


-- 0000000 --

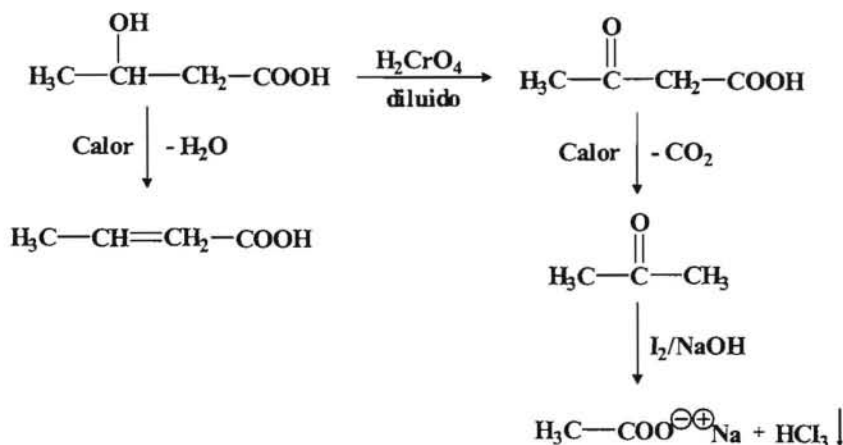
3.- Un compuesto A(C₄H₈O₃) es soluble en agua, dando una disolución ácida al papel indicador y además es ópticamente activo. Cuando A se calienta fuertemente se obtiene el compuesto B(C₄H₆O₂) que es ópticamente inactivo y provoca la decoloración de una disolución de Br₂ en CCl₄. Cuando se somete el compuesto A, a una oxidación con ácido crómico diluido se obtiene un compuesto C que por calentamiento se descarboxila dando lugar a un compuesto D(C₃H₆O) que da lugar a un precipitado amarillo cuando se le hace reaccionar con I₂ en una disolución de NaOH (ensayo del haloformo).

Determinar las estructuras de los compuesto A,B,C y D así como las reacciones que tienen lugar en cada caso.

Para tener una visión de conjunto del problema hagamos un esquema de los procesos que se indican en el enunciado del problema.



De acuerdo con el esquema reaccional A debe de ser un ácido carboxílico que además debe poseer un grupo hidroxilo, ya que a continuación sufre una deshidratación, luego entonces como es ópticamente activo debe de tratarse del ácido 3-hidroxi butanoico.

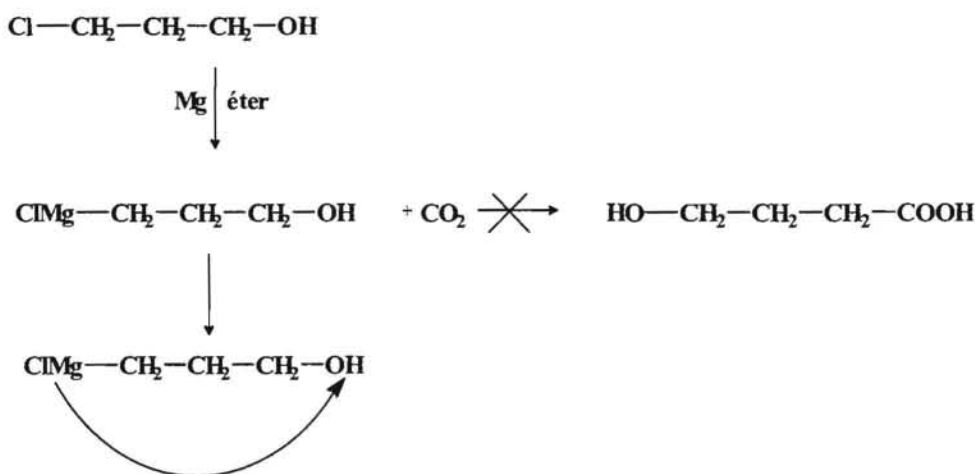


-- ooo0ooo --

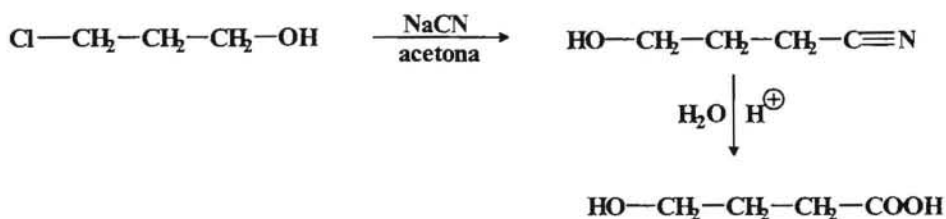
4.- Haciendo uso de la carboxilación de reactivo de Grignard y de la formación e hidrólisis de nitrilos, indicar cuál sería el proceso de síntesis adecuado para los siguientes casos:

- a) 3-cloro-1-propanol \longrightarrow ácido 4-hidroxitanoico
 b) Clorobenceno \longrightarrow ácido 2-feniletanoico
 c) 2-cloro-2-metilpentano \longrightarrow ácido 2,2-dimetilpentanoico
 d) Bromuro de bencilo \longrightarrow ácido fenilacético

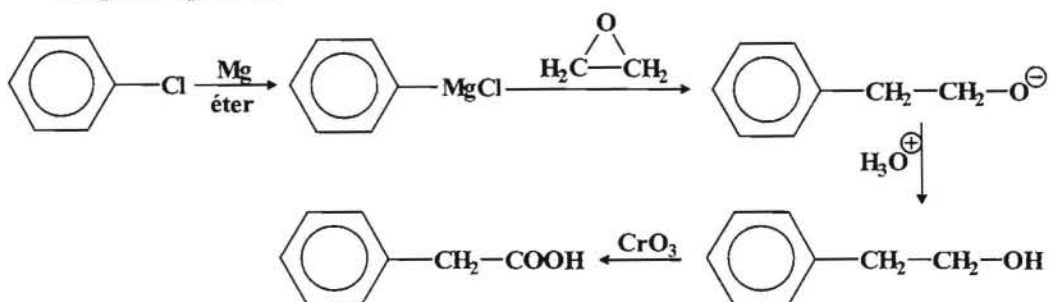
- a) El 3-cloro-1-propanol no se puede utilizar como reactivo de Grignard debido a la presencia del protón ligeramente ácido del grupo OH



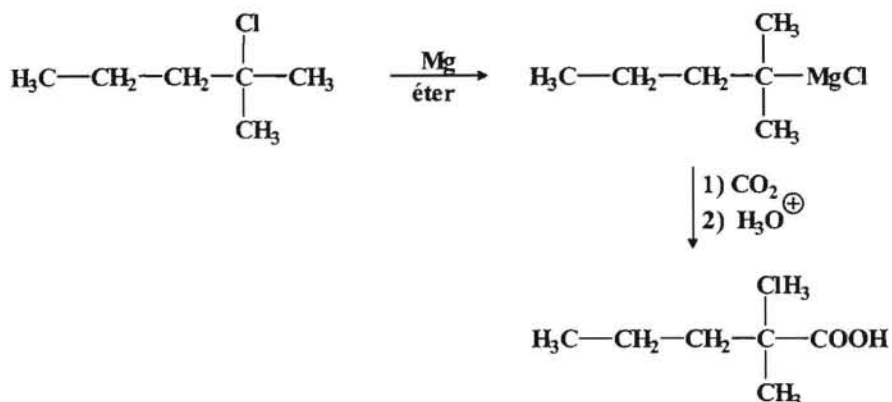
En este caso sería más factible realizar el proceso a través de la conversión a nitrilo seguida de una posterior hidrólisis.



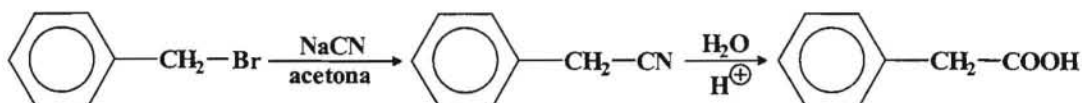
- b) Para transformar el clorobenceno en el ácido 2-feniletanoico hay que añadir una cadena de dos átomos de carbono, para lo cual podemos hacer uso del óxido de etileno de acuerdo con el siguiente proceso:



- c) En este caso al tratarse de un haluro de alquilo terciario no se favorece el proceso a través de la formación de un nitrilo, siendo más conveniente el proceso de carboxilación mediante un reactivo de Grignard.



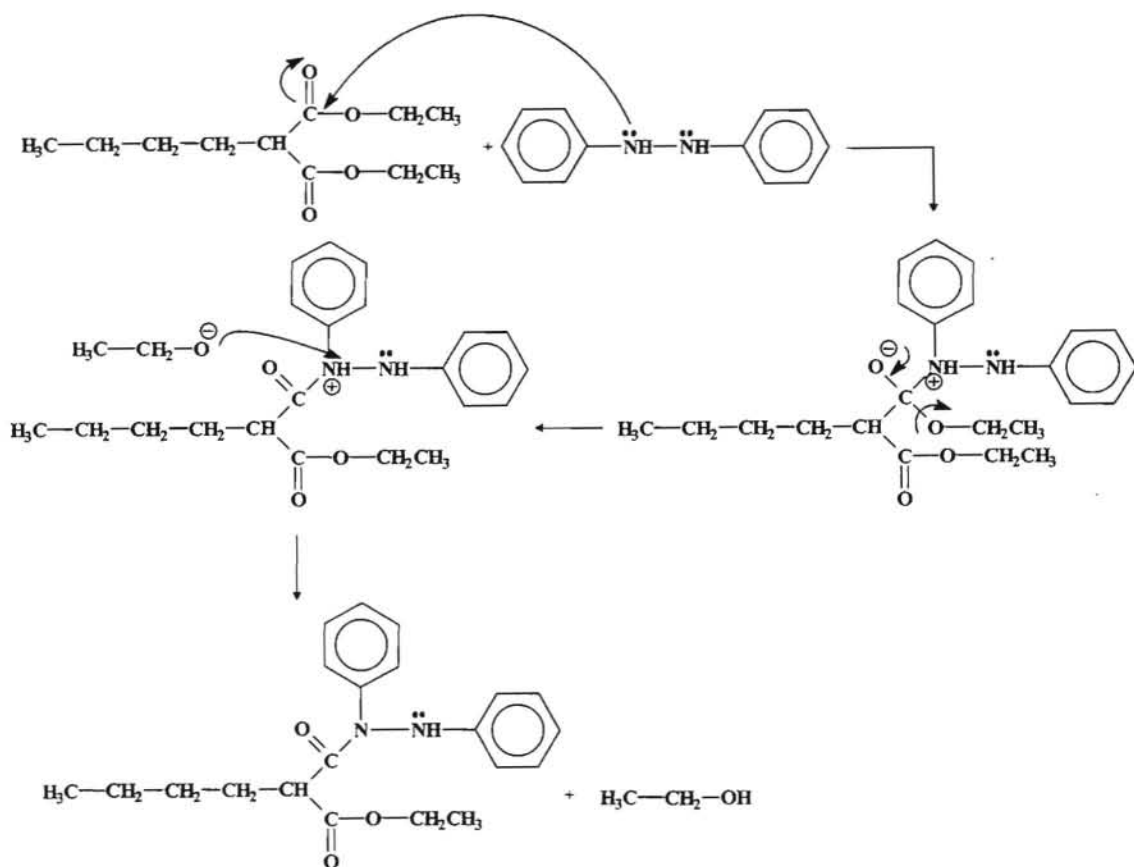
- d) Al tratarse de un haluro de alquilo primario se favorece el proceso a través de la formación de nitrilo con posterior hidrólisis.



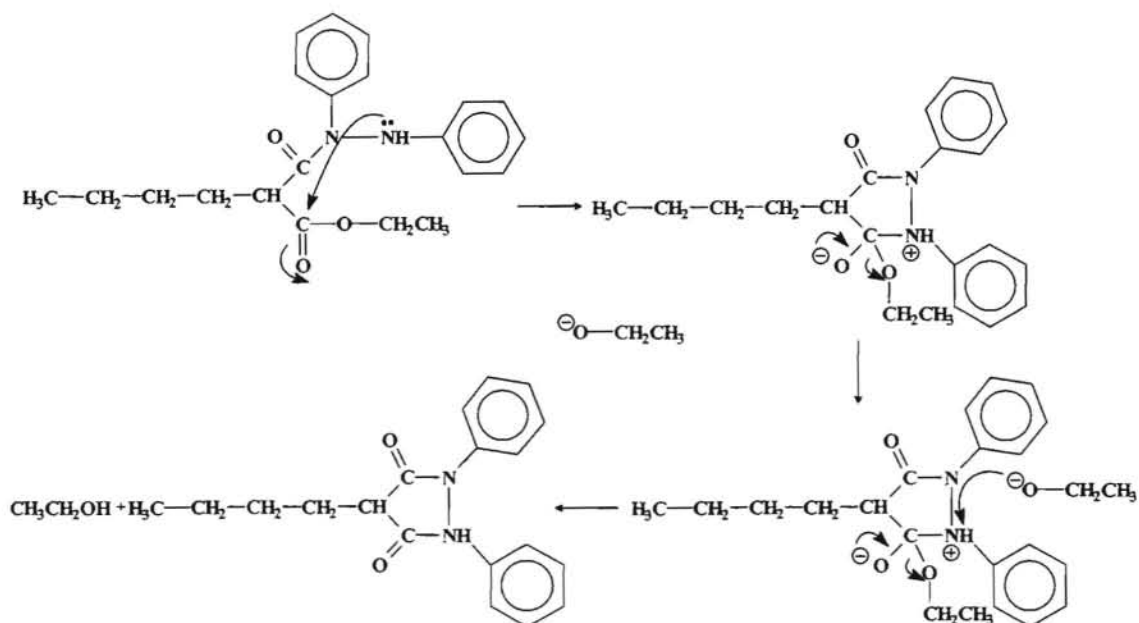
-- ooo0ooo --

5.- La *fenilbutazona* es un antiinflamatorio de fórmula $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, el cual se obtiene haciendo reaccionar el butilmalonato de dietilo (3-butil-propanodioato de dietilo) con la 1,2-difenilhidrazina. Determinar la estructura de la fenilbutazona así como el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción.

El mecanismo a través del cual tiene lugar la formación de la fenilbutazona es una sustitución nucleofílica, donde el nucleófilo es la 1,2-difenilhidrazina, el cual ataca al átomo de carbono electrófilo del grupo carbonilo con la subsiguiente salida del grupo etóxido que se estabiliza sustrayendo un protón. Posteriormente a través del otro átomo de nitrógeno se produce el ataque al carbono del otro grupo carbonilo dando lugar a la formación del ciclo. En consecuencia el proceso que tiene lugar sería:



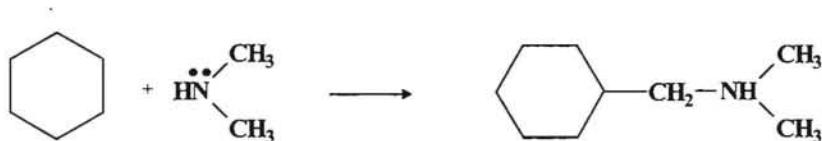
El otro átomo de nitrógeno posee un par de electrones pudiendo efectuar un ataque nucleofílico sobre el carbonilo del grupo éster.



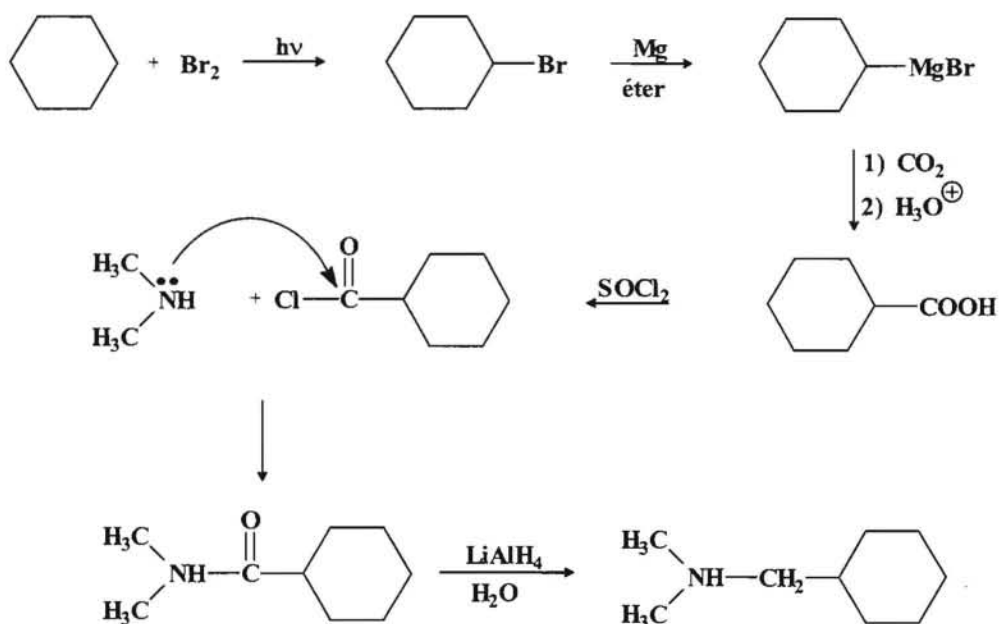
-- ooo0ooo --

6.- Partiendo del ciclohexano y de la dimetilamina como únicos compuestos orgánicos diseñar una síntesis para la obtención del N,N-dimetil-ciclohexilmetilamina. Hacer uso de los reactivos inorgánicos que considere adecuados.

El proceso de síntesis que se quiere llevar a cabo sería:



Para ello trataremos de transformar el ciclohexano en un derivado de ácido carboxílico que sea capaz de reaccionar con la dimetilamina para dar la correspondiente amida. Partiremos del ciclohexano y los transformamos en un reactivo de Grignard.



-- ooo0ooo --

PROBLEMAS A RESOLVER

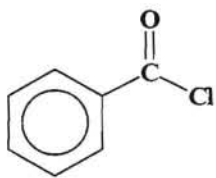
1.- Nombrar los compuestos que se relacionan a continuación:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$; c) HCONH_2

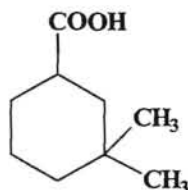
c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$; d) $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$; e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; g) $\text{CH}_3\text{COOCOC}_6\text{H}_5$; g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_3$

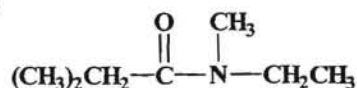
h)



i)



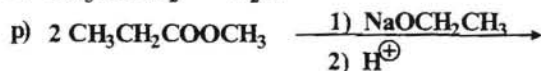
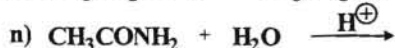
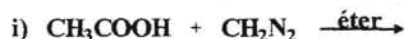
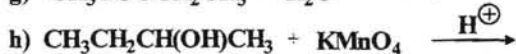
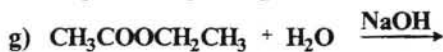
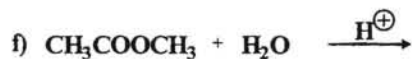
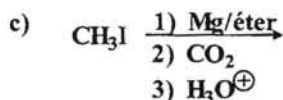
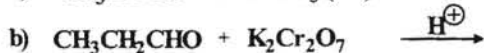
j)



2.- Escribir las estructuras de los siguientes compuestos:

- a) acetamida; b) anhídrido acético; c) acetato de etilo; d) N-metilformamida
 e) cloruro de etanoilo; f) succinamida; g) ácido (E)-4-metil-3-hexenoico
 h) ácido *trans*-2-metilciclopentanocarboxílico; i) 5-metoxihexanonitrilo.

3.- Completar las siguientes reacciones indicando el nombre del producto obtenido.



4.- Ordenar los siguientes compuestos en orden decreciente de sus puntos de ebullición y justificarlo de forma razonada.

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; c) CH_3CONH_2 ;
d) CH_3COOH ; e) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$.

5.- Ordenar los siguientes compuestos en orden decreciente de acidez e indicar las razones.

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$;
d) $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{COOH}$; e) $\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$.

6.- Indicar las estructuras de todos los productos de condensación de Claisen que se pueden formar mediante las mezclas de las siguientes sustancias en presencia del etóxido de sodio.

- a) Acetato de etilo y propanoato de etilo.
b) Oxalato de etilo y trimetilacetato de vinilo.

7.- Dado un compuesto $\text{A}(\text{C}_7\text{H}_{14})$ que produce decoloración de una disolución de Br_2 en CCl_4 , cuando se le hace reaccionar con una disolución de KMnO_4 concentrada y caliente en medio ácido da lugar a dos ácidos carboxílicos, B que tiene cinco átomos de carbono y es ópticamente activo y C que contiene dos átomos de carbono.

Cuando se trata B con SOCl_2 se obtiene D, mientras que cuando se hace reaccionar C con LiAlH_4 se obtiene E. La reacción de D con E da lugar al compuesto $\text{F}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)$. Determinar las estructuras de A, B, C, D y E.

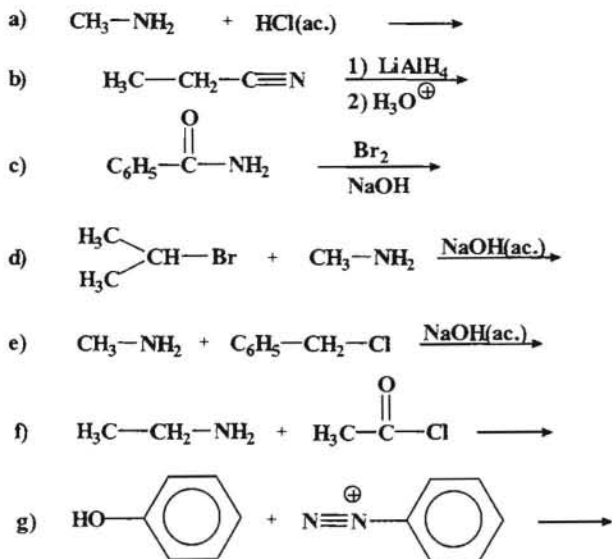
8.- A partir del etano como reactivo orgánico y, haciendo uso de la síntesis malónica diseñar una síntesis para obtener el ácido hexanoico.

9.- Partiendo de un dihaluro de alquilo adecuado proponer una síntesis para obtener el ácido ciclopentanocarboxílico.

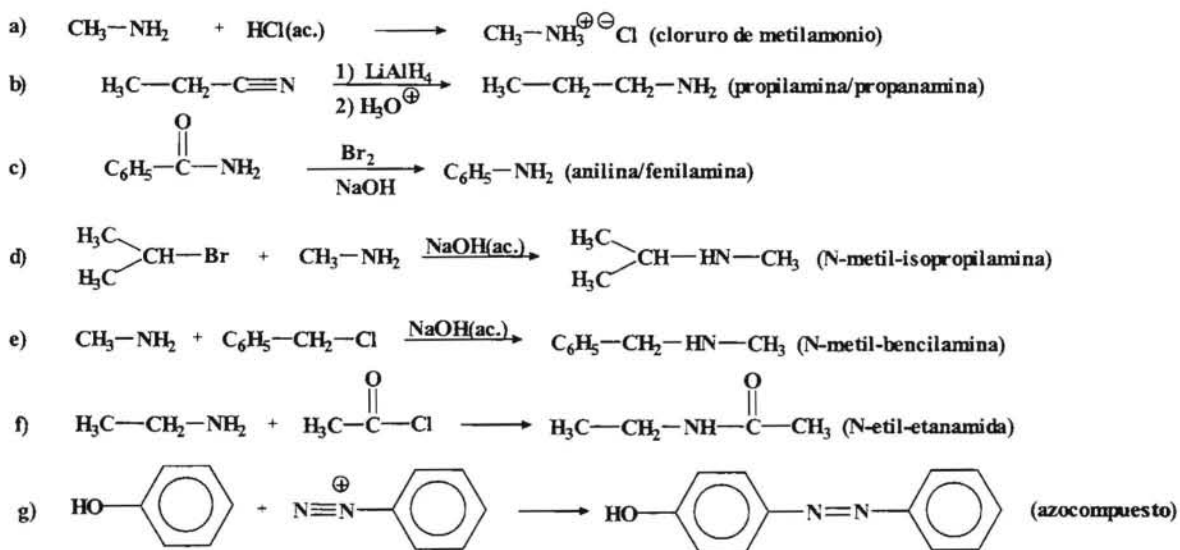
10.- Determinar la estructura del compuesto que se obtiene cuando se hace reaccionar el acetato de metilo con etanol en medio ácido, indicando el mecanismo a través del cual transcurre el proceso.

COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS

1.- Completar las siguientes reacciones, indicando el nombre del producto obtenido.



Solución:



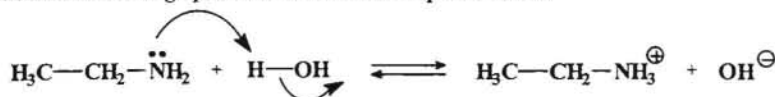
--- ooo0ooo ---

2.- Ordenar de mayor a menor basicidad, los compuestos que a continuación se indican.

- Etilamina; anilina y N-metilanilina.
- Difenilamina; propilamina y N-etilanilina.

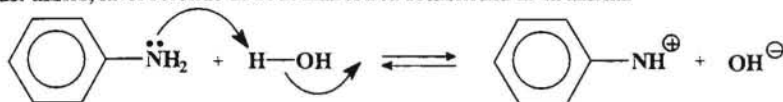
- a) En este grupo de compuestos tenemos una alquilamina, la etilamina, y dos arilaminas (aminas aromáticas). Las alquilaminas son más básicas que las arilaminas, por consiguiente de los tres compuestos indicados, la etilamina será la que presenta un mayor carácter básico.

Esto es debido fundamentalmente a que los grupos alquilo (en este caso el grupo etilo), actúan como donadores de electrones estabilizando la carga positiva del ion amonio que se forma.



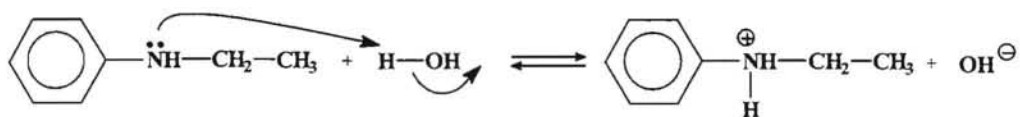
Esto favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha, es decir, aumenta el carácter básico.

Las otras dos aminas son aromáticas, y el par de electrones solitario del grupo amino se puede deslocalizar con el sistema π del anillo, favoreciendo de esta manera la estabilidad de la amina.

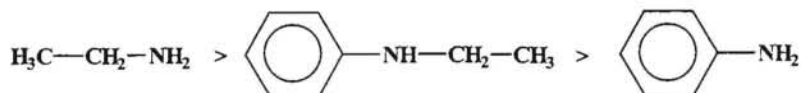


Esta estabilidad disminuye si el N del grupo amino cede el par de electrones solitario para formar un enlace N-H, por lo cual el equilibrio en este caso está desplazado hacia la izquierda y la anilina es menos básica.

En la N-metil-anilina el planteamiento es similar pero con la diferencia en que el grupo metilo al contribuir a estabilizar la carga positiva del ion amonio, resulta ser más básica que la anilina



En consecuencia el orden de basicidad decreciente sería



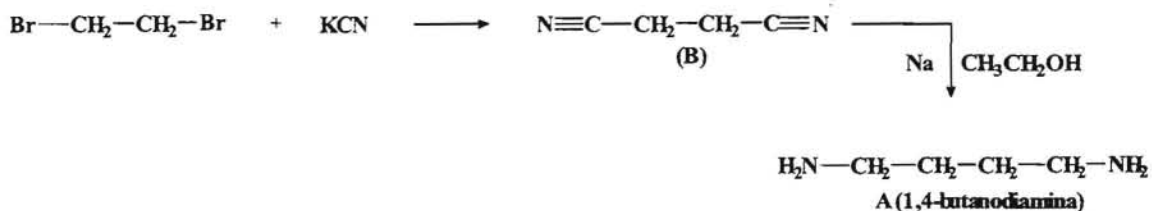
- b) En este caso también tenemos dos arilaminas y una alquilamina. Al igual que en el caso anterior, la alquilamina será la amina más básica.

Entre las dos arilaminas, la más básica será la etilanilina por poseer un grupo alquilo, mientras que la menos básica será la difenilamina, ya que al poseer dos anillos aromáticos, el par solitario del nitrógeno se deslocalizará entre los dos sistemas π de los dos anillos, estabilizando la amina frente al ion amonio que se forma y por lo tanto manifestará muy poca tendencia a ceder el par de electrones para formar un enlace N-H.

--- ooo0ooo ---

- 3.- Para llevar a cabo la síntesis del compuesto A ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$), se procede a tratar B ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) con sodio y etanol. A su vez el compuesto B se obtuvo a partir del 1,2-dibromoetano haciéndolo reaccionar con KCN. Indicar las estructuras de los compuestos A y B.

Para obtener el compuesto B se parte del 1,2-dibromoetano, el cual se hace reaccionar con KCN formándose un nitrilo. Al tratar B con sodio y alcohol se produce a llevar a cabo una hidrogenación proceso que da lugar a la formación de la amina A.

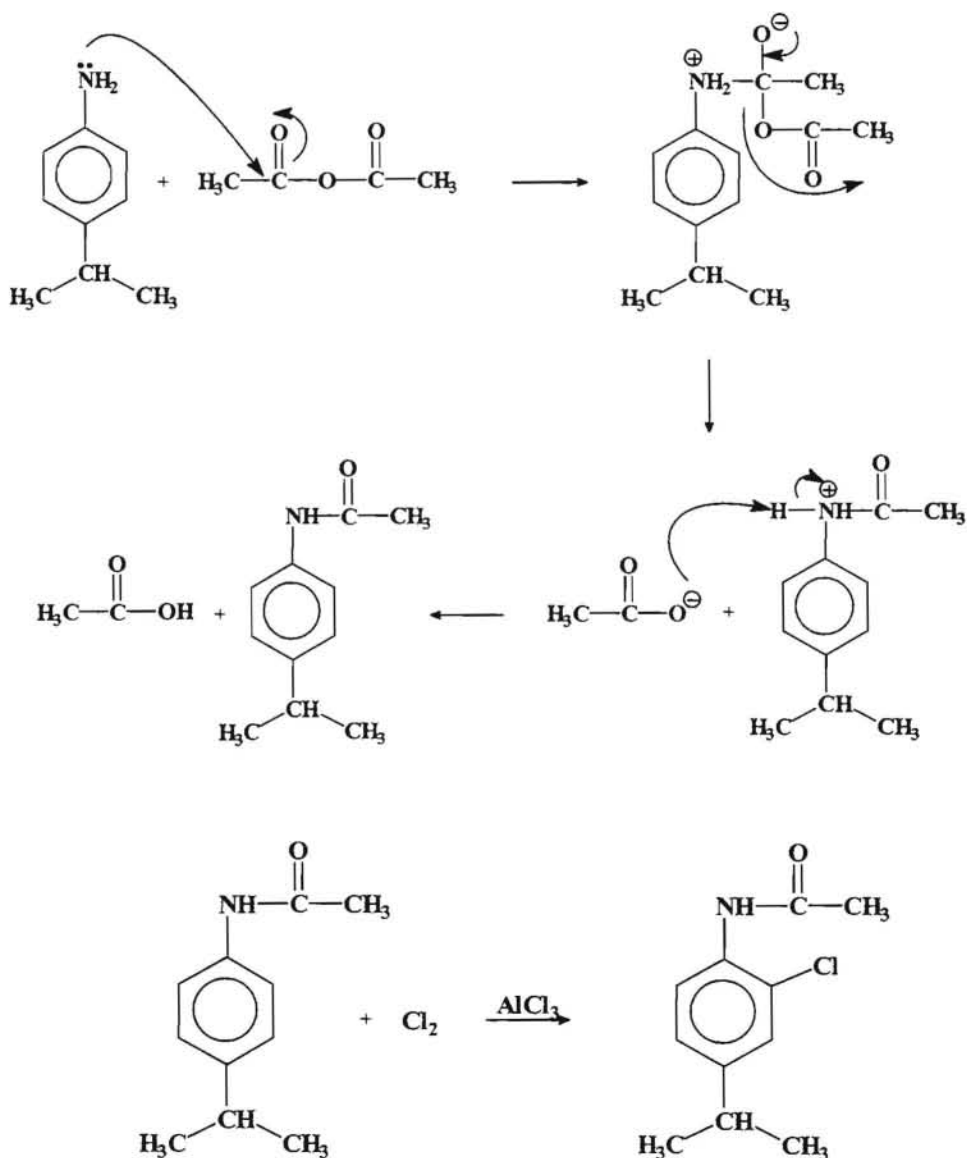


--- 0000000 ---

4.- Cuando se trata la p-isopropilanilina con anhídrido acético se obtiene un compuesto A (C₁₁H₁₅ON). Si ahora hacemos reaccionar A con Cl₂ en presencia de AlCl₃ se obtiene el compuesto B. Determinar las estructuras de los compuestos indicados.

Cuando se hace reaccionar la p-isopropilanilina con anhídrido acético se produce una sustitución nucleofílica del grupo acilo del anhídrido, dando lugar a la formación de una amida aromática. Cuando se procede a llevar a cabo una halogenación catalizada por ácido de Lewis (AlCl₃), se produce una sustitución electrofílica sobre el anillo aromático.

En consecuencia, el esquema de reacciones que tiene lugar sería:



PROBLEMAS A RESOLVER

1.- Nombrar o en su caso escribir las estructuras de los compuestos que a continuación se señalan, indicando la clase de amina a la que pertenecer.

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; b) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$; c) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$;
d) N-metil-N-etil-propilamina; e) Anilina ; f) Bencilamina ;
g) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NHCH}_3$; h) $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$; i) $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{p-NO})$
j) Tributilamina ; k) 1,5-pentanodiamina ; l) 1,2-butanodiamina.

2.- Ordenar de forma decreciente de basicidad las siguientes aminas:

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$; CH_3NH_2 ; NH_3
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; $\text{m-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

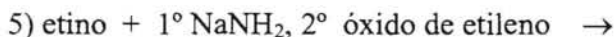
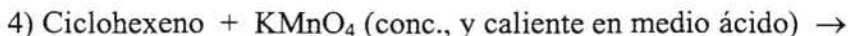
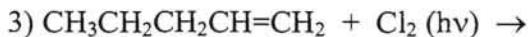
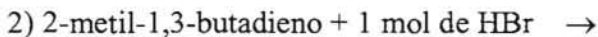
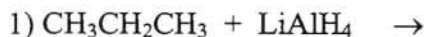
3.- Cuando se hace reaccionar la anilina con una disolución acuosa de bromo en exceso, se obtiene un derivado tribromado A, debido al fuerte carácter activante del grupo amino sobre el anillo aromático. Cuando se hace reaccionar A con NaNO_2/HCl , se obtiene el compuesto B, el cual es capaz de reaccionar con HBF_4 , que tras posterior calentamiento da lugar al compuesto C. Determinar las estructuras de los compuestos indicados.

4.- Partiendo de la anilina y el propeno como únicos compuestos orgánicos, diseñar una síntesis para obtener el *m-isopropilnitrobenceno*, haciendo uso de la reacción de nitrosación (diazotación) y de la reacción de Sandmeyer. Se puede utilizar cualquier compuesto inorgánicos que se necesite.

Capítulo 2.- Problemas de Estructuras.

1.- Responder a las siguientes cuestiones:

a) Indicar nombre y fórmula de los productos principales que se obtienen en las siguientes reacciones.



b) Hallar los estereoisómeros de los siguientes compuestos, indicando las relaciones entre ellos, así como la configuración R, S.

1) 3-bromo-2-butanol.

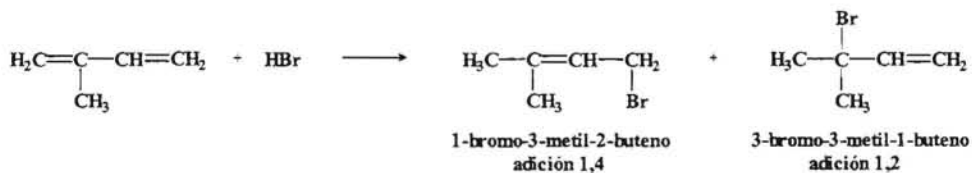
2) 1,2,3-triclorobutano.

Resolución:

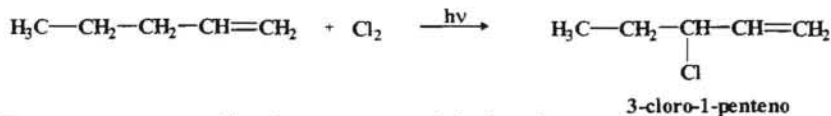
Las respuestas al apartado a) serían:

1) Los alcanos no reaccionan con el LiAlH_4 .

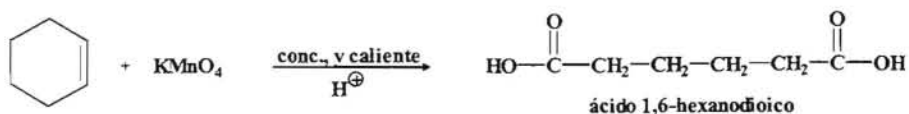
2) Se trata de una reacción de adición a un dieno conjugado.



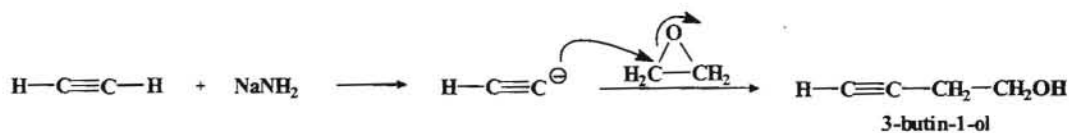
3) Se trata de una reacción de sustitución alílica.



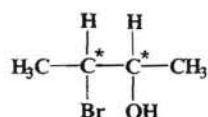
4) Esta es una reacción de ruptura oxidativa de un alqueno.



5) Se trata de una reacción entre un ion acetiluro y un epóxido.

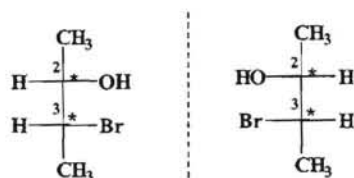


En el apartado b) procedemos a escribir las estructuras desarrolladas de cada uno de los compuestos. Así, en el primer compuesto sería:

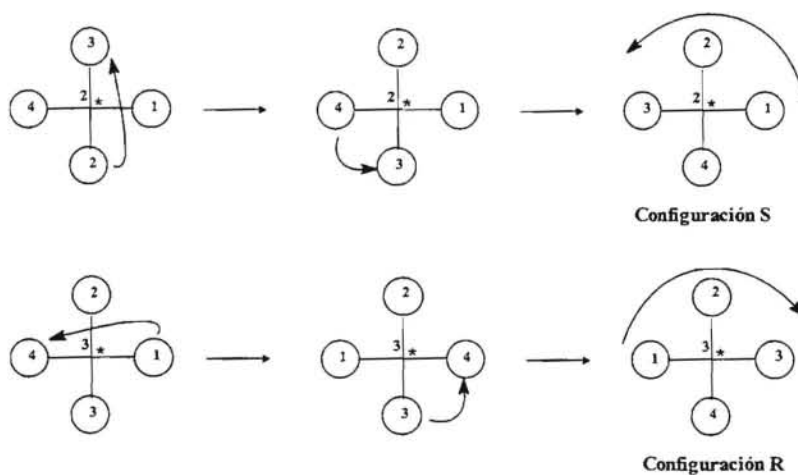


Como se puede observar en la estructura indicada hay dos carbonos quirales y por lo tanto, el número máximo de estereoisómeros será: $2^n = 2^2 = 4$.

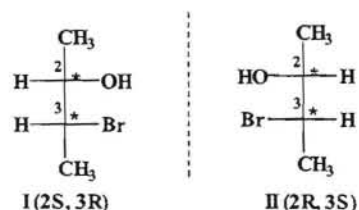
Para obtener los distintos estereoisómeros recurrimos a las proyecciones de Fischer.



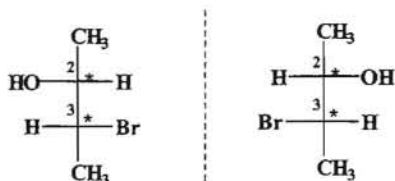
Y procedemos a asignar prioridades a los sustituyentes de los carbonos quirales.



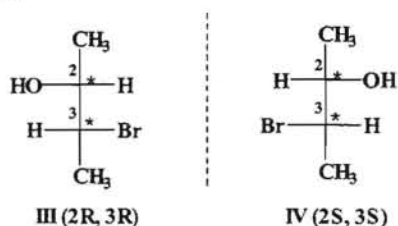
Luego las configuraciones de los dos enantiómeros serían:



Para obtener los otros dos estereoisómeros bastará con cambiar la configuración de uno de los dos carbonos quirales y realizar el mismo proceso con lo cual nos quedaría:

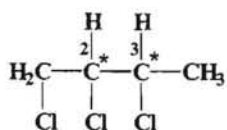


Con respecto a las estructuras anteriores hemos cambiado la configuración del carbono 2 y en consecuencia nos quedaría:

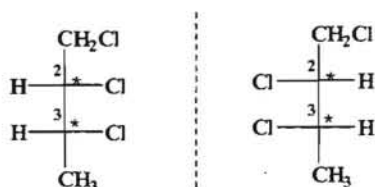


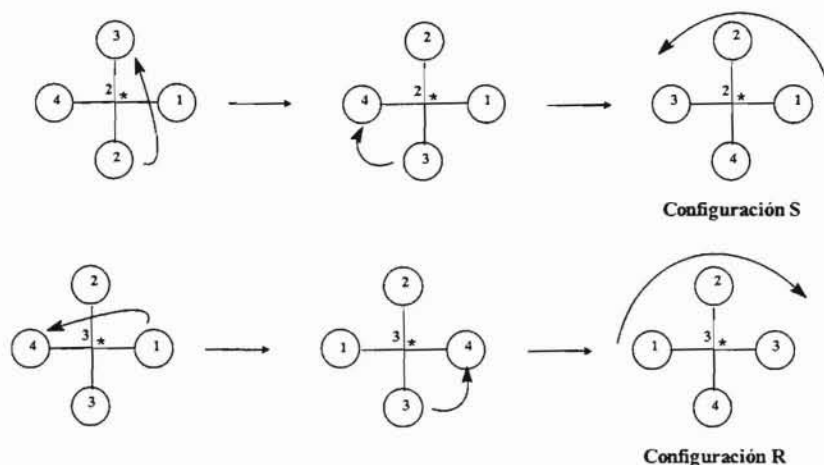
En cuanto a las relaciones entre los distintos estereoisómeros tendremos que I y II son imágenes especulares no superponibles, por lo tanto serán enantiómeros entre sí y ópticamente activos. Por las mismas razones III y IV también son enantiómeros entre sí y ópticamente activos. A su vez, I con respecto a III y IV y viceversa; II con respecto a III y IV y viceversa no son imágenes especulares entonces decimos que son entre sí diastereoisómeros.

Si ahora procedemos con el otro compuesto propuestos tendremos que su estructura desarrollada es:

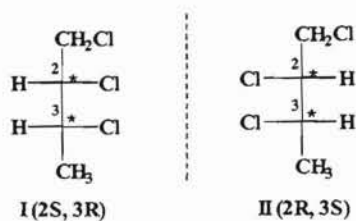


Procediendo de igual manera que en el ejemplo anterior tendremos que el número máximo de estereoisómeros posibles es: $2^n = 2^2 = 4$. Realizando las proyecciones de Fischer y asignando prioridades a los sustituyentes de los carbono quirales tendremos:

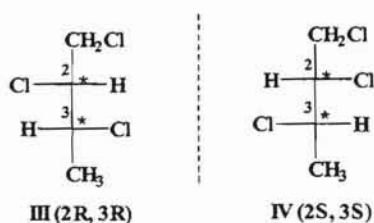




En consecuencia tendremos:



Para los otros dos estereoisómeros tendríamos:



Y al igual que en el caso anterior, tendremos que I y II son imágenes especulares no superponibles, por lo tanto serán enantiómeros entre sí y ópticamente activos. Por las mismas razones III y IV también son enantiómeros entre sí y ópticamente activos. A su vez, I con respecto a III y IV y viceversa; II con respecto a III y IV y viceversa no son imágenes especulares entonces decimos que son entre sí diastereoisómeros.

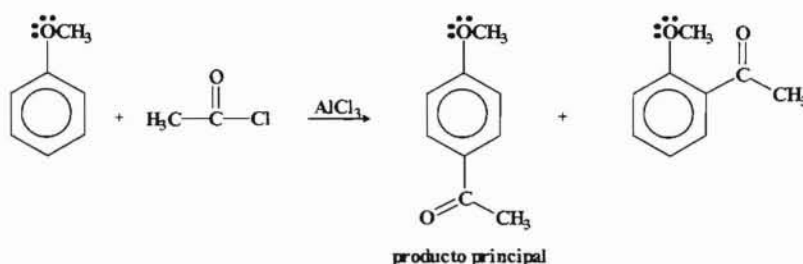
--- ooo0ooo ---

2.-) Explicar de forma razonada el efecto orientador del grupo metoxi del anisol (*metoxibenceno*) cuando se le hace reaccionar con cloruro de etanoilo en presencia del AlCl_3 como catalizador.

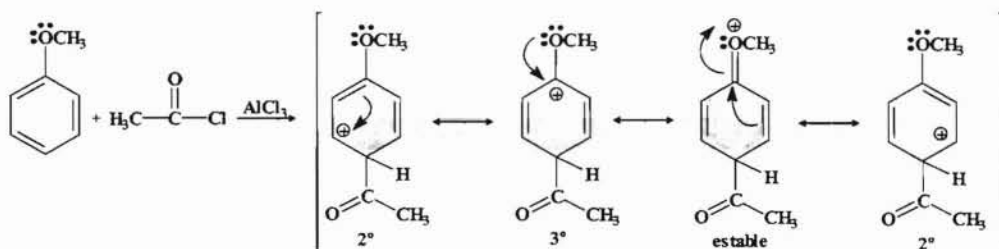
Si hacemos reaccionar el producto principal del proceso anterior con ácido sulfúrico fumante, indicar cual sería el producto mayoritario que se obtiene.

Resolución:

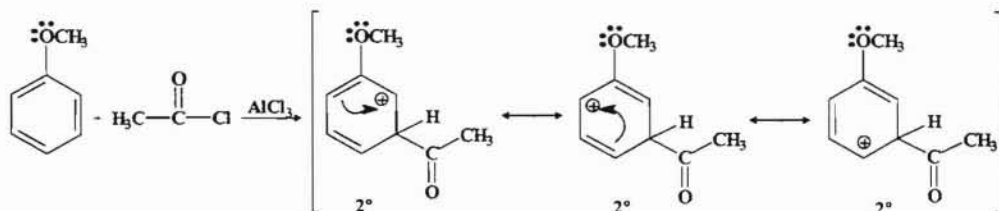
El grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) es un grupo activante del anillo aromático y orientador *orto-para*, por lo cual la reacción que tiene lugar (una acilación de Friedel-Crafts) sería:



Veamos los efectos de la orientación. Si el grupo acetilo entra en posición *para* tendremos que:



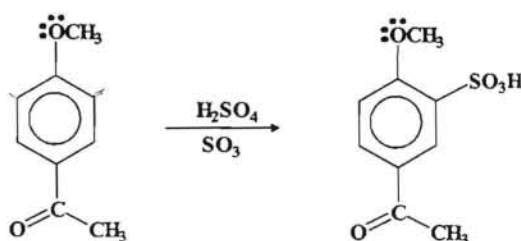
Si la sustitución tiene lugar en posición *meta*:



Para la sustitución en *orto* el planteamiento es similar al realizado para la posición *para*, pero además hay que tener en cuenta el impedimento estérico al estar los grupos metoxi

y acetilo muy próximos, por lo cual se deduce que el producto principal es el *para* disustituido.

Si ahora hacemos reaccionar el producto principal con ácido sulfúrico fumante, se trata de una nueva sustitución electrofílica, en la que el nuevo electrófilo es el grupo SO_3 . Ahora tenemos sobre el anillo aromático un grupo activante que es el grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) y un grupo desactivante como lo es el grupo acetilo ($\text{H}_3\text{C} - \text{CO}-$). El grupo metoxi orienta la entrada del tercer grupo en las posiciones orto con respecto a él, ya que la posición *para* esta ocupada. Por su parte el grupo acetilo orienta en posición *meta* con respecto a él. Hay que tener siempre presente que en el carácter de la orientación cuando un grupo es activante y el otro es desactivante, quién determina la posición en la que entra el nuevo grupo, es el grupo activante. En nuestro caso el resultado sería:

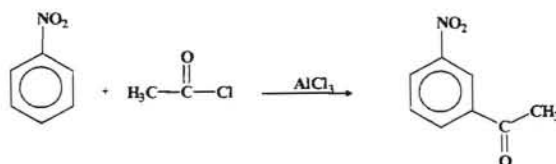


--- ooo0ooo ---

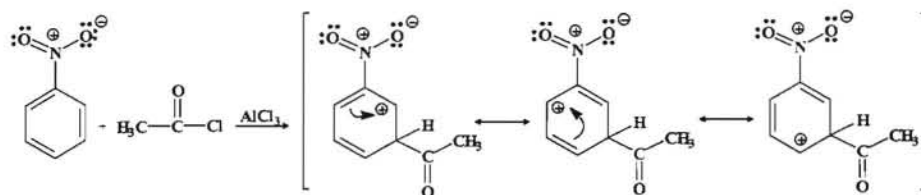
3.- Cuando se hace reaccionar el nitrobenzeno con cloruro de etanoilo en presencia de AlCl_3 se obtiene el compuesto A, que tras una reducción de Clemmensen reacciona con ácido sulfúrico fumante para dar lugar a dos compuestos B y C. Indicar cuales son las estructuras de A,B y C, razonando los efectos de orientación.

Resolución:

Cuando el nitrobenzeno reacciona con cloruro de etanoilo en presencia de AlCl_3 como catalizador (*acilación de Friedel-Crafts*) se obtiene un compuesto A cuya estructura viene determinada por el hecho de que el grupo NO_2 presente en el anillo aromático es un grupo *desactivante* y orientador *meta*. Teniendo en cuenta estas consideraciones la reacción que tiene lugar sería la siguiente:

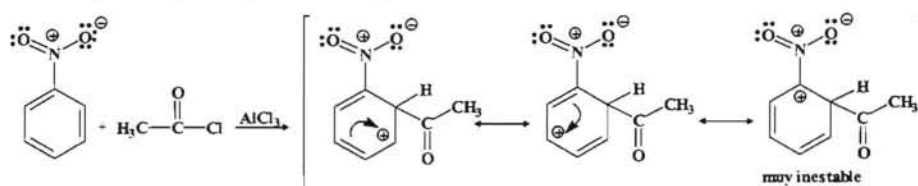


Vamos a justificar la orientación del grupo nitro. Si el grupo entrante lo hace en posición *meta* tendríamos:



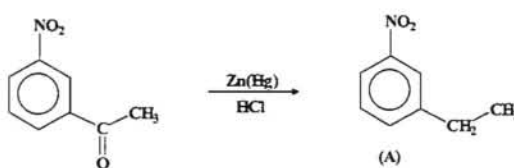
Como se puede observar todas las formas resonantes tienen una estructura de carbocatión secundario.

Si el ataque se produjese en la posición *orto* tendríamos:

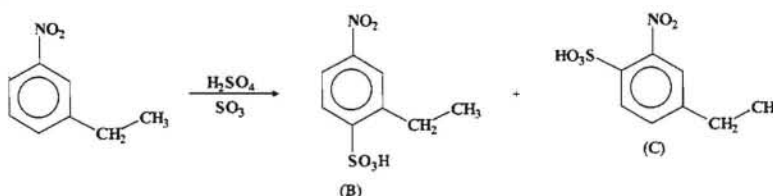


Como se observa dos de las formas resonantes son carbocationes secundarios, mientras que la tercera es un carbocatión muy inestable al presentar dos átomos enlazados que poseen la misma carga. El esquema para la posición *para* sería equivalente al realizado para la posición *orto*.

El siguiente paso consiste en una reducción de Clemmensen mediante la cual el grupo carbonilo se reduce a un grupo CH₂.



Finalmente A reacciona con ácido sulfúrico fumante obteniéndose los siguientes compuestos:



Hay que tener en cuenta que el grupo nitro es un desactivante y orientador *meta*, mientras que el grupo etilo es activante y orientador *orto-para*, por lo que la orientación

del tercer grupo (SO_3H) viene determinada fundamentalmente por el grupo activante y por el impedimento estérico.

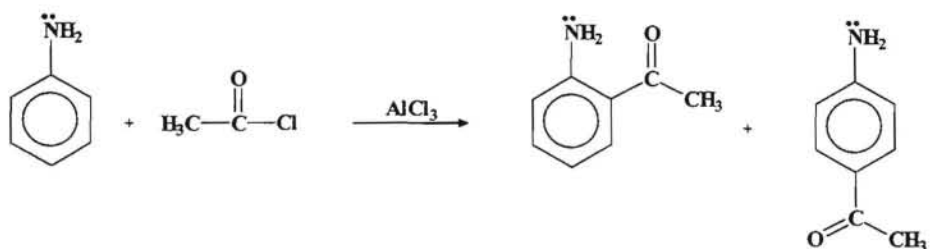
--- ooo0ooo ---

4- Resolver el siguiente problema de orientación en el anillo aromático:

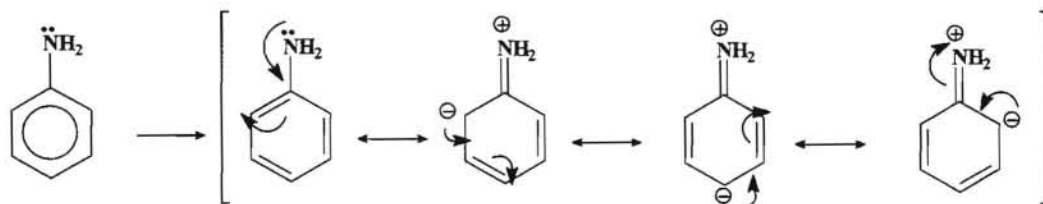
- Explicar detalladamente el efecto que produce el grupo amino de la anilina (fenilamina) cuando se le hace reaccionar con cloruro de acetilo en presencia de AlCl_3 como catalizador.
- Indicar de forma razonada cual sería el producto mayoritario obtenido cuando se hace reaccionar el producto principal del proceso anterior con ácido nítrico en presencia de H_2SO_4 .

Resolución:

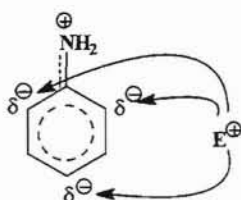
En este caso tenemos un ejemplo de acilación de Friedel-Crafts (reacción de sustitución electrofílica en el anillo aromático). El resultado de este proceso sería:



Teniendo en cuenta el factor del efecto estérico, el producto mayoritario en la reacción indicada sería el p-aminofenil-metilcetona. Para explicar el efecto orientador recurrimos al efecto inductivo del grupo amino sobre el anillo aromático.

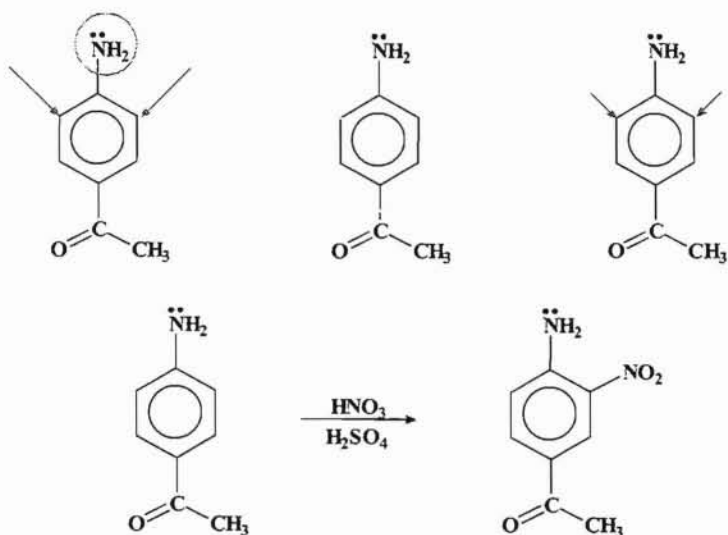


El híbrido de resonancia será el siguiente, observándose que el electrófilo (E) atacará en las posiciones *orto* y *para*.



En lo que respecta al apartado b) hay que tener en cuenta, que ahora tenemos sobre el anillo aromático dos grupos, uno el grupo amino ($-\text{NH}_2$) que es activante y orientador orto-para, y el otro es el grupo acetilo, que es desactivante y orientador meta.

Si tenemos en cuenta que la posición *para* respecto al grupo amino ya está ocupada y que los grupos activantes son mejores orientadores que los grupos desactivantes y que en este caso los dos grupos orientan en las mismas posiciones, tendremos entonces que el compuesto mayoritario será el que tiene el grupo nitro en posición orto con respecto al grupo amino y meta con respecto al grupo acetilo.



--- ooo0ooo ---

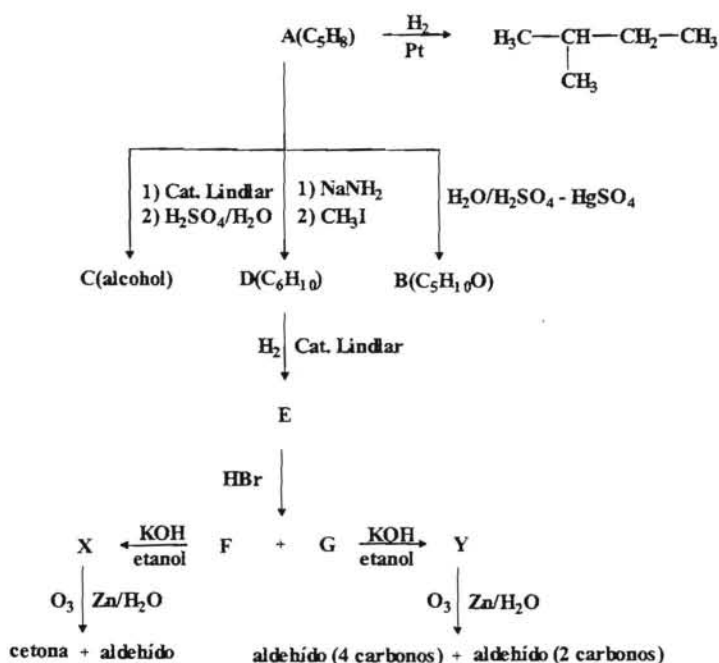
- 5.- Un compuesto $\text{A}(\text{C}_5\text{H}_8)$ reacciona con agua en presencia de ácido sulfúrico y sulfato mercúrico como catalizador, dando lugar al compuesto $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})$. Asimismo cuando se somete A a una hidrogenación con catalizador de Lindlar seguida de reacción con ácido sulfúrico concentrado y posterior ebullición en medio acuoso se obtiene un alcohol C.

Cuando se hace reaccionar A con amiduro sódico (NaNH_2) y a continuación con yoduro de metilo se transforma en $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ que por adición de hidrógeno en presencia del catalizador de Lindlar da lugar a E, que por posterior tratamiento con HBr origina

dos isómeros. Uno de ellos es F que por reacción con KOH en disolución etanólica da lugar a un compuesto mayoritario X cuya ozonólisis reductora da lugar a una cetona y un aldehído. El otro es G que con KOH(etanol) da Y, cuya ozonólisis da un aldehído de cuatro carbonos y otro de dos átomos de carbono. Si sabemos que la hidrogenación total de A en presencia de un catalizador de platino da lugar al **2-metilbutano**, indicar la estructura de los compuestos indicados y su nomenclatura.

Resolución:

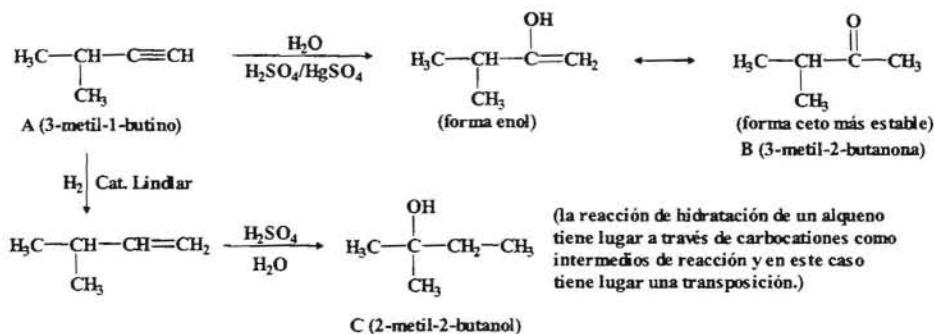
El planteamiento del esquema de las reacciones indicadas sería:



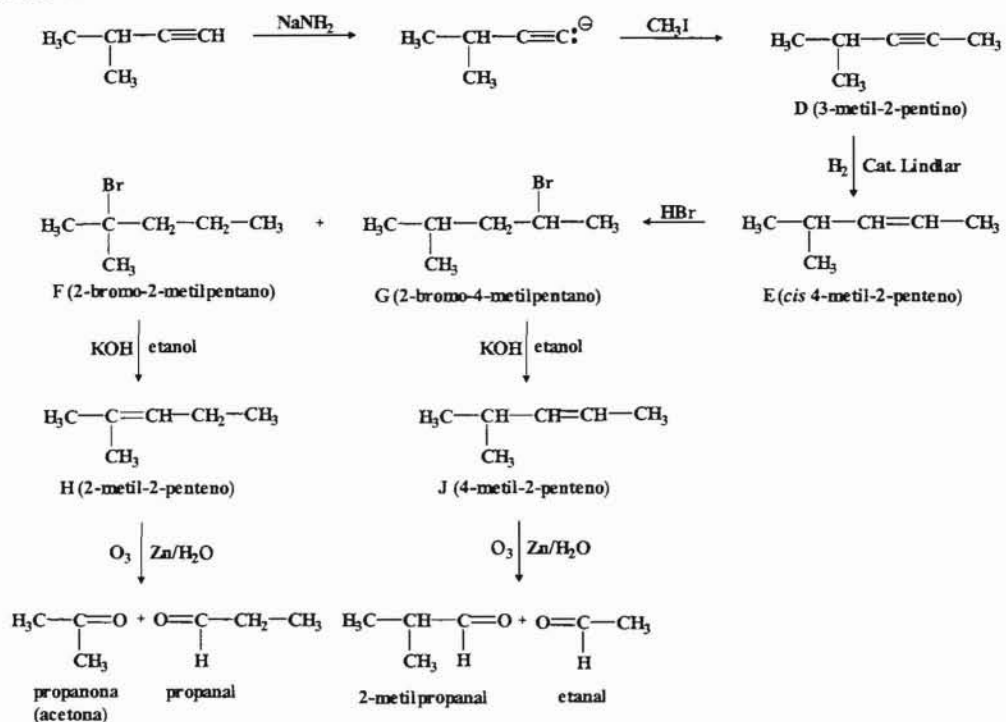
Para poder obtener alguna información sobre la posible estructura de A vamos a calcular el número de insaturaciones:

$$\text{n}^\circ \text{ insaturaciones A} = \frac{2 \times \text{C} + 2 - \text{H}}{2} = \frac{2 \times 5 + 2 - 8}{2} = 2$$

Al tener dos insaturaciones e indicarnos que A sufre una hidrólisis catalizada por el ion mercúrico podemos suponer que A debe de tratarse de un alquino. Por otro lado cuando A se hidrogena se obtiene el 2-metilbutano. Con estos datos podemos deducir que una posible estructura para A sería la siguiente:



Por otro lado tendremos:

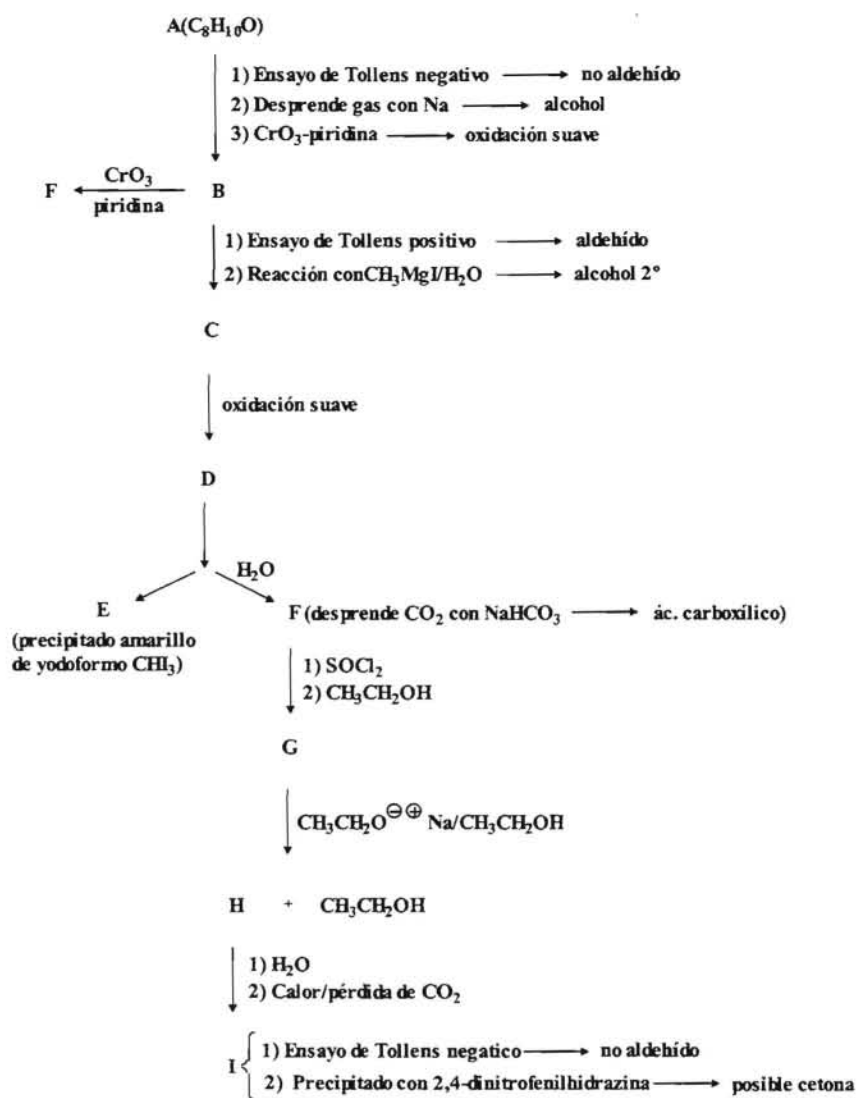


--- ooo0ooo ---

6.- Una sustancia A(C₈H₁₀O) da negativo el ensayo de Tollens, pero desprende un gas que burbujea cuando se le trata con sodio metálico. Cuando se oxida con óxido crómico en presencia de piridina da un compuesto B que sí da positivo el ensayo de Tollens. Si B se trata con yoduro de metilmagnesio, seguido de hidrólisis, se obtiene una sustancia C que, por oxidación con ácido crómico a baja temperatura da D. Este compuesto D da positivo el ensayo del haloformo, formando un precipitado de color amarillo E y otra sustancia F, que desprende CO₂ al tratarla con NaHCO₃.

Cuando B se trata con ácido crómico a baja temperatura da también F. Cuando se trata F con cloruro de tionilo (SOCl₂) y posterior reacción con etanol se obtiene G, el cual reacciona en presencia de etóxido de sodio para dar etanol y un compuesto H, cuya hidrólisis y posterior calentamiento provoca la pérdida de CO₂(descarboxilación) formándose el compuesto I que da negativo el ensayo de Tollens pero forma un precipitado al tratarlo con 2,4-dinitrofenilhidrazina. Determinar la estructura de los compuestos indicados.

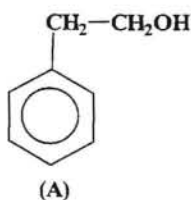
Resolución:



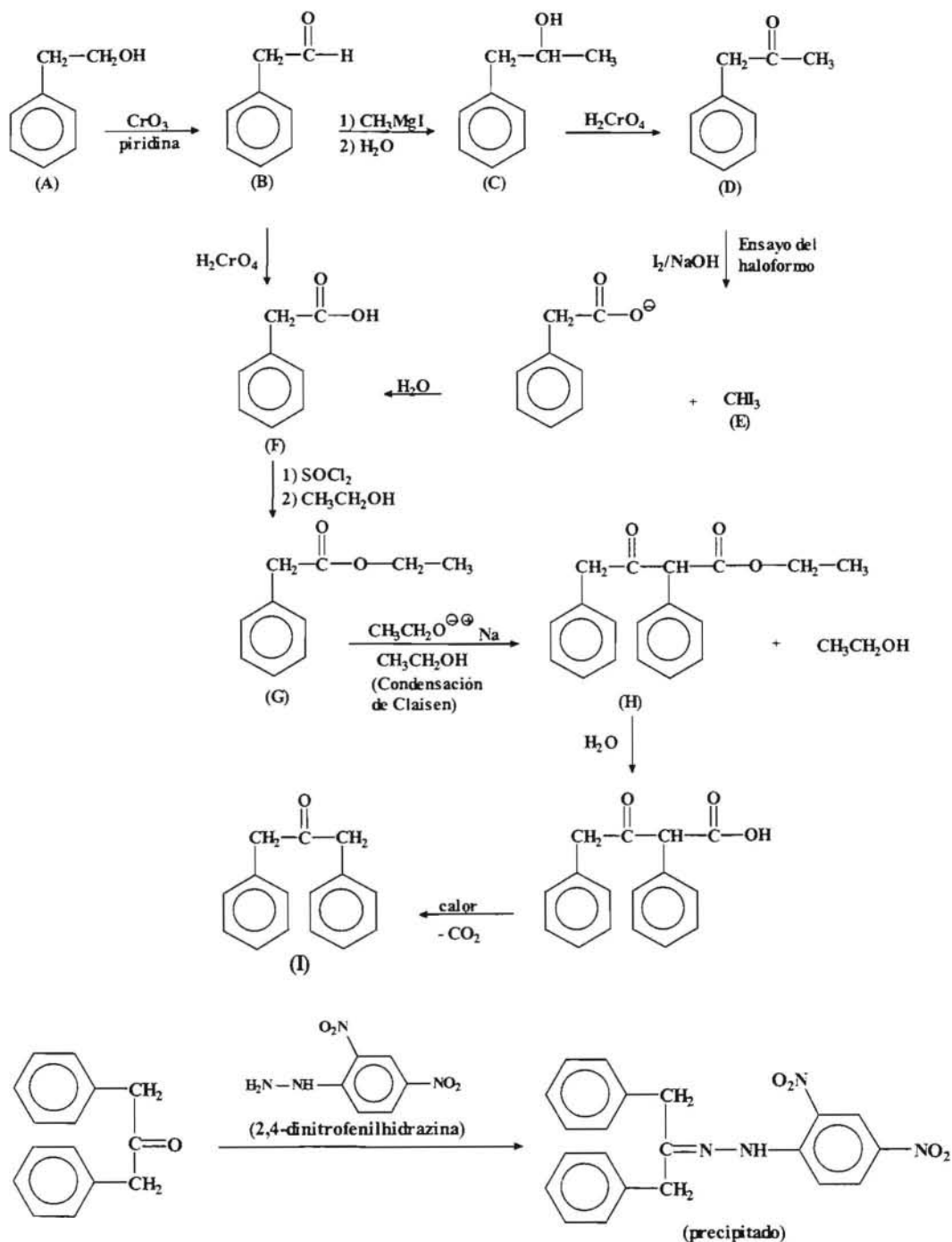
Para obtener más información sobre A, calculemos el número de insaturaciones.

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones de A} = \frac{2 \times 8 + 2 - 10}{2} = 4$$

Cuatro insaturaciones podrían corresponder a un anillo aromático. Como sabemos que da negativo el ensayo de Tollens, esto nos indica que no se trata de un aldehído y como reacciona con Na sólido desprendiendo gas y asimismo es susceptible de una oxidación con CrO₃+piridina para dar un aldehído, en consecuencia podemos deducir que el compuesto A debe ser un alcohol primario. Por lo tanto una estructura posible para un alcohol primario con ocho carbonos y un anillo aromático podría ser:



En consecuencia las estructuras de los demás compuestos según las reacciones indicadas, serían:



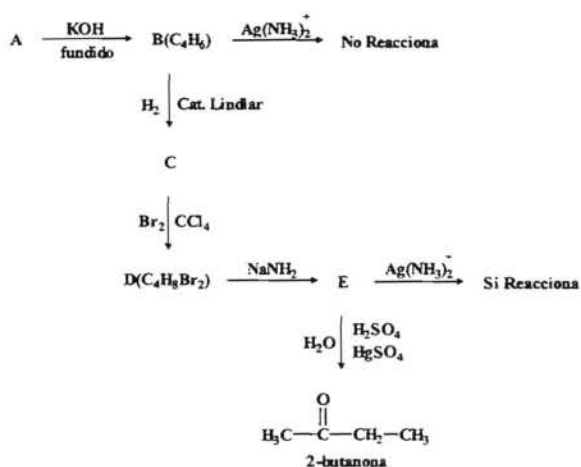
--- ooo0ooo ---

7.- Cuando se trata un compuesto A con KOH fundido se obtiene un compuesto $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_6)$, el cual no reacciona con una disolución amoniacal de $\text{Ag}(\text{I})$. Si se procede a la

hidrogenación de B empleando un catalizador de Pd envenenado (catalizador de Lindlar) se obtiene el compuesto C. Cuando se trata C con una disolución de Br₂ en CCl₄ se obtiene una mezcla racémica D(C₄H₈Br₂). Haciendo reaccionar D con una disolución de amido sódico (NaNH₂) se obtiene el compuesto E, el cual si reacciona con una disolución amoniacal de Ag(I). Este compuesto E reacciona posteriormente con agua en presencia de H₂SO₄/HgSO₄, como catalizador, para dar la 2-butanona. Realizar un esquema de los procesos descritos indicando la estructura y los nombres de los compuestos A, B, C, D y E.

Resolución:

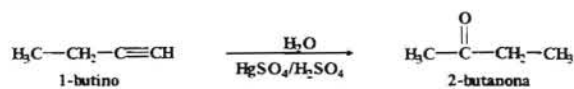
El esquema de las reacciones que se indican en el enunciado sería el siguiente:



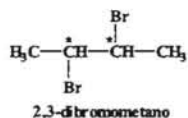
La reacción de A con KOH fundido podría indicar una deshidrohalogenación para dar un alquino, el cual al hidrogenarse con catalizador de Lindlar originaría un alqueno *cis*. Por otro lado, al no reaccionar con la disolución de amoniac nos indicaría que el alquino no es terminal.

Al tratar B con bromo en CCl₄ se trataría de una adición a un doble enlace para dar un dihalogenuro vecinal que por reacción con amido daría un alquino terminal que por hidrólisis da lugar a la obtención de una cetona.

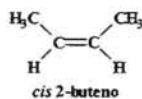
De acuerdo con el esquema indicado, si la hidrólisis de E da lugar a la 2-butanona, ello nos indica que E sería un alquino terminal de cuatro átomos de carbono, luego debería ser el 1-butino.



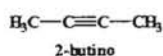
Si E es el 1-butino y se obtiene a partir de D que es una mezcla racémica y que a su vez D se obtiene de C que es un alqueno *cis*, entonces D debe tener dos carbonos asimétricos, por lo tanto su estructura sería:



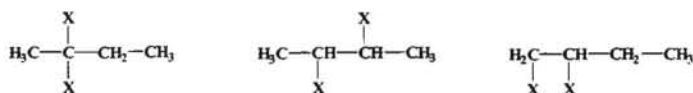
Y si C es un alqueno *cis*, debe de tratarse del *cis* 2-buteno.



En consecuencia B debería ser:



el cual se puede obtener a partir de las siguientes posibles estructuras para A:



--- ooo0ooo ---

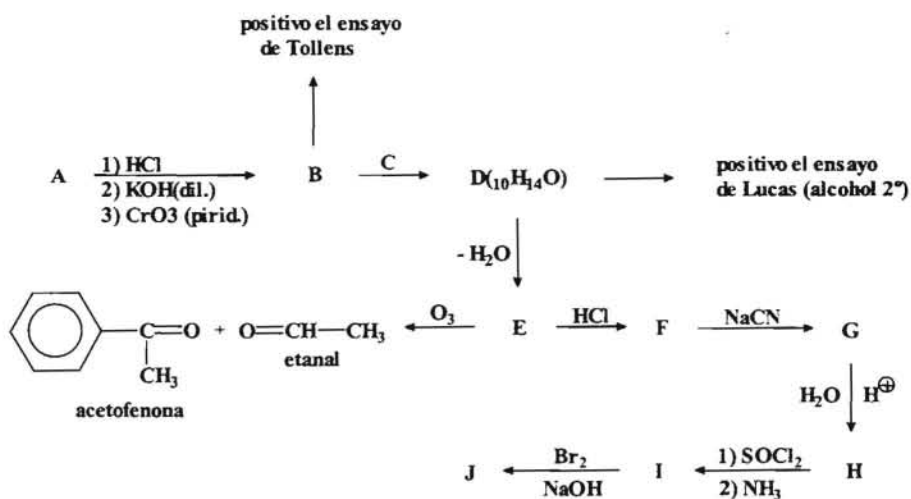
8.- Cuando se hace reaccionar un compuesto A con HCl y posterior tratamiento con KOH (diluido) seguido de oxidación con reactivo de Collins (CrO_3 +piridina) se obtiene un compuesto B($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) que da positivo el ensayo de Tollens y el del haloformo. Por otro lado si hacemos reaccionar B con C que es un reactivo de Grignard, se obtiene un producto D($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) el cual tarda unos cinco minutos en dar positivo el ensayo de Lucas y que por deshidratación en medio ácido da lugar al compuesto E. La ozonolisis de E nos permite obtener el *etanal* y la *acetofenona* (fenilmetilcetona).

Cuando se trata E con HCl se obtiene el compuesto F que por reacción con NaCN da lugar al compuesto G. Cuando se somete G a una hidrólisis ácida se obtiene un compuesto H que reacciona primero con SOCl_2 y luego con amoníaco para dar lugar al compuesto I que en presencia de Br_2/NaOH da lugar al compuesto J.

Hacer un esquema de las reacciones indicadas en el enunciado y determinar las estructuras de los compuestos indicados con letras.

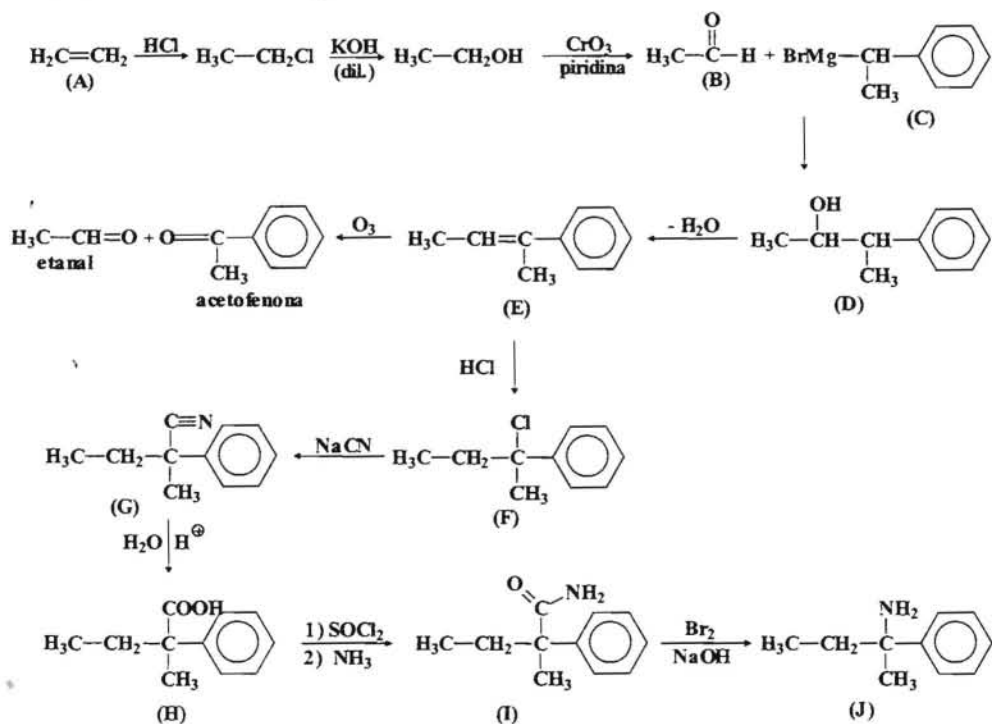
Resolución:

El esquema de las reacciones que se indican en el enunciado sería:



Como se puede deducir, el compuesto B será el etanal ya que da positivo el ensayo de Tollens y el del haloformo. Asimismo el compuesto D será un alcohol 2°, ya que tarda unos minutos en reaccionar con el reactivo de Lucas.

Por otro lado a partir de los productos de la ozonolisis se puede reconstruir la estructura del compuesto E y a partir de aquí se pueden deducir fácilmente las estructuras de los demás compuestos.

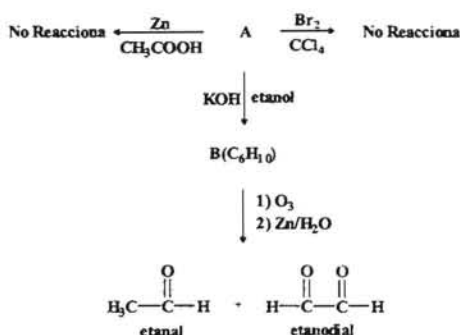


9.- Un compuesto A(C₆H₁₂Br₂) no reacciona con Br₂ en CCl₄, ni con Zn en ácido acético. Cuando se le hace reaccionar con una disolución etanólica de KOH da lugar a B(C₆H₁₀). La ozonólisis de B seguida de una hidrólisis con Zn en medio reductor permite obtener etanal y etanodial como únicos productos orgánicos. Deducir la estructuras de A y B.

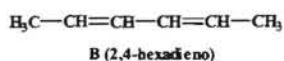
¿Sería posible más de una estructura para A?. En caso afirmativo determinarlas y hallar los posibles estereoisómeros de cada una de ellas, indicando la configuración **R**, **S** así como establecer las relaciones entre los posibles estereoisómeros.

Resolución:

El esquema de reacciones que se plantean es:



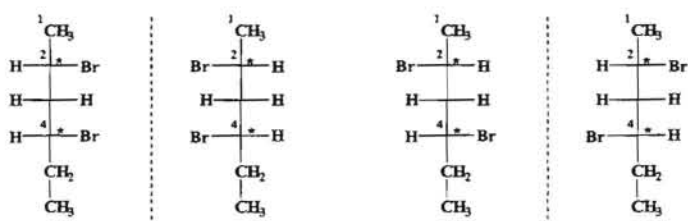
El compuesto A es una molécula saturada, ya que el número de insaturaciones es cero. Al no reaccionar con bromo en CCl₄ nos indica también que no se trata de un alqueno y como tampoco reacciona con Zn en medio acético nos indica que no se trata de un dihaluro vecinal. Por otro lado, si A tiene seis carbonos y sufre primero un proceso de deshidrohalogenación (KOH/etanol) seguida de una ozonólisis para dar etanal y etanodial, quiere decir que debe de haber dos moles de uno de los aldehidos y como el etanal tiene un metilo terminal, nos permite deducir que el compuesto B debe de tratarse de un dieno conjugado.



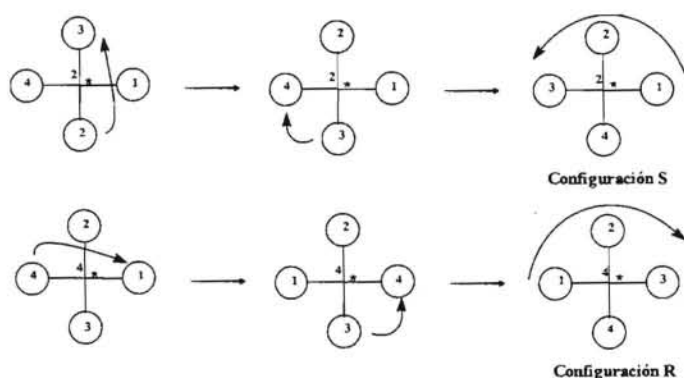
Entonces las estructuras posibles para A podrían ser en función de las características indicadas:



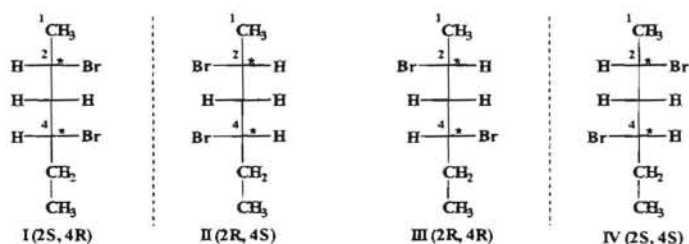
Para determinar las configuraciones R,S procedemos a realizar las proyecciones de Fischer. El número de estereoisómeros posibles teniendo en cuenta que hay dos carbonos asimétricos sería: $2^n = 2^2 = 4$.



Tomando como referencia la estructura primera asignamos prioridades a cada uno de los sustituyentes de cada carbono asimétrico y determinamos la configuración R ó S de cada uno de ellos.

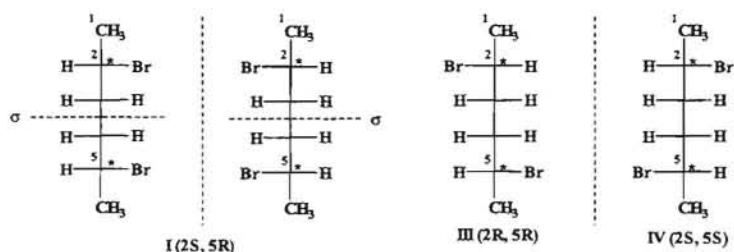


En consecuencia las correspondientes configuraciones serían:



Como se puede observar, las estructuras I y II, sí como III y IV son imágenes especulares no superponibles, luego son enantiómeros entre sí. La estructura I con respecto a la III y IV, así como la II con respecto a III y IV no son imágenes especulares, luego son diastereoisómeros. Lo mismo sucedería con III y IV con respecto a I y II.

En lo que respecta a la otra estructura posible para el compuesto A, haciendo un planteamiento similar tendríamos:



Como se puede observar las dos primeras estructuras son la misma ya que presentan un plano de simetría interno σ (o bien se puede observar que girando la estructura sobre el plano 180° es superponible con su imagen especular), es decir se trata de una estructura *meso*.

Las estructuras III y IV son imágenes especulares no superponibles, luego son enantiómeros entre sí, y por lo tanto ópticamente activos. La estructura I con respecto a las estructuras III y IV son diastereoisómeros y viceversa.

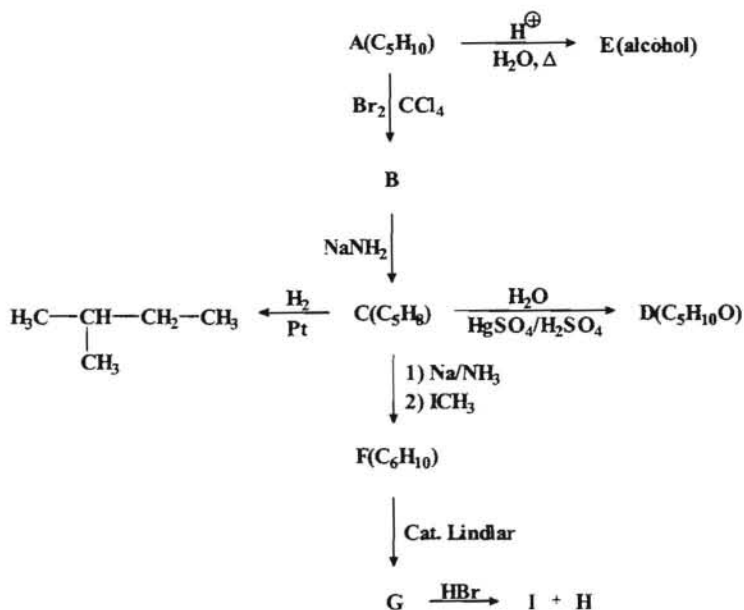
--- ooo0ooo ---

10.- Un compuesto A adiciona un mol de bromo en CCl_4 a temperatura ambiente para dar lugar al compuesto B que por acción del amiduro sódico (NaNH_2) se convierte en $\text{C}(\text{C}_5\text{H}_8)$, capaz de adicionar agua en presencia de ácido sulfúrico y sulfato mercúrico como catalizadores obteniéndose el compuesto $\text{D}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})$. Por otro lado cuando se hace reaccionar A con H_2SO_4 concentrado y posterior ebullición en medio acuoso se obtiene un alcohol E.

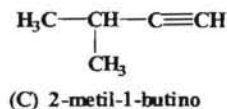
Cuando C se le hace reaccionar primero con Na en NH_3 líquido y a continuación con yoduro de metilo, se convierte en $\text{F}(\text{C}_6\text{H}_{10})$, que por adición de hidrógeno con el catalizador de Lindlar da lugar al producto G, el cual conduce a dos isómeros I + H, por tratamiento con ácido bromhídrico. Si sabemos que la hidrogenación total de C en presencia de un catalizador de platino proporciona el 2-metilbutano, establecer la estructura y el nombre de cada uno de los compuestos mencionados.

Resolución:

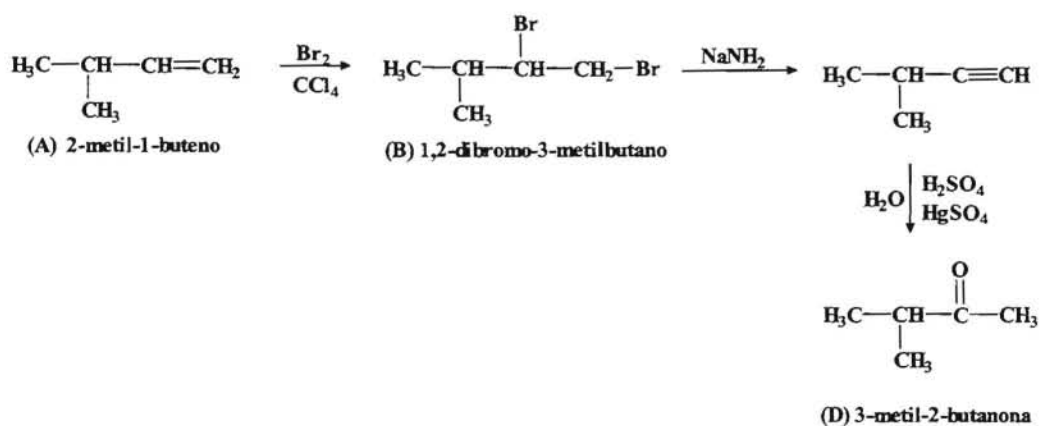
El esquema de las reacciones sería el siguiente:



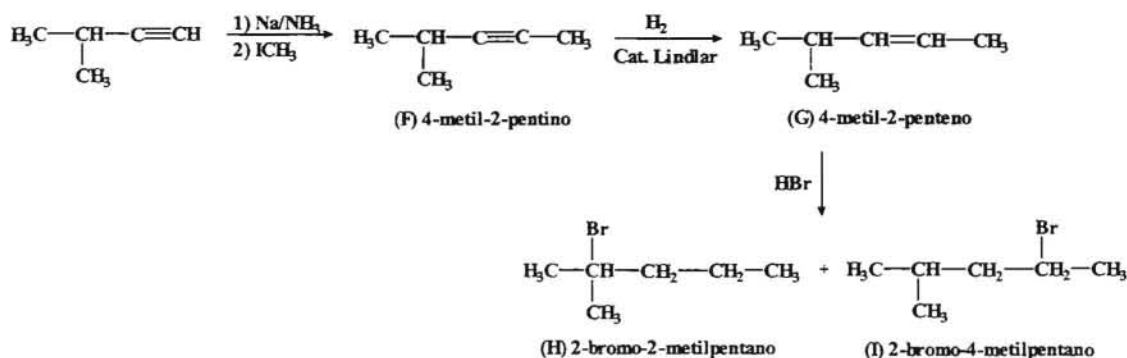
De acuerdo con el esquema reaccional, se puede deducir que C será un alquino terminal, ya que se obtiene a partir de un dihaluro de alquilo B, además de que la hidratación se hace en presencia de una disolución ácida de sulfato de mercurio (II) como catalizador. Si además mediante una hidrogenación se obtiene el 2-metilbutano, se puede concluir que entonces el compuesto C, será:



Partiendo de este compuesto podemos ir deduciendo las demás estructuras:

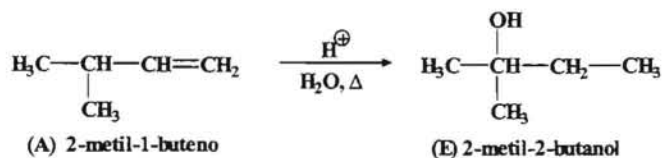


Además por otro lado tendremos que:



Hay que tener en cuenta que en la adición del HBr se forma un carbocatión y se produce una transposición de H del carbono secundario para formar el carbocatión terciario más estable.

Por otro lado, debido también a una transposición, tendríamos a E como un alcohol terciario.



--- ooo0ooo ---

11.- Un compuesto A(C₂H₃OCl) reacciona con hidrógeno en presencia de Pd para dar el compuesto B que por reducción con LiAlH₄ da el compuesto C que reacciona con PBr₃ para dar el compuesto D. Cuando se trata D con Mg en presencia de éter se obtiene el compuesto E que por reacción con propanal y posterior hidrólisis da F que es un alcohol de fórmula C₅H₁₂O.

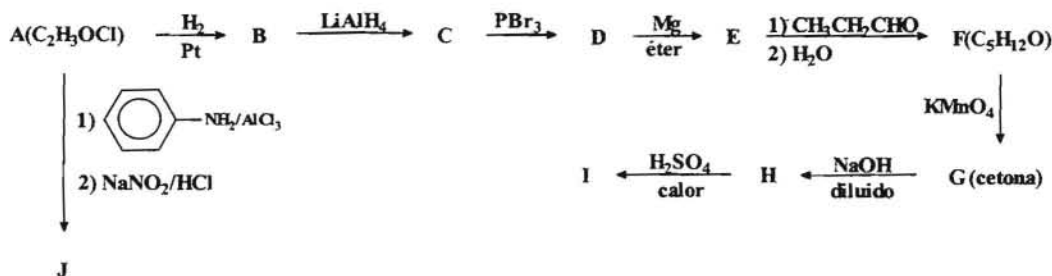
Cuando se procede a la oxidación de F con KMnO₄ se obtiene G (que es una cetona) que por reacción con NaOH diluido origina H que por deshidratación con ácido sulfúrico concentrado da lugar al compuesto I.

Cuando se hace reaccionar A con anilina (fenilamina) en presencia de AlCl₃ y posterior tratamiento con NaNO₂ en HCl se obtiene J.

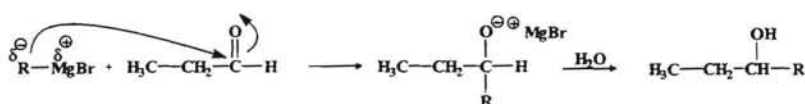
Establecer las estructuras de los compuestos señalados con letras, realizando un esquema de las reacciones que tienen lugar.

Resolución:

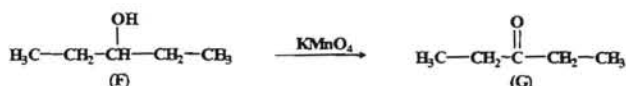
El esquema de las reacciones indicadas sería:



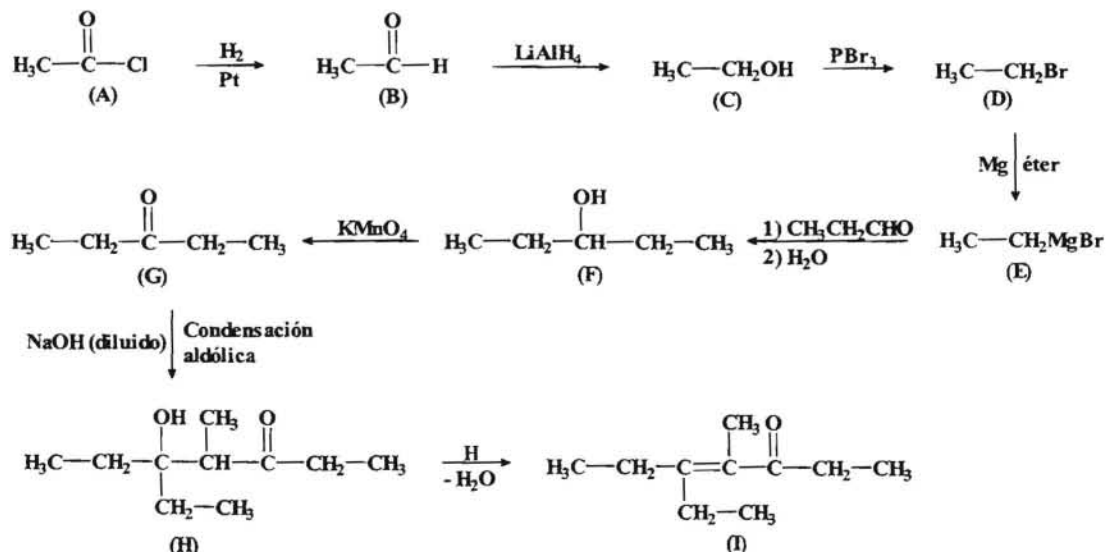
De acuerdo con estos datos sabemos que F es un alcohol que por oxidación da lugar a una cetona, luego nos indica que F es un alcohol secundario. Como por otro lado F se obtiene a partir de E, que es un reactivo de Grignard con dos átomos de carbono el cual reacciona con propanal, se puede proponer la siguiente estructura para F:



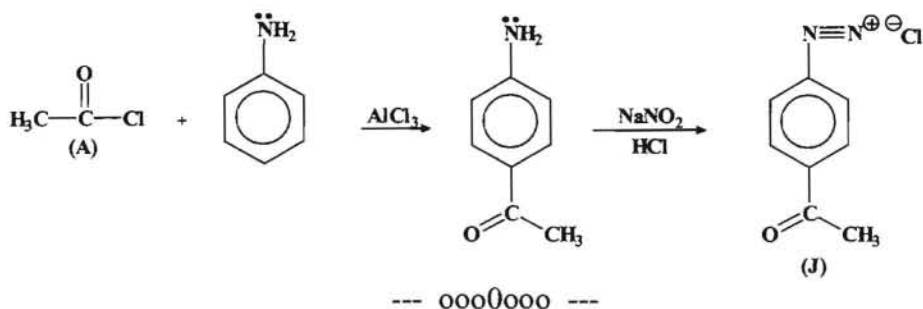
Entonces F debe de tratarse del 3-pentanol, que por oxidación con KMnO₄, da lugar a la 3-pentanona.



Se puede deducir entonces que el reactivo de Grignard con dos átomos de carbono debe ser el bromuro de etilmagnesio y en consecuencia nos quedaría que:



Por otro lado, cuando A reacciona con la anilina en presencia de AlCl₃ se produce una acilación de Friedel-Crafts, y a continuación por reacción con NaNO₂ en medio ácido tiene lugar una reacción de diazotación de aminas.



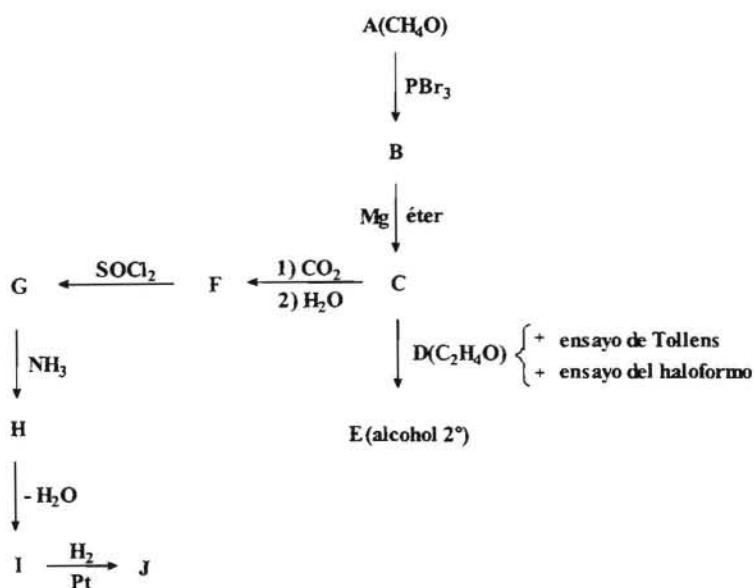
12.- Un compuesto A(CH₄O) reacciona con tribromuro de fósforo para dar lugar a un compuesto B, capaz de reaccionar con magnesio en presencia de éter anhidro, obteniéndose un compuesto C, que cuando se hace reaccionar con D(C₂H₄O) el cual da positivo el ensayo de Tollens y el del haloformo, se obtiene un compuesto E, que tarda pocos minutos en dar positivo el ensayo de Lucas.

Cuando C reacciona con dióxido de carbono seguido de una hidrólisis se obtiene F que en presencia de SOCl₂ produce un compuesto G que es muy reactivo. Cuando se trata G con amoníaco se obtiene H que por deshidratación da el compuesto I que presenta una banda relativamente intensa en el espectro infrarrojo a 2250 cm⁻¹. La hidrogenación catalítica de I da lugar a J.

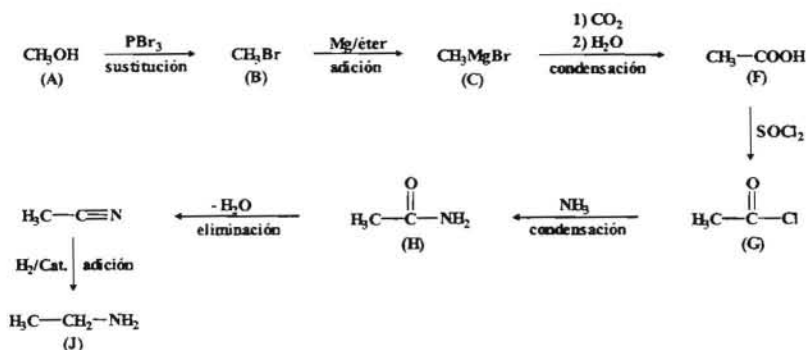
Realizar un esquema reaccional del problema indicando que tipo de reacción se trata e identificar cada uno de los compuestos señalados con letras.

Resolución:

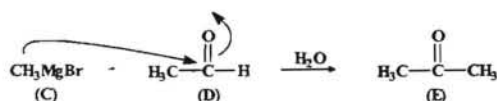
El esquema de las reacciones del enunciado del problema sería:



Tomamos como punto de partida el compuesto D(C₂H₄O) que presenta una instauración y que al dar positivo el ensayo de Tollens (aldehído) y el del haloformo (metilcetona), solo puede tratarse del etanal. En consecuencia los productos en el esquema anterior serían:



Por otro lado C que es un reactivo de Grignard reaccionará con D que es el etanal para dar lugar a un alcohol.



--- ooo0ooo ---

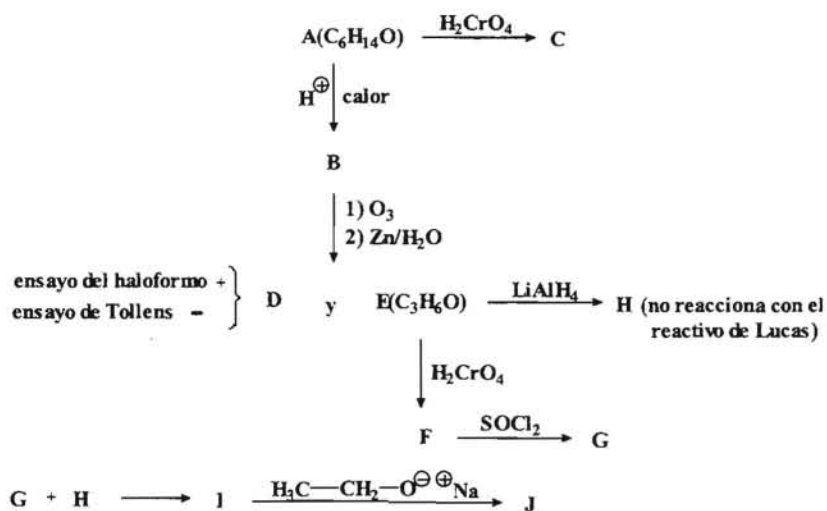
13.- Cuando se hace reaccionar un compuesto A(C₆H₁₄O) con ácido sulfúrico en caliente se obtiene un compuesto B que presenta en el espectro infrarrojo bandas a 3.010 y 1660 cm⁻¹. La oxidación de A con ácido crómico da lugar al compuesto C.

La oxidación de B mediante una ozonólisis en medio reductor conduce a la formación de dos compuestos D y E. El compuesto D da positivo el ensayo de haloformo y negativo el ensayo de Tollens, mientras que el compuesto E(C₃H₆O) cuando se trata con ácido crómico da el compuesto F que por reacción con SOCl₂ origina el compuesto G.

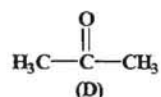
Si se somete E a una reducción con LiAlH₄ se obtiene un compuesto H, que no reacciona con el reactivo de Lucas. Cuando H reacciona con G da lugar al compuesto I que por posterior tratamiento con etóxido de sodio permite obtener el compuesto J. Indicar mediante un esquema la estructuras de los compuestos indicados.

Resolución:

El esquema de reacciones sería:

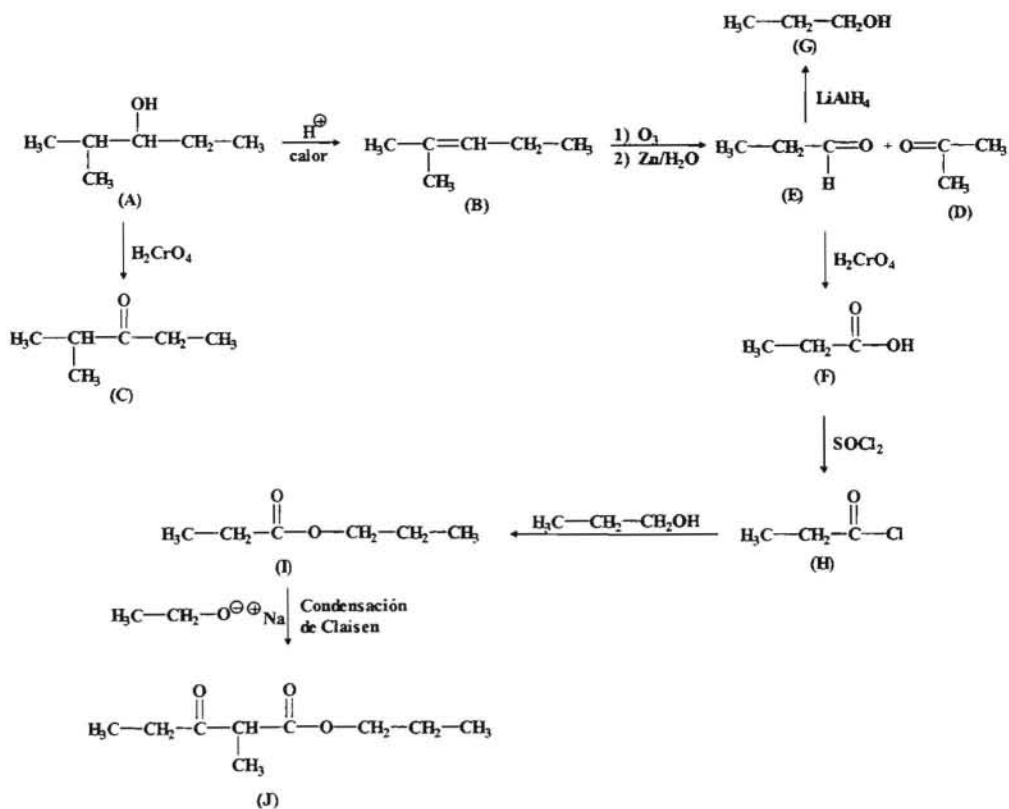


Si el compuesto D da positivo el ensayo de haloformo y negativo el ensayo de Tollens debe de tratarse de una metilcetona y como el compuesto E tiene tres átomos de carbono, el compuesto D en consecuencia debe ser la acetona (propanona).



Asimismo E debe de tratarse de una cetona o un aldehído. Si por reducción da lugar al compuesto H, el cual no reacciona con el reactivo de Lucas, esto es indicativo de que se trata de un alcohol 1° y si posee tres átomos de carbono, es evidente que H debe ser el propanol y en consecuencia E sería el propanal.

El resultado sería pues:

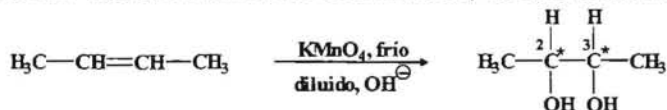


--- ooo0ooo ---

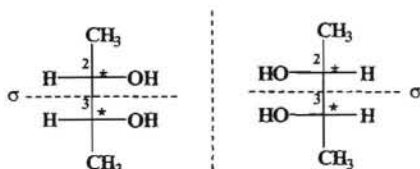
14.- Cuando se trata el *2-buteno* con KMnO_4 en frío, da lugar a una mezcla de estereoisómeros. Indicar haciendo uso de las proyecciones de Fischer, las configuraciones **R**, **S** de cada uno de los diferentes estereoisómeros así como las relaciones que guardan entre sí, señalando en cada caso cuales son ópticamente activos.

Resolución:

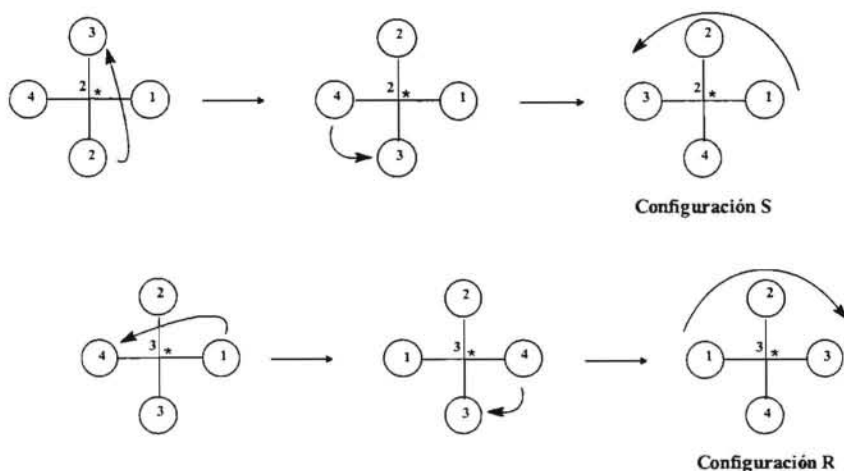
Cuando el *2-buteno* reacciona con KMnO_4 en frío se obtiene un diol:



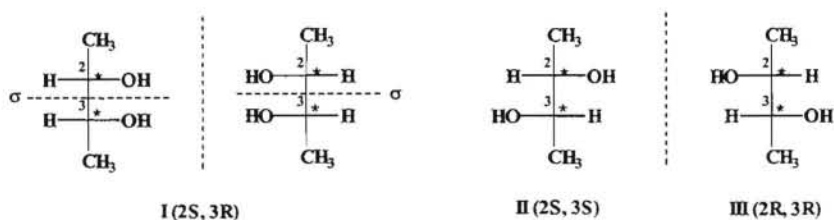
Como se puede observar el diol presenta dos carbonos quirales, por lo que el número máximo de estereoisómeros será: $2^n = 2^2 = 4$. Procedemos a realizar las proyecciones de Fischer y asignar prioridades a los sustituyentes de los carbonos asimétricos.



Como se puede observar esta disposición presenta un plano interno de simetría σ y por lo tanto se trata de un compuesto *meso* y las dos estructuras representan de hecho al mismo compuesto y es ópticamente inactivo.



En consecuencia los estereoisómeros posibles serían:



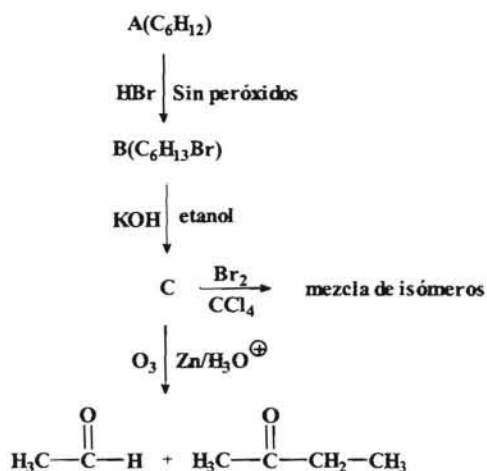
Donde II y III son imágenes especulares entre sí, por lo tanto son enantiómeros y ópticamente activos. Por otro lado I con respecto a II y III y viceversa, serán diastereoisómeros entre sí.

--- ooo0ooo ---

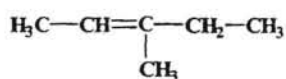
15.- Un compuesto A(C₆H₁₂) se trata con HBr en ausencia de peróxidos, dando B(C₆H₁₃Br), el cual se hace reaccionar con KOH en disolución etanólica para dar el compuesto C. Cuando C se trata con ozono (O₃) en medio reductor se obtiene un aldehído de dos átomos de carbono y la butanona. Al tratar C con una disolución de Br₂ en CCl₄ se obtiene una mezcla de isómeros. Indicar las estructuras de las sustancias mencionadas con letras, así como los diferentes estereoisómeros generados en la última reacción, señalando sus configuraciones **R**, **S**.

Resolución:

El esquema de las reacciones indicadas será:

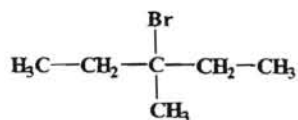


De acuerdo con este esquema se puede deducir que la estructura del compuesto C, de acuerdo con la ruptura oxidativa que tiene lugar, debe ser:



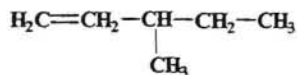
C (3-metil-2-penteno)

Si a su vez tenemos en cuenta que C se obtiene a partir de B mediante una deshidrohalogenación, podemos proponer para B la siguiente estructura:



B (3-bromo-3-metilpentano)

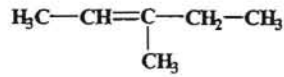
Como a su vez B se obtiene a partir de A por una reacción de adición con HBr que sigue la regla de Markovnikov, es evidente que la estructura de A debe ser:



A (3-metil-1-penteno)

(hay que tener en cuenta que se produce una transposición al reaccionar con HBr).

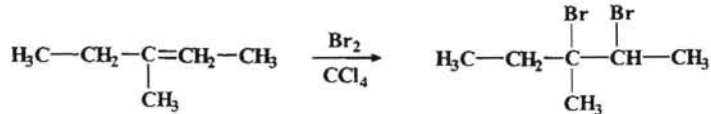
Podría plantearse como otra posible solución el que la estructura de A fuese la siguiente:



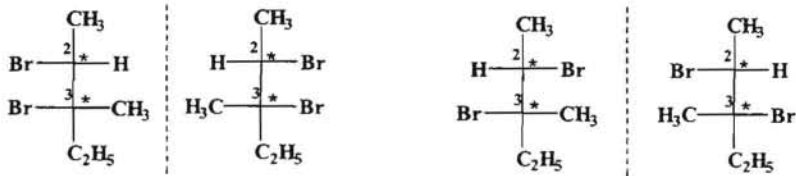
C (3-metil-2-penteno)

Como vemos sería la estructura C y si se sobreentiende que A y C son distintos no la consideramos.

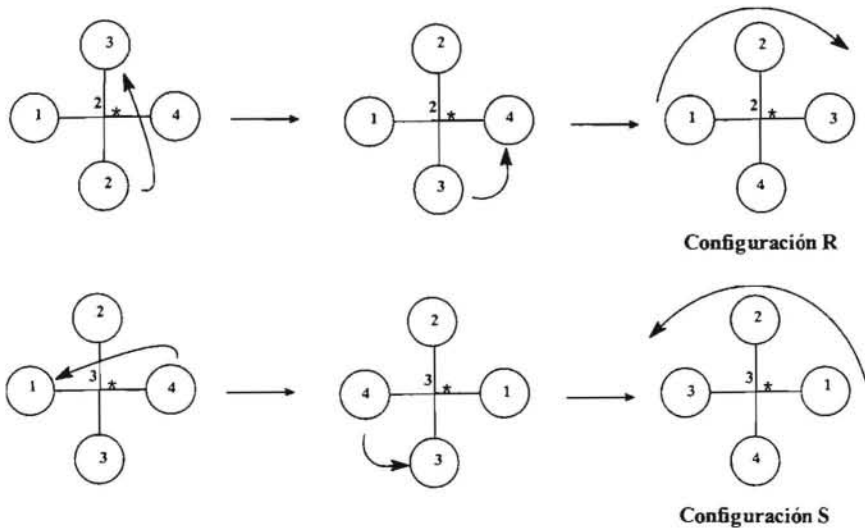
Cuando C reacciona con Br₂ en disolución de CCl₄ obtenemos una mezcla de isómeros.



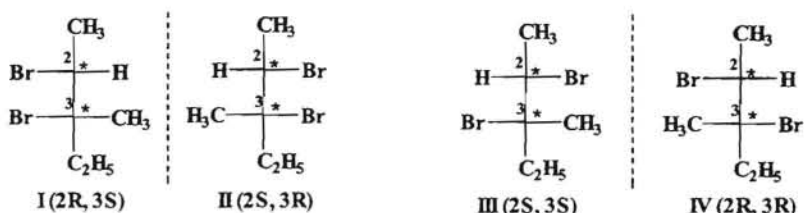
Este compuesto, 2,3-dibromo-3metilpentano, tiene dos carbonos asimétricos, por lo cual el número de estereoisómeros posibles sería: $2^n = 2^2 = 4$. Si realizamos las proyecciones de Fischer tendremos los siguientes estereoisómeros.



Si ahora asignamos prioridades a los distintos grupos unidos a los dos átomos de carbono quirales tendremos:



En consecuencia las configuraciones de los distintos estereoisómeros son:

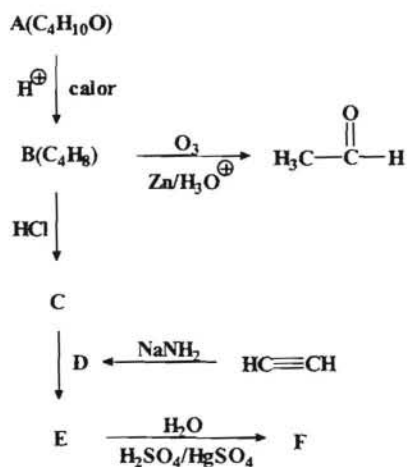


--- 0000000 ---

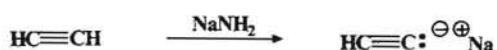
16. Un compuesto A(C₄H₁₀O) cuando se calienta en medio ácido produce un hidrocarburo B(C₄H₈). B es capaz de reaccionar con HCl obteniéndose el compuesto C. Cuando el acetileno (etino) se hace reaccionar con amiduro sódico (NaNH₂) se obtiene el compuesto D, el cual reacciona con C para producir E. La hidratación de E en medio ácido con sales mercúricas como catalizador da F. Sabiendo que la ozonólisis de B en medio reductor produce un único compuesto orgánico, acetaldehído, determinar las estructuras de todos los compuestos orgánicos descritos.

Resolución:

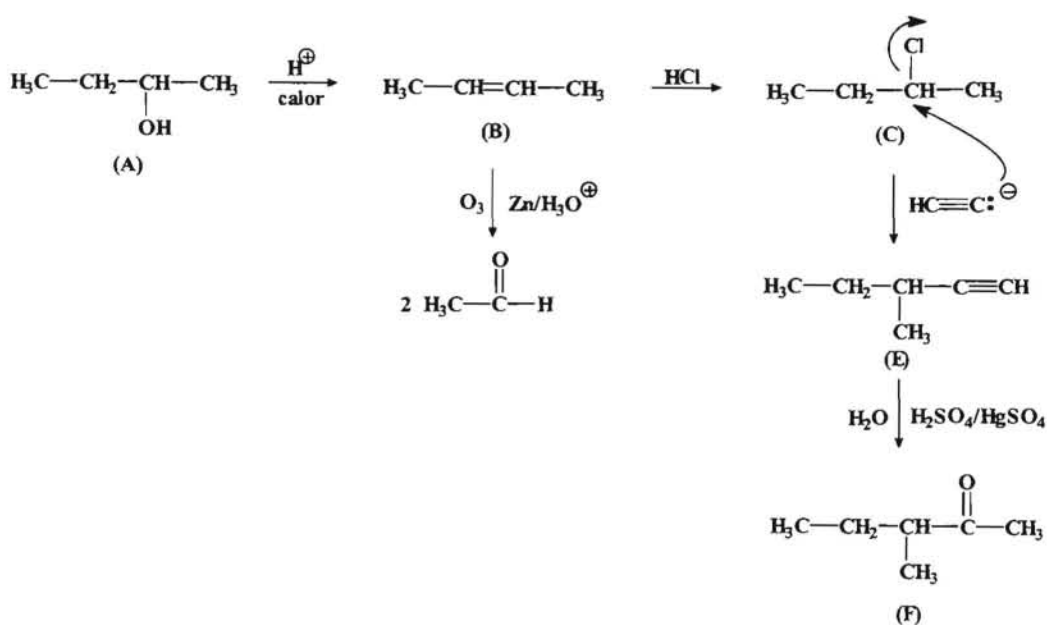
Si planteamos el esquema de las reacciones que se indican en el enunciado tendríamos:



Cuando se hace reaccionar el etino con amiduro sódico se origina el acetiluro sódico (ion acetiluro).



Por otro lado tenemos que el compuesto A debe de ser un alcohol, ya que es una molécula saturada y no puede ser un éter porque con ácido sufre una deshidratación para dar B, cuya ozonólisis da etanal. En consecuencia y teniendo en cuenta que A tiene cuatro átomos de carbono, entonces B debe ser el 2-buteno y como resultado de ello entonces A debe tratarse del 2-butanol.

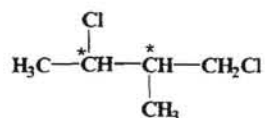


--- ooo0ooo ---

17.- Dibujar las fórmulas estereoquímicas según las proyecciones de Fischer para todos los estereoisómeros del *1,3-dicloro-2-metilbutano*, indicando las configuraciones **R**, **S** para cada uno y señalando cuales son ópticamente activos y cuales son meso, enantiómeros y diastereoisómeros.

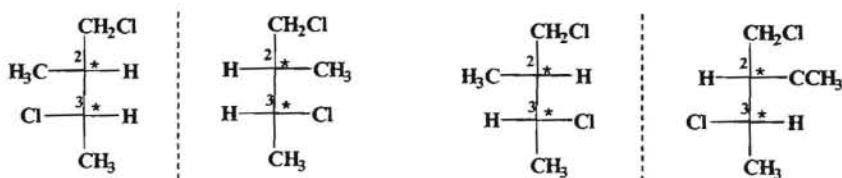
Resolución:

Si planteamos la estructura desarrollada donde se indican los carbonos quirales, tenemos:

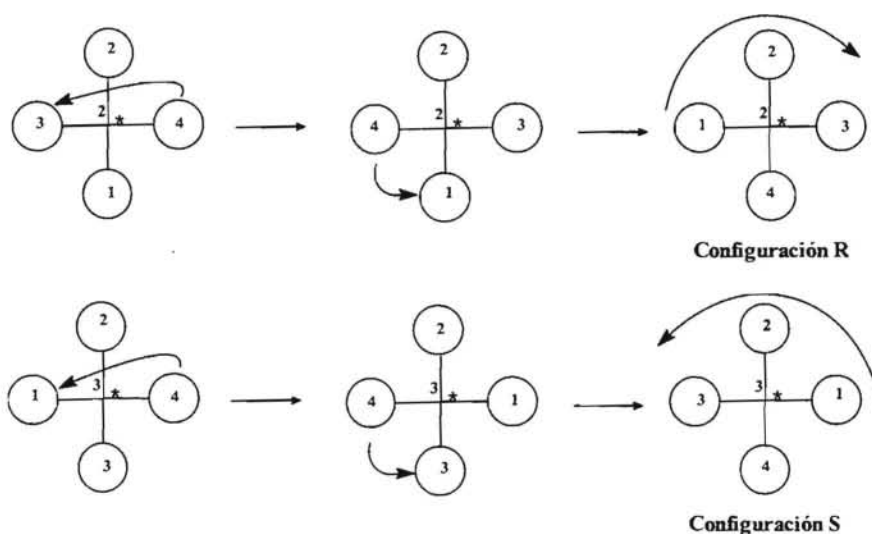


Al tener dos carbonos quirales, el número de estereoisómeros posibles sería: $2^n = 2^2 = 4$.

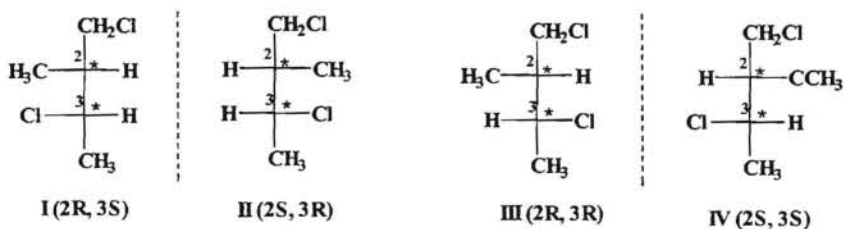
Si realizamos las proyecciones de Fischer tendremos:



Si ahora asignamos las prioridades a los diferentes sustituyentes de los átomos de carbono quirales, tendremos que:



Y las configuraciones para los distintos estereoisómeros serían:



Las estructuras I y II son imágenes especulares luego son enantiómeros entre sí y por lo tanto ópticamente activos. Las estructura III y IV por las mismas razones son enantiómeros entre sí y ópticamente activos. Las estructuras I con respecto a III y IV, al igual que la estructura II con respecto III y IV y viceversa no son imágenes especulares, por lo tanto son entre sí diastereoisómeros.

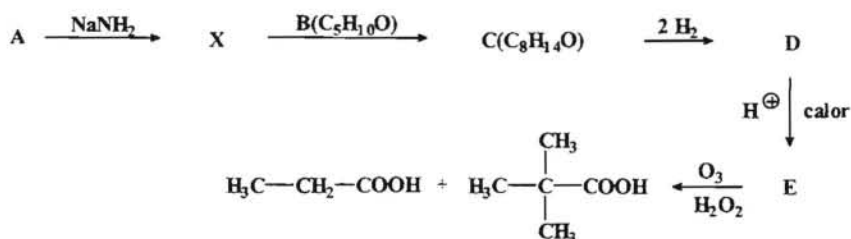
Finalmente como ninguna de las estructuras indicadas presenta un plano de simetría interno no hay estructuras meso. .

--- ooo0ooo ---

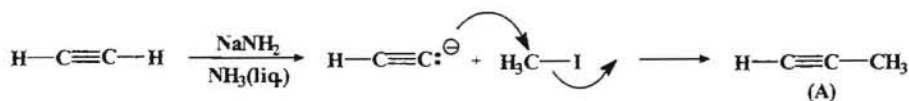
18. Cuando se trata el compuesto A con amiduro sódico (NaNH_2) y se le hace reaccionar posteriormente con una sustancia B ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) se obtiene el compuesto C ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$), que es capaz de adicionar dos moles de hidrógeno y se transforma en D. Por calentamiento de D en medio ácido se obtiene E, el cual se somete a una ozonólisis oxidativa dando una mezcla de ácido propanoico y ácido trimetiletanoico. Dar las estructuras de cada uno de los compuestos indicados, sabiendo que además el compuesto A se puede obtener a partir del acetileno por tratamiento con amiduro sódico (sodamida) y posterior reacción con yoduro de metilo.

Resolución:

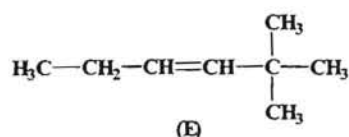
Iniciamos el problema realizando el correspondiente esquema de reacciones:



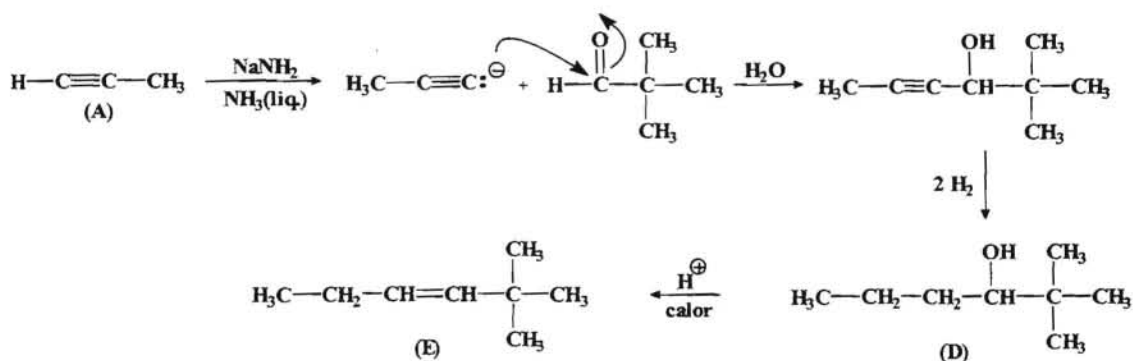
Como sabemos que el compuesto A se puede obtener por reacción del acetileno (etino) con NaNH_2 y posterior reacción con yoduro de metilo dando un compuesto que debe tener tres átomos de carbono, ya que por reacción con D ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) se obtiene un compuesto con ocho átomos de carbono, se puede deducir para A la siguiente estructura:



Por otro lado conociendo los fragmentos resultantes de la ozonólisis podremos deducir la estructura del compuesto E, ya que al tratarse de una ozonólisis oxidativa, los dos fragmentos de la ruptura del doble enlace como son dos ácidos, ello nos indica que los dos carbonos del doble enlace deben poseer hidrógeno unidos a ellos, ya que en caso contrario se obtendría una cetona. En consecuencia se propone la siguiente estructura para E.



Conociendo la estructura de A y la del compuesto E y procediendo hacia atrás en el esquema tenemos que E se obtiene por una deshidratación de D, que deberá ser un alcohol con dos insaturaciones, ya que es capaz de adicionar dos moles de hidrógeno. Además, teniendo en cuenta que quién reacciona con el compuesto B es un ion acetiluro para dar lugar a un alcohol, podemos suponer que B debe ser una cetona. Esquemáticamente sería:



--- ooo0ooo ---

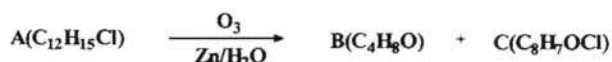
19.- Cuando un compuesto A(C₁₂H₁₅Cl) se somete a una ozonólisis reductora se obtienen dos productos B(C₄H₈O) y C(C₈H₇OCl). A su vez el compuesto B se puede obtener mediante el siguiente proceso: se hace reaccionar el propeno con bromo disuelto en CCl₄ obteniéndose el compuesto D, que por tratamiento con KOH fundido a 200°C se deshidrohalogena para dar E, el cual reacciona primero con amiduro sódico en amoniaco líquido y luego con yoduro de metilo para dar lugar a F(C₄H₆), el cual

mediante una hidrogenación con catalizador de Lindlar adiciona un mol de hidrógeno para dar G, cuya hidrólisis en medio ácido permite obtener el alcohol H(C₄H₁₀O) cuya oxidación con ácido crómico da lugar al compuesto B.

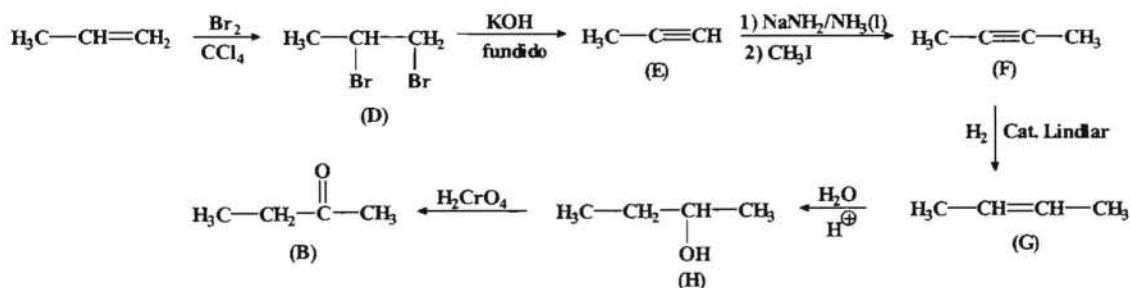
Por otro lado el producto C se puede obtener a partir del siguiente proceso: se trata el nitrobenceno con bromuro de isopropilo en presencia de FeBr₃ para dar I(C₉H₁₁NO₂), el cual por reacción con amalgama de Zn y HCl permite obtener el compuesto J(C₉H₁₃N), que al reaccionar con NaNO₂ y HCl da lugar al compuesto K, el cual cuando reacciona con CuCl se transforma en L, que por reacción con Br₂ en presencia de luz produce como producto principal el compuesto monobromado M. Al tratar M con KOH en disolución etanólica da N, cuya ozonólisis reductora proporciona formaldehído (metanol) y el compuesto C. Determinar las estructuras de los compuestos señalados.

Resolución:

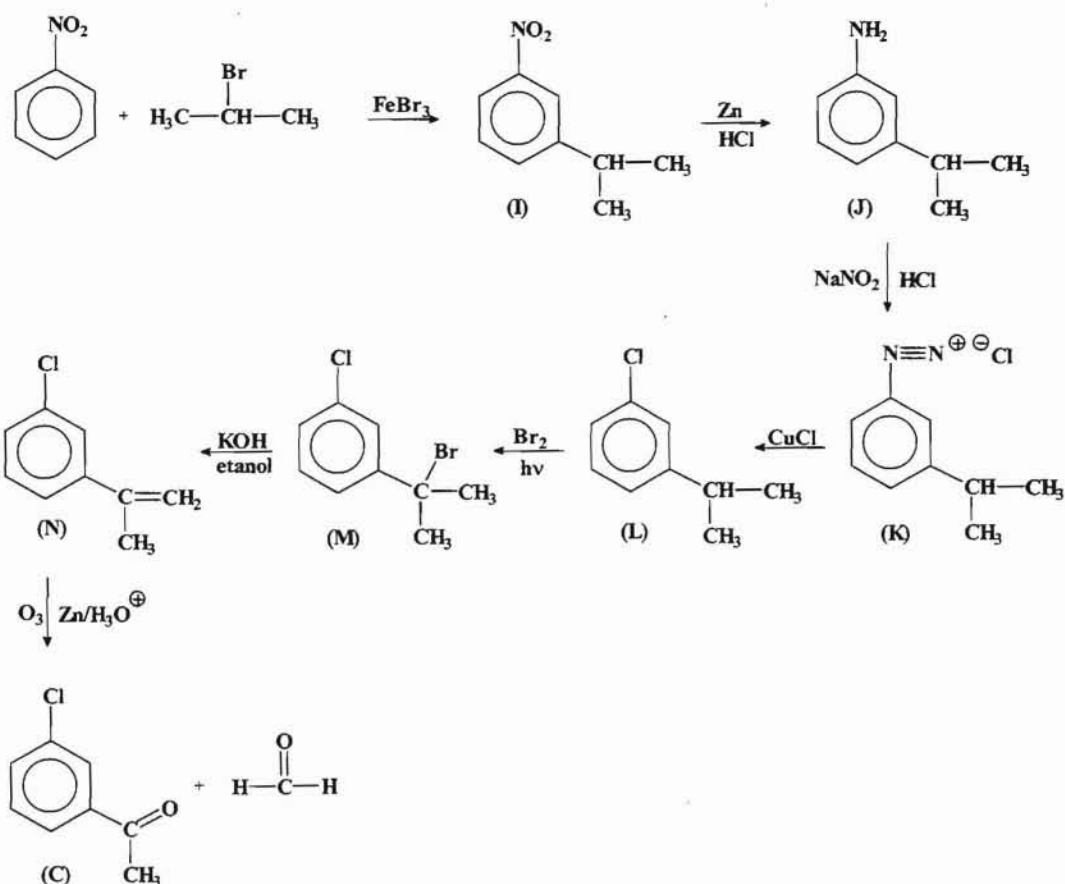
Planteamos el esquema de las reacciones que se enuncian en el problema:



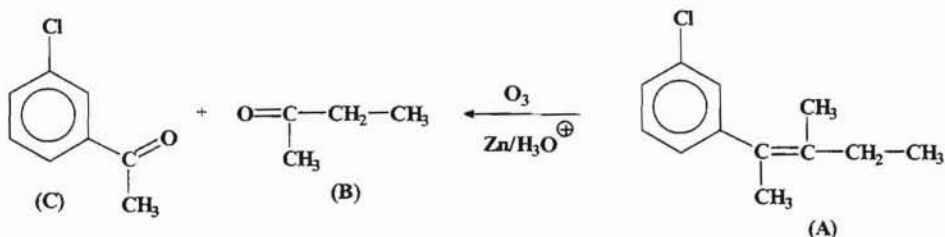
Sabemos que el compuesto B se puede obtener a partir del siguiente proceso:



Asimismo el proceso para obtener el compuesto C a partir del nitrobenceno sería:



De donde podemos deducir que la estructura para el compuesto A sería:



--- ooo0ooo ---

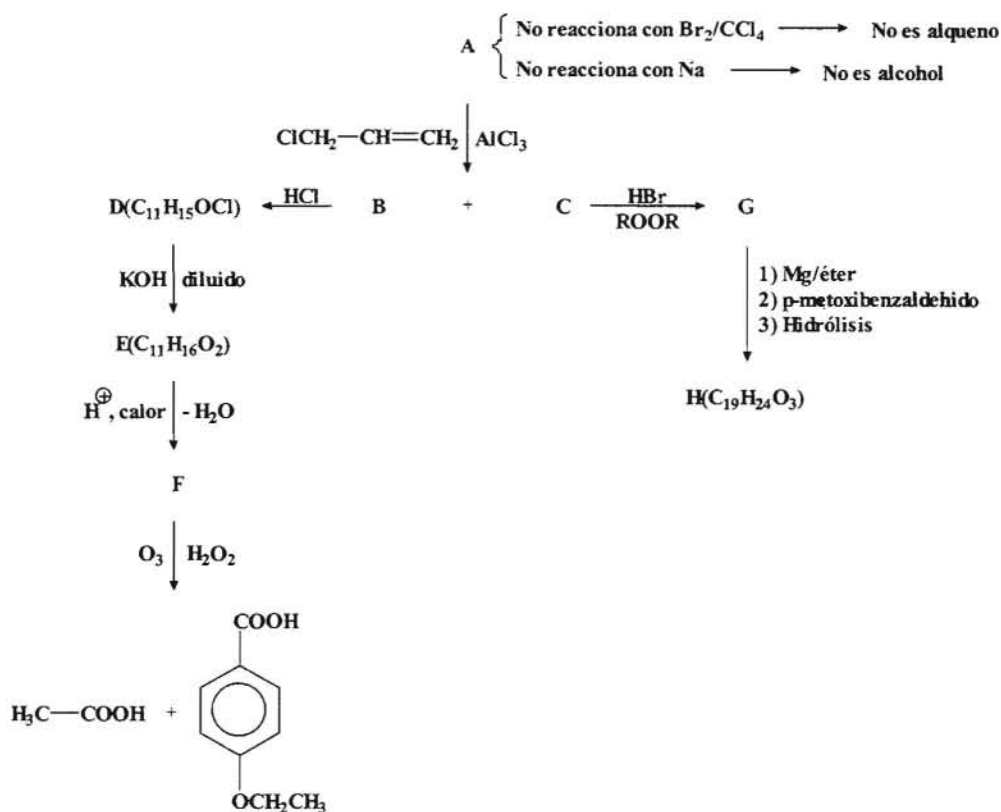
20.- Un compuesto A ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$), no reacciona al agregarle una disolución de bromo en tetracloruro de carbono, ni tampoco al agregarle sodio. Cuando se trata con 3-cloropropeno en presencia de AlCl_3 , se obtiene una mezcla de dos isómeros B y C. El compuesto B adiciona un mol de HCl transformándose en D ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OCl}$), el cual al tratarlo con KOH diluido da lugar a E ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$), que es capaz de deshidratarse para originar F, en cuya ozonólisis oxidante se obtienen los ácidos acético (ác. Etanoico) y p-etoxibenzoico.

Por otra parte, C es capaz de adicionar un mol de HBr en presencia de peróxidos dando lugar a G. Cuando G se trata con Mg en éter y luego se condensa con p-

metoxibenzaldehído, permite después de una hidrólisis obtener el producto $H(C_{19}H_{24}O_3)$. Obtener las estructuras de los compuestos indicados.

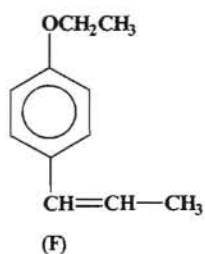
Resolución:

Veamos el esquema de las reacciones que se indican:

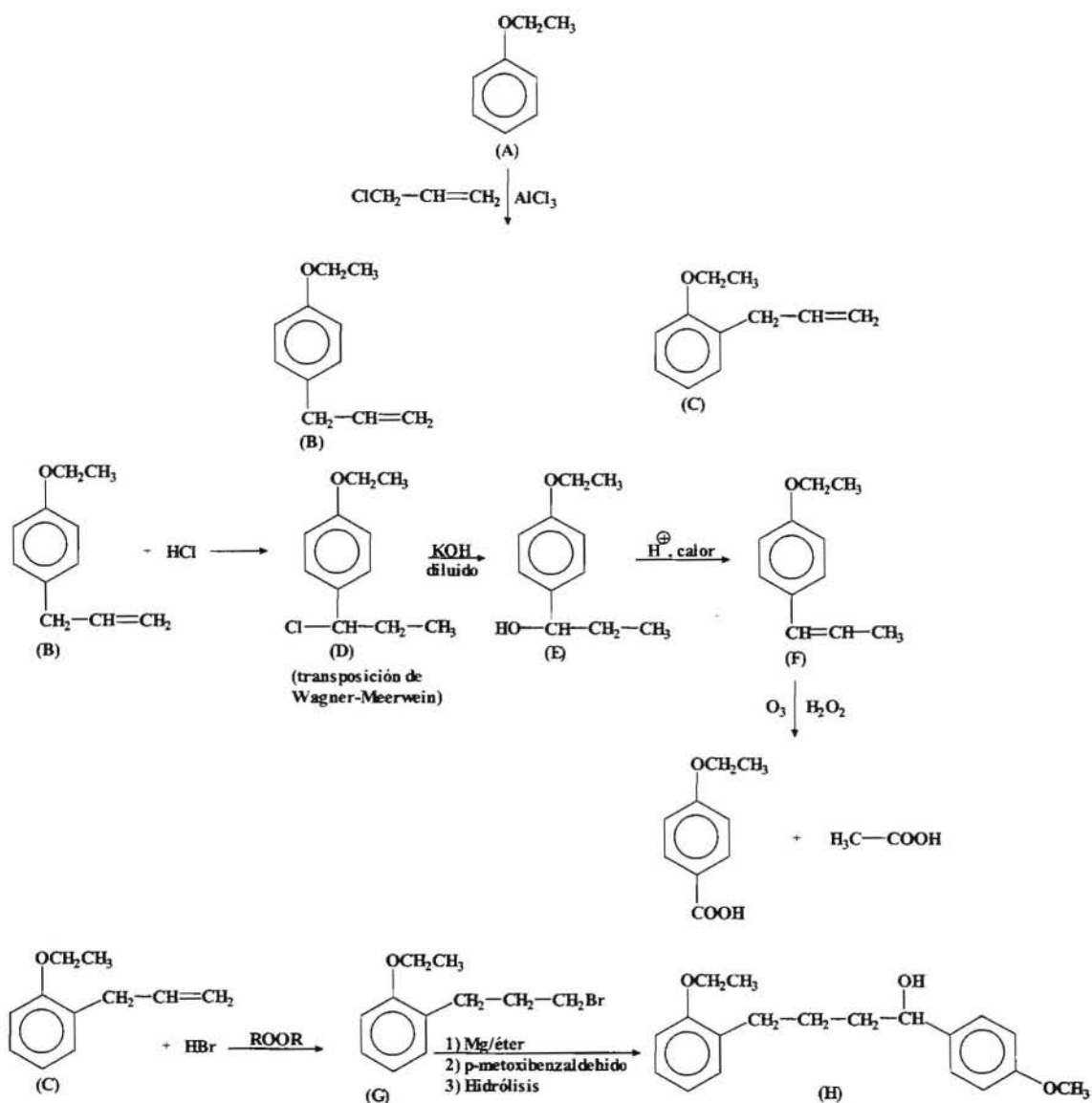


Hay que tener en cuenta que el compuesto A tiene cuatro insaturaciones y que al no reaccionar con Br_2/CCl_4 , nos indica que no hay doble ni triple enlace; asimismo al no reaccionar con sodio podría ser indicativo de que no se trata de un alcohol. En consecuencia se puede proponer que dicho compuesto puede ser un producto aromático y que el oxígeno puede encontrarse formando parte de un puente éter.

A partir de los datos que nos proporciona la ozonólisis reductiva se puede deducir que la posible estructura del compuesto F podría ser la siguiente:



Y a partir de este compuesto se puede deducir las estructuras de todos los demás, resultando el siguiente esquema de reacciones.



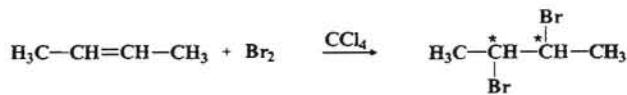
21.- Responder a las siguientes cuestiones:

- a) Cuando se hacen reaccionar el *2-buteno* y el *2-penteno* con Br_2 disuelto en CCl_4 se obtiene en cada caso una mezcla de estereoisómeros. Indicar cuales son mediante las proyecciones de Fischer, señalando en cada uno las configuraciones **R,S**, así como las relaciones que existen entre ellos. (1 punto).

Resolución:

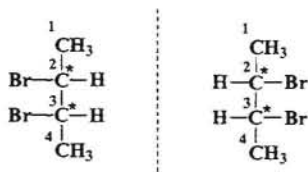
Cuando se hace reaccionar un alqueno (*2-buteno* y *2-penteno*) con Br₂ en CCl₄ se produce una reacción de adición al doble enlace obteniéndose un dihaluro de alquilo. En ambos caso se forman dos centros quirales. Veamos cada uno de ellos.

En el caso del *2-buteno* tendríamos que:

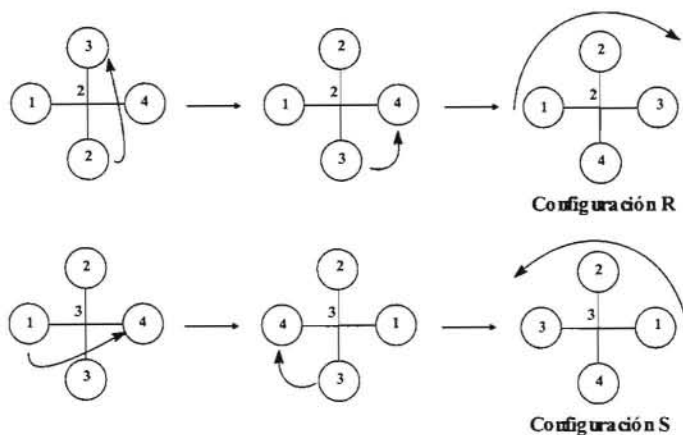


Como se puede observar tenemos dos carbono quirales (*) por lo que en principio el número de estereoisómeros sería : $2^n = 2^2 = 4$.

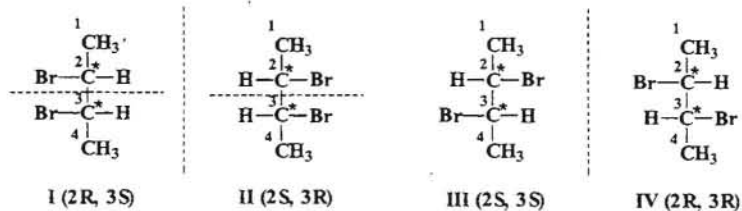
Veamos cuales serán esos estereoisómeros y las configuraciones R, S de los respectivos carbonos quirales, para lo cual haremos uso de las proyecciones de Fischer.



Asignamos prioridades a cada uno de los sustituyentes de cada carbono quiral y procedemos al estudio de la configuración.

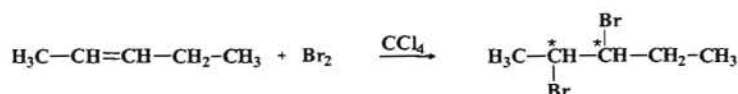


En consecuencia tendríamos que los distintos estereoisómeros serían:

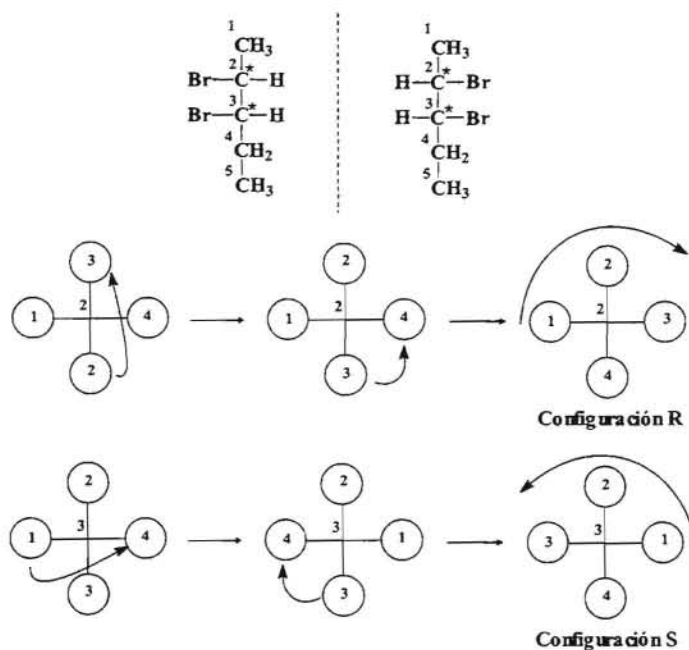


La estructura I y II presentan un plano de simetría por lo cual dichas estructuras en realidad representan una única estructura, es decir, se trata de un compuesto *meso*. Por otro lado las estructuras III y IV son imágenes especulares no superponibles por lo tanto son *enantiómeros* y presentan actividad óptica. Finalmente las estructuras I y III, así como la I y IV no son imágenes especulares entre sí por lo tanto se trata de *diastereoisómeros* ó *diastereómeros*.

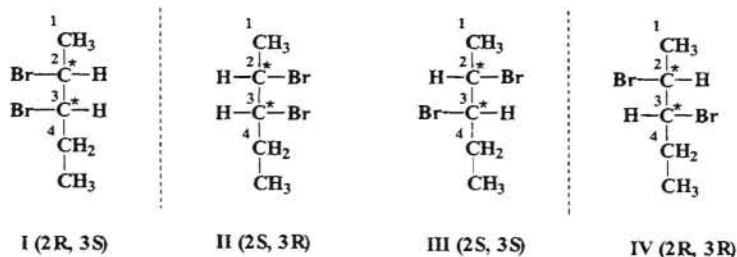
En el caso del *2-penteno* tendríamos:



Resultan dos carbonos quirales como en el caso anterior, por lo cual el número máximo de estereoisómeros sería $2^2 = 4$. Procediendo de igual forma asignamos las prioridades a los sustituyentes de los carbonos quirales.



En consecuencia, los estereoisómeros posibles serían:



Como se puede observar las estructuras I y II, así como la III y IV son imágenes especulares no superponibles, luego son *enantiómeros* entre sí, respectivamente y por lo tanto ópticamente activos. Por otro lado las estructuras I y II con las estructuras III y IV (y viceversa) no son imágenes especulares por lo tanto se trata de *diastereoisómeros*.

22.- Cuando se hace reaccionar la anilina (*fenilamina*) con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico se obtiene una mezcla de dos compuestos. Indicar la estructura de dichos compuestos razonando el efecto orientador del grupo presente en el anillo bencénico.

Si ahora hacemos reaccionar el compuesto mayoritario obtenido anteriormente con Cl_2 en presencia de AlCl_3 ¿Cuál será el compuesto mayoritario obtenido?.

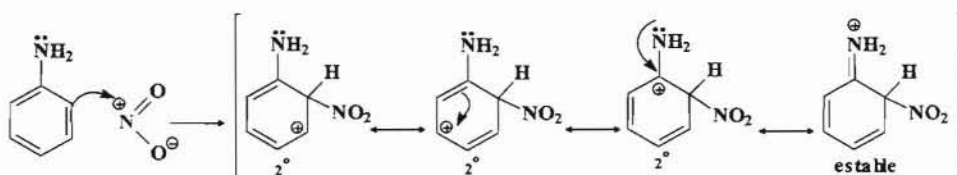
Resolución:

Al proceder a la reacción de nitración de la *anilina* debemos de tener en cuenta que el grupo amino sobre un anillo aromático es un grupo activante y por lo tanto posee un carácter orientados *orto-para*. En este caso el electrófilo será el grupo nitro ($-\text{NO}_2$).



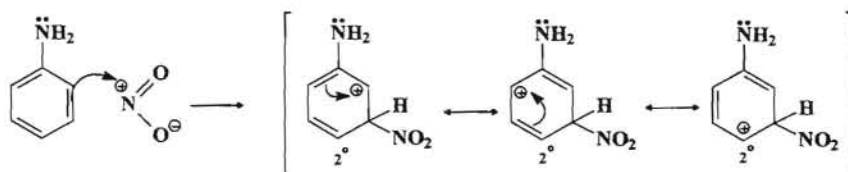
Vamos a razonar para cada caso el efecto orientador.

- Orientación en posición *orto*.



Como se puede observar en la posición *orto* la carga positiva está más deslocalizada, dando lugar a cuatro intermedios de resonancia, uno de los cuales es particularmente más estable.

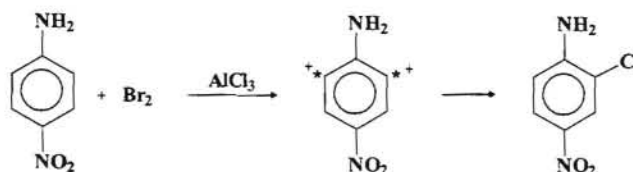
- Orientación en posición *meta*.



El razonamiento para la posición *para* es análogo al que se ha hecho para la posición *orto*.

En consecuencia y teniendo en cuenta además el efecto estérico, el producto mayoritario en la reacción de nitración de la anilina será el *p*-nitroanilina.

Si ahora hacemos reaccionar el compuesto mayoritario con Cl_2 en presencia de un ácido de Lewis (AlCl_3) como catalizador, se produce una halogenación sobre el anillo bencénico, donde el átomo de Cl se situará en una posición que vendrá condicionada por el carácter orientador de los grupos presentes en el anillo aromático, en este caso el grupo amino ($-\text{NH}_2$) activante y orientador *orto-para* y el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) desactivante y orientador *meta*. Si marcamos con (*) la posición donde orienta el grupo amino y con (+) la posición donde orienta el grupo nitro, tendremos:



Como se puede observar, en este caso los dos grupos orientan al halógeno en la misma posición, por lo tanto se formará un único compuesto, el **2-cloro-4-nitroanilina**.

--- 0000000 ---

23.- Cuando se hace reaccionar el compuesto A ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$) con ácido sulfúrico en caliente se produce una deshidratación y se origina el compuesto B, el cual produce decoloración en una disolución de Br_2 en CCl_4 . Sometido B a una ozonólisis en medio reductor da lugar al 1,6-hexanodial.

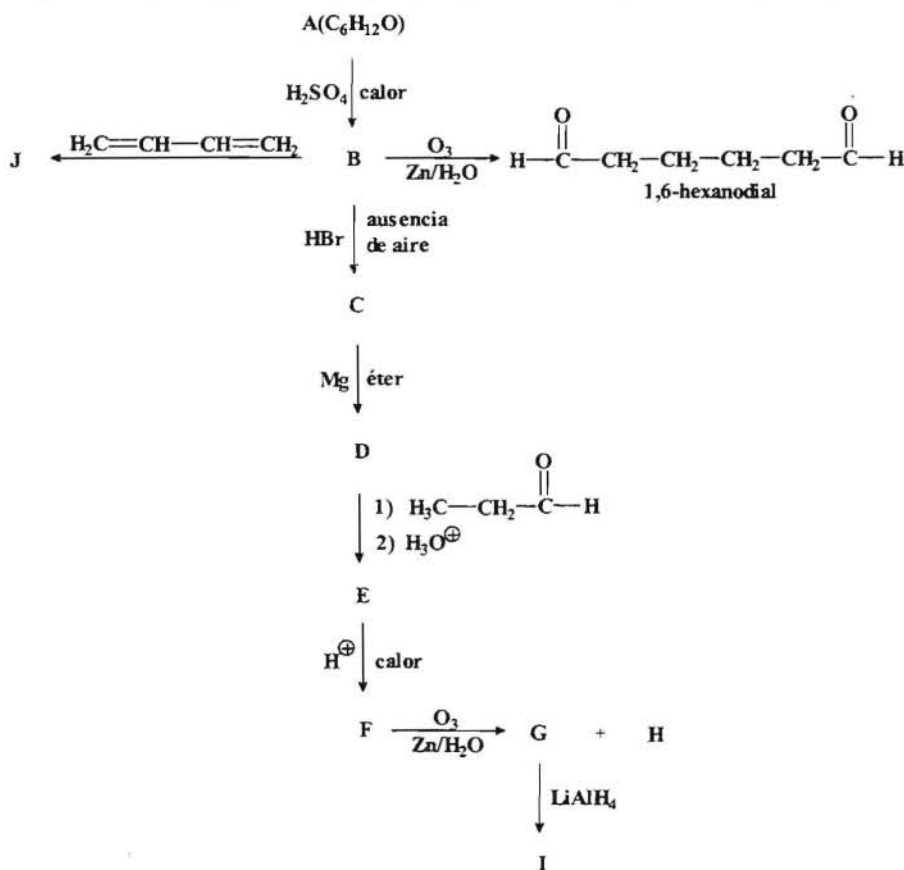
Por otro lado B es capaz de reaccionar con HBr en ausencia de aire obteniéndose el compuesto C que reacciona con Mg en presencia de éter formándose D. Este compuesto D es capaz de reaccionar con el propanal seguido de hidrólisis obteniéndose E, el cual por calentamiento en medio ácido da lugar a F. La ozonólisis de F en medio

reductor origina la formación de dos compuestos, G que da positivo el ensayo de Tollens y H. La reducción de G con NaBH_4 permite obtener el compuesto I que tarda bastante en reaccionar con el reactivo de Lucas. Cuando se hace reaccionar el compuesto B con el 1,3-butadieno se obtiene el compuesto J.

Hacer una esquema de las reacciones que se indican y determinar las estructuras de los compuesto señalados.

Resolución:

El esquema de las reacciones que se indican en el enunciado sería:

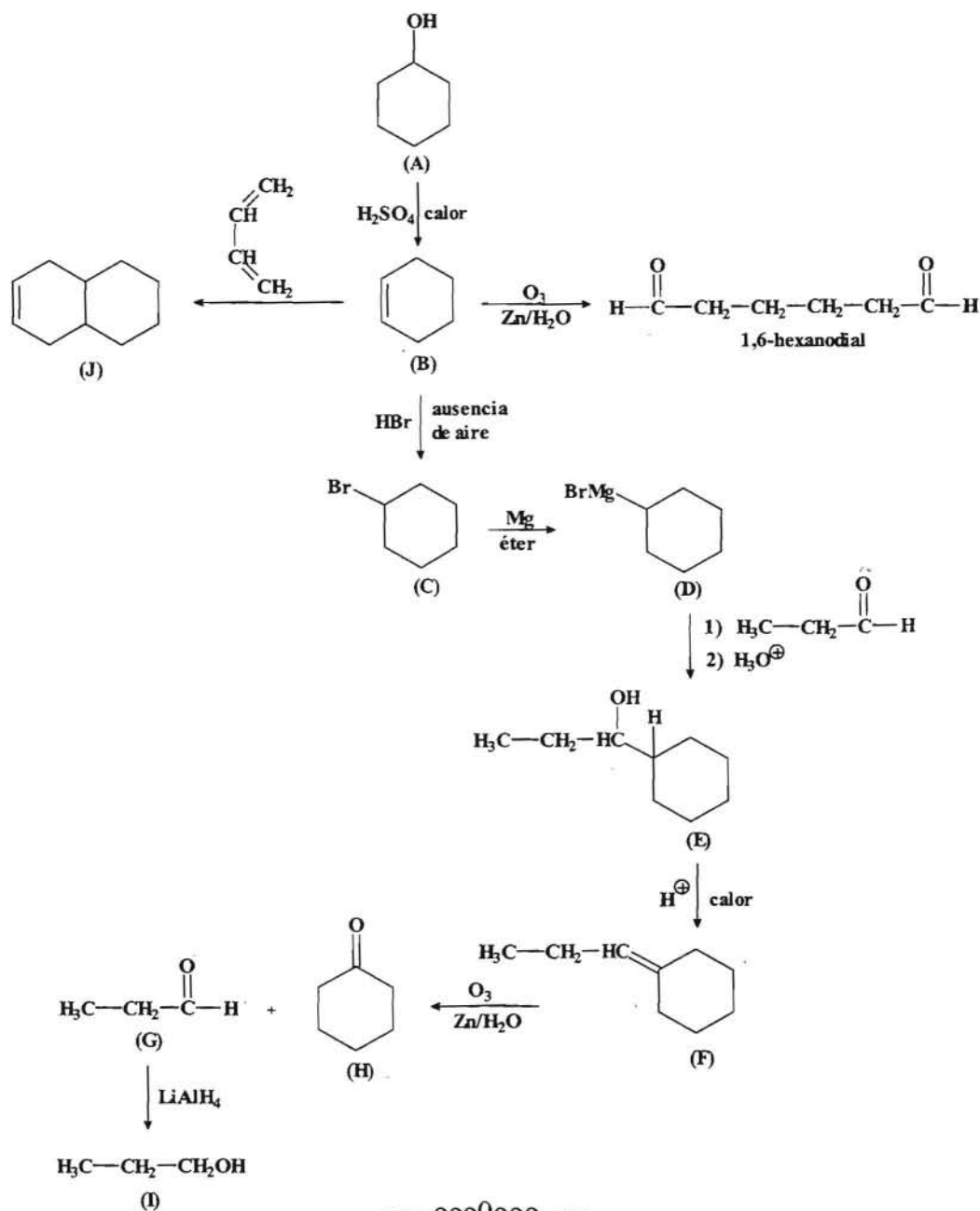


El número de insaturaciones del compuesto $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$ es una, y al tener un átomo de oxígeno podría corresponder a distintos grupos funcionales (alcohol, éter, aldehído ó cetona), pero como dicho compuesto sufre una deshidratación podemos suponer que se trata de un alcohol, además como hay una insaturación se puede plantear la posibilidad de que sea cíclico, lo cual se confirma con el hecho de que el producto resultante produce la decoloración de una disolución de Br_2 en CCl_4 , y asimismo con la ruptura oxidativa por ozonólisis, que nos indicaría la presencia de un doble enlace.

Al tratar B con HBr se producirá una hidrohlogenación dando lugar a un compuesto C que por tratamiento con Mg en presencia de éter origina un reactivo de Grignard. La reacción de este reactivo con propanal origina un alcohol terciario que se deshidrata para dar F que por ozonólisis da lugar a un aldehído G (positivo el ensayo de Tollens) y a otro compuesto H. La reducción de G dará lugar a un alcohol primario.

Cuando B que es un alqueno reacciona con el butadieno, que es un dieno conjugado tenemos una reacción de Diles-Alder para obtener J.

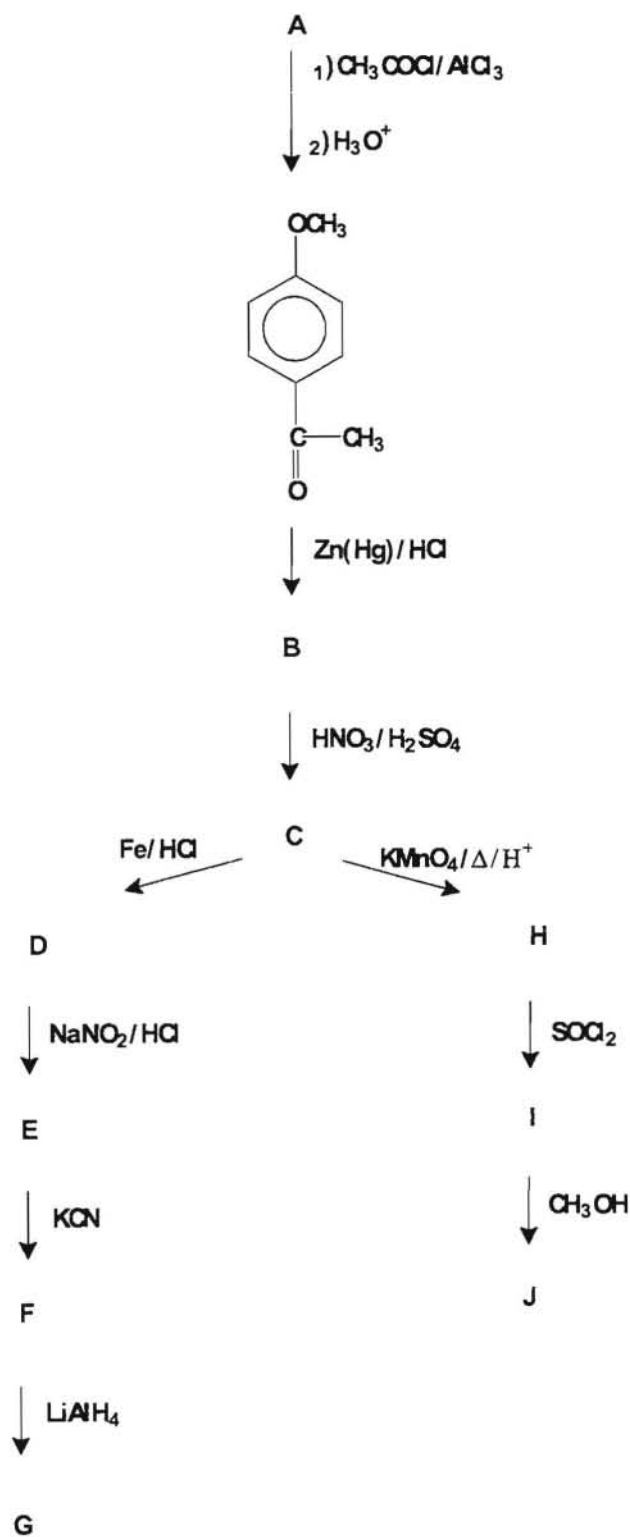
En consecuencia tenemos que:



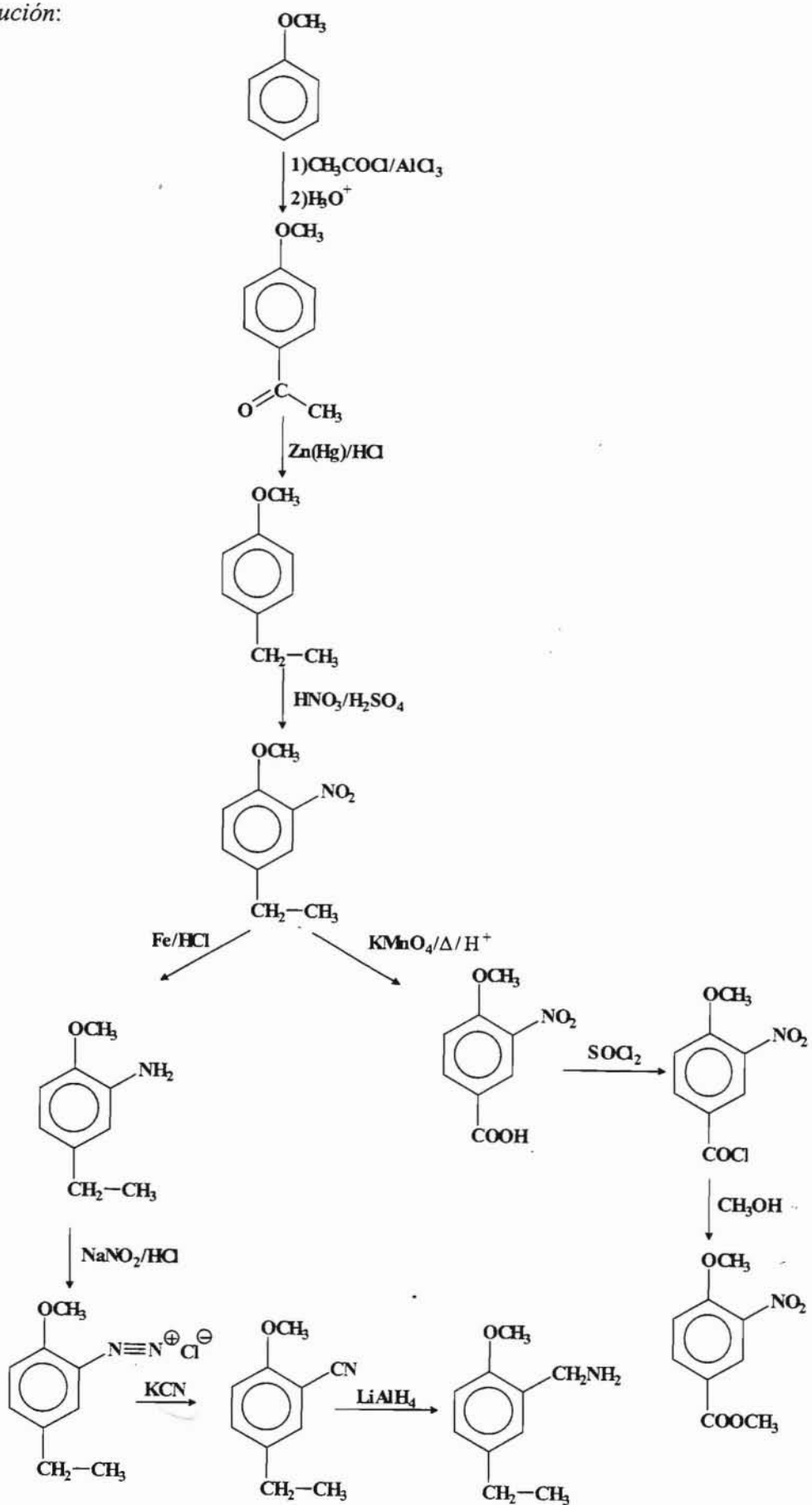
--- ooo0ooo ---

24.- Completar los siguientes esquemas reaccionales que a continuación se relacionan:

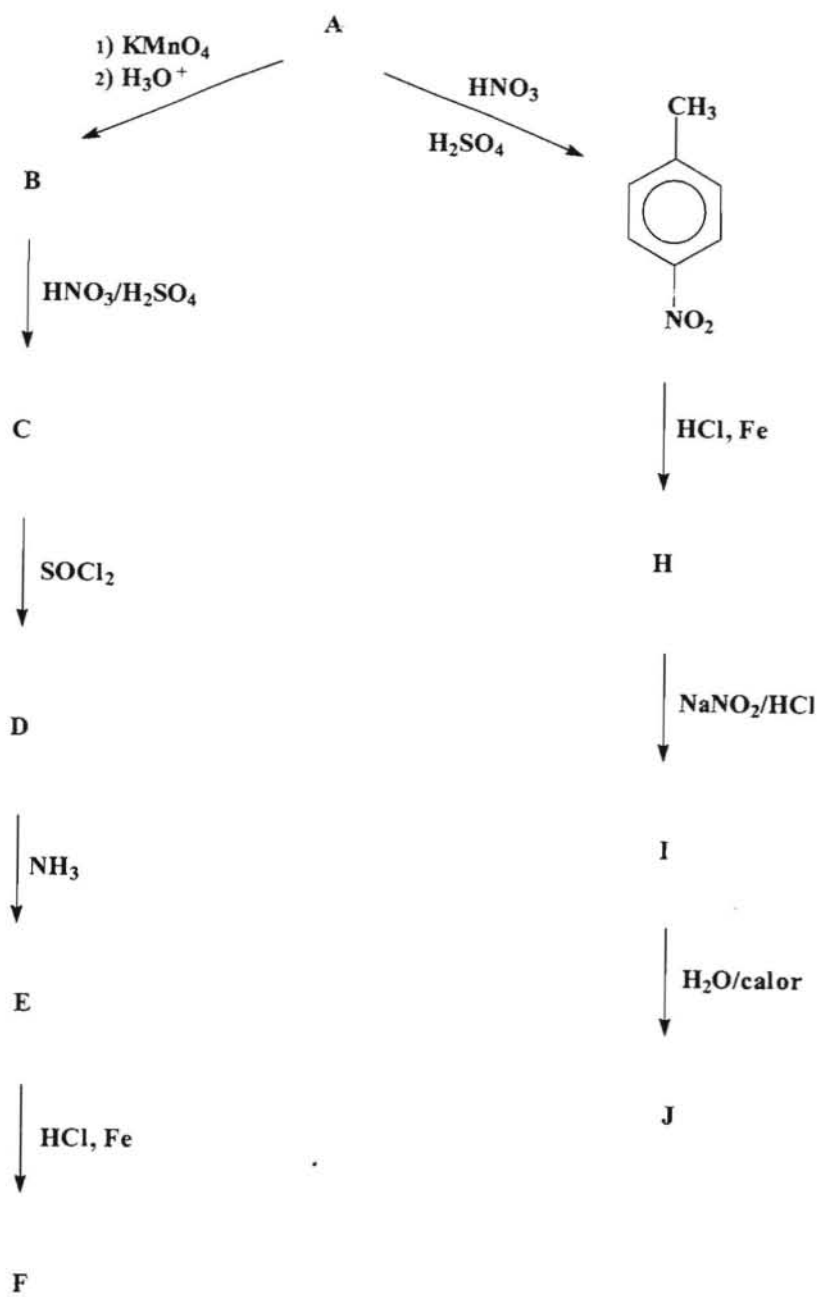
Esquema I



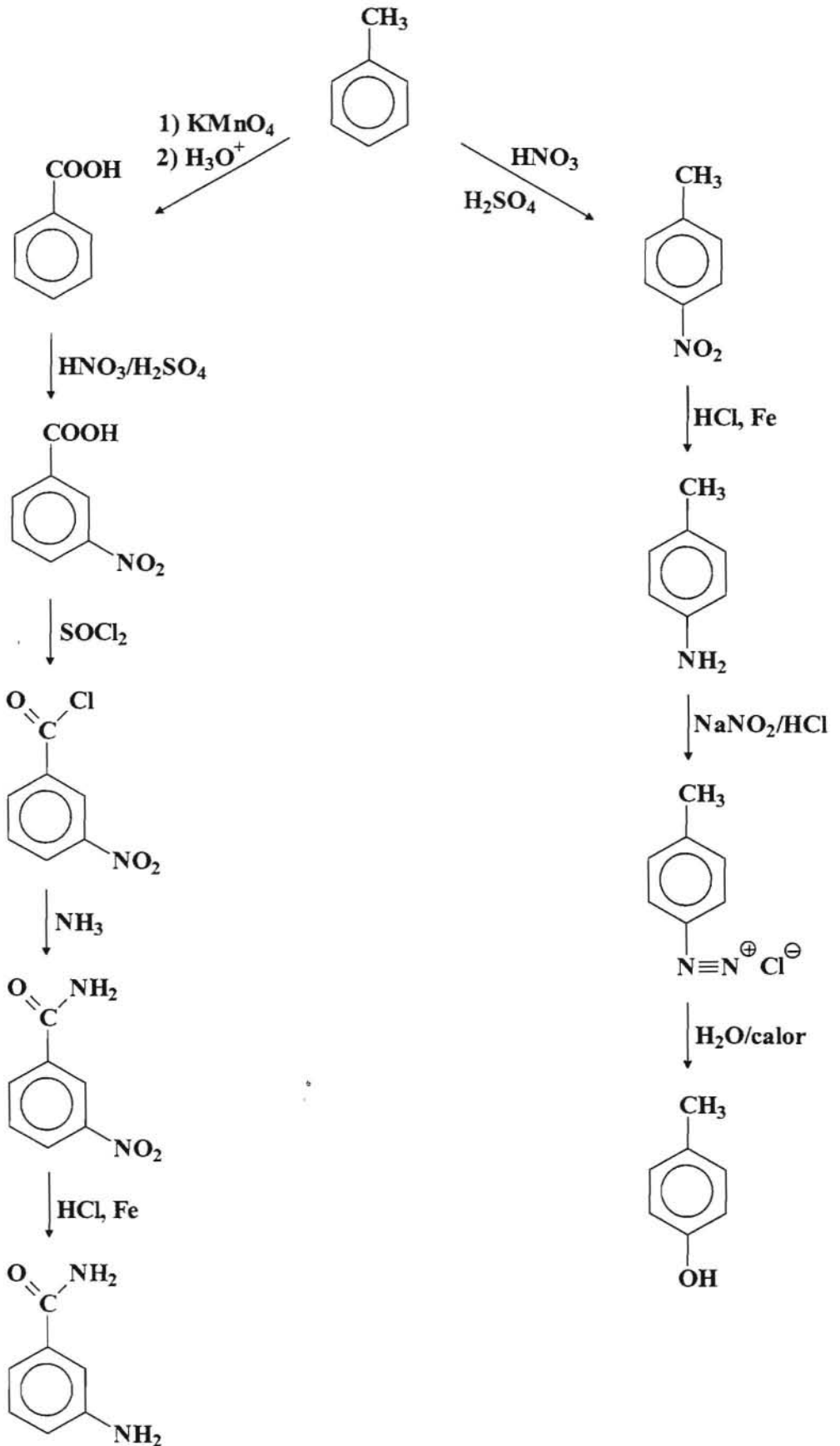
Resolución:



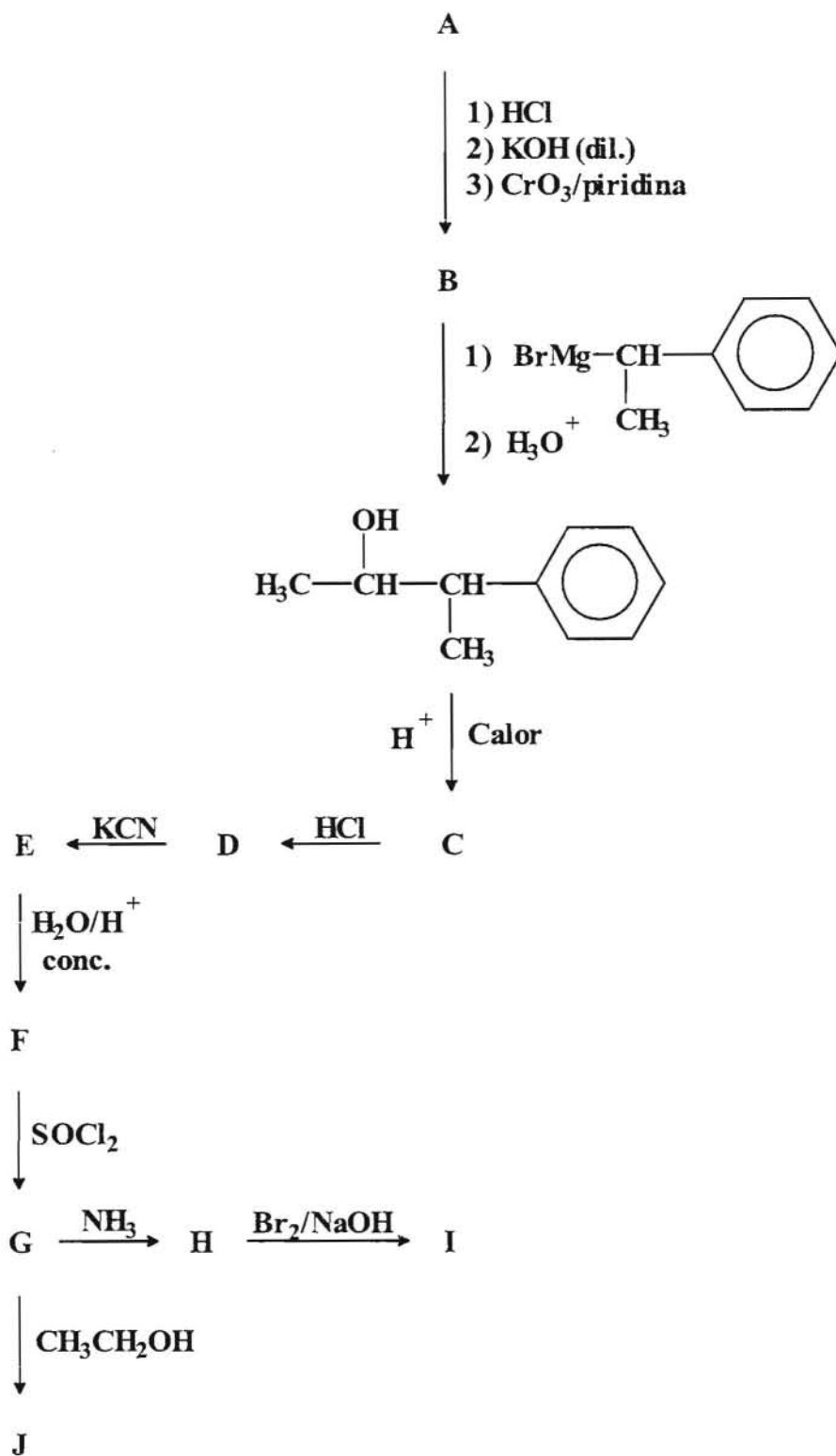
Esquema II



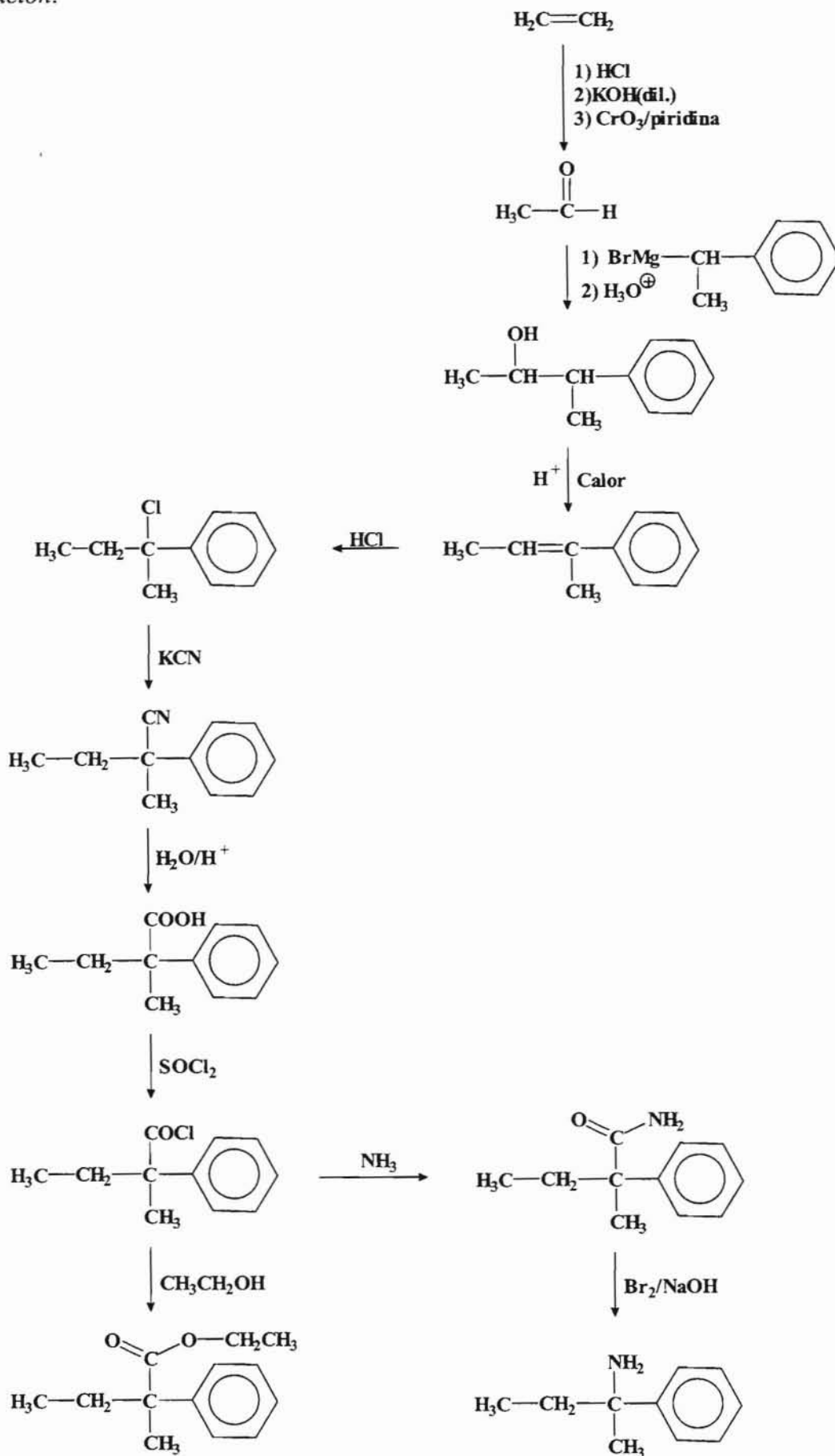
Resolución:



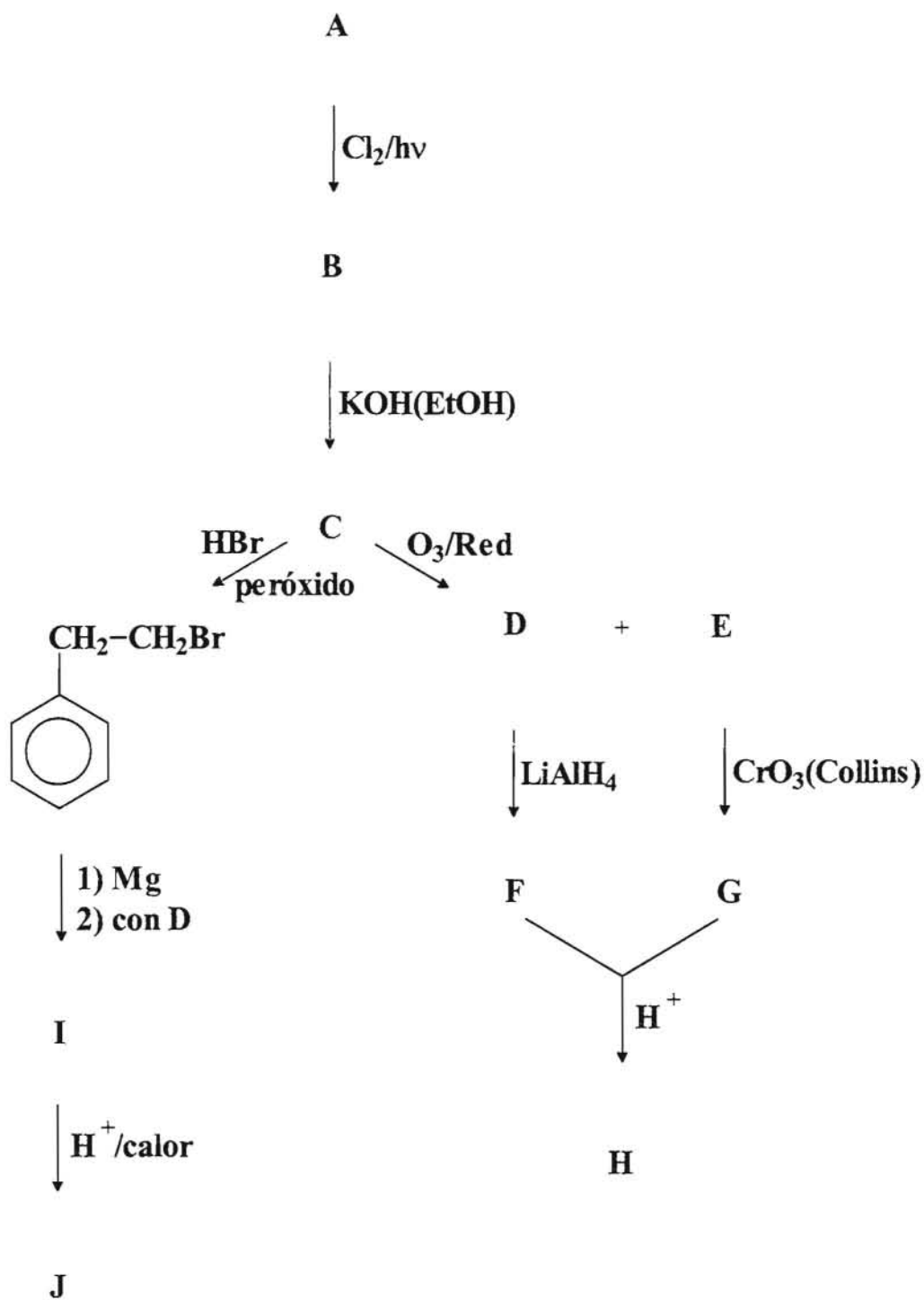
Esquema III



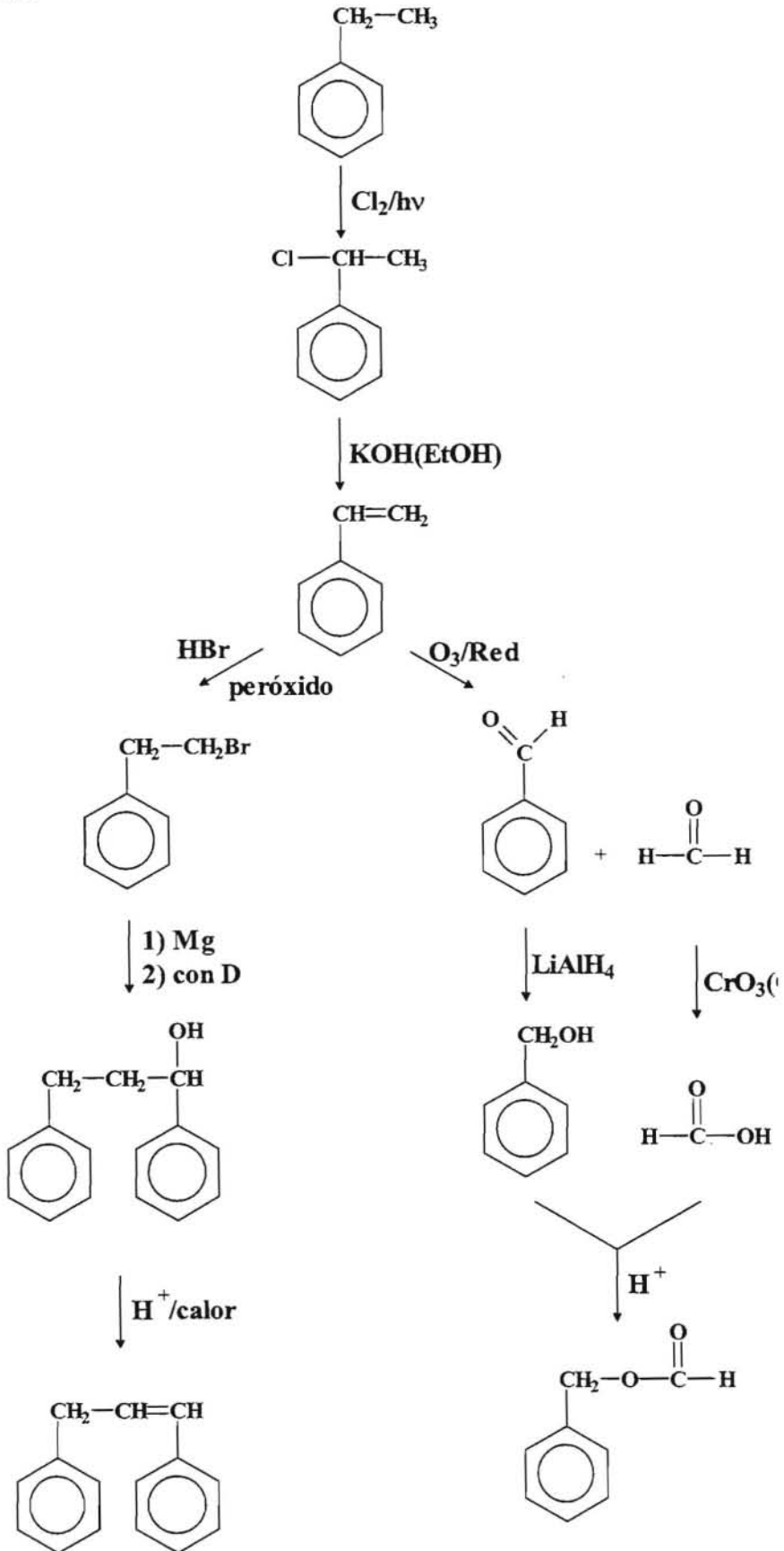
Resolución:



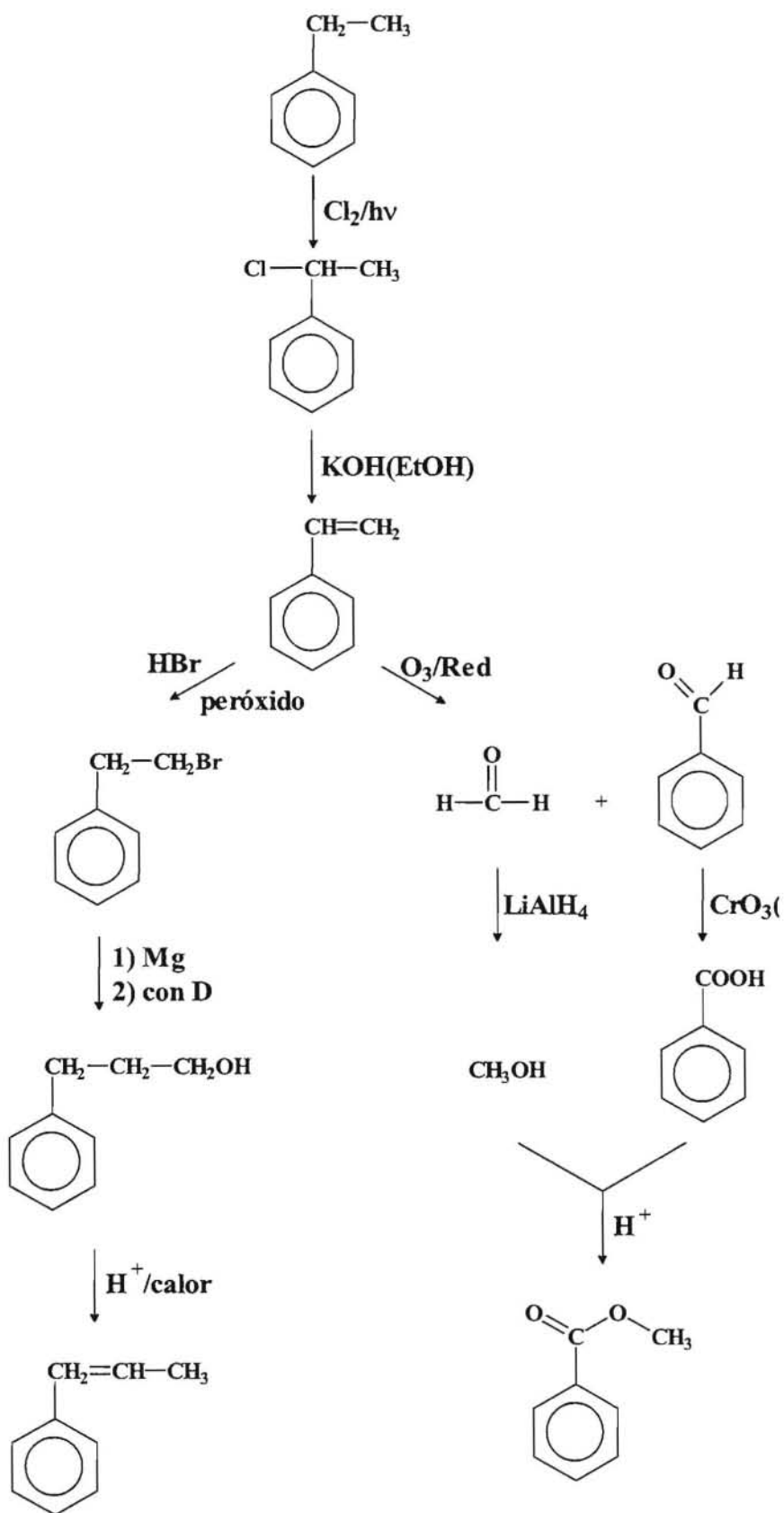
Esquema IV.



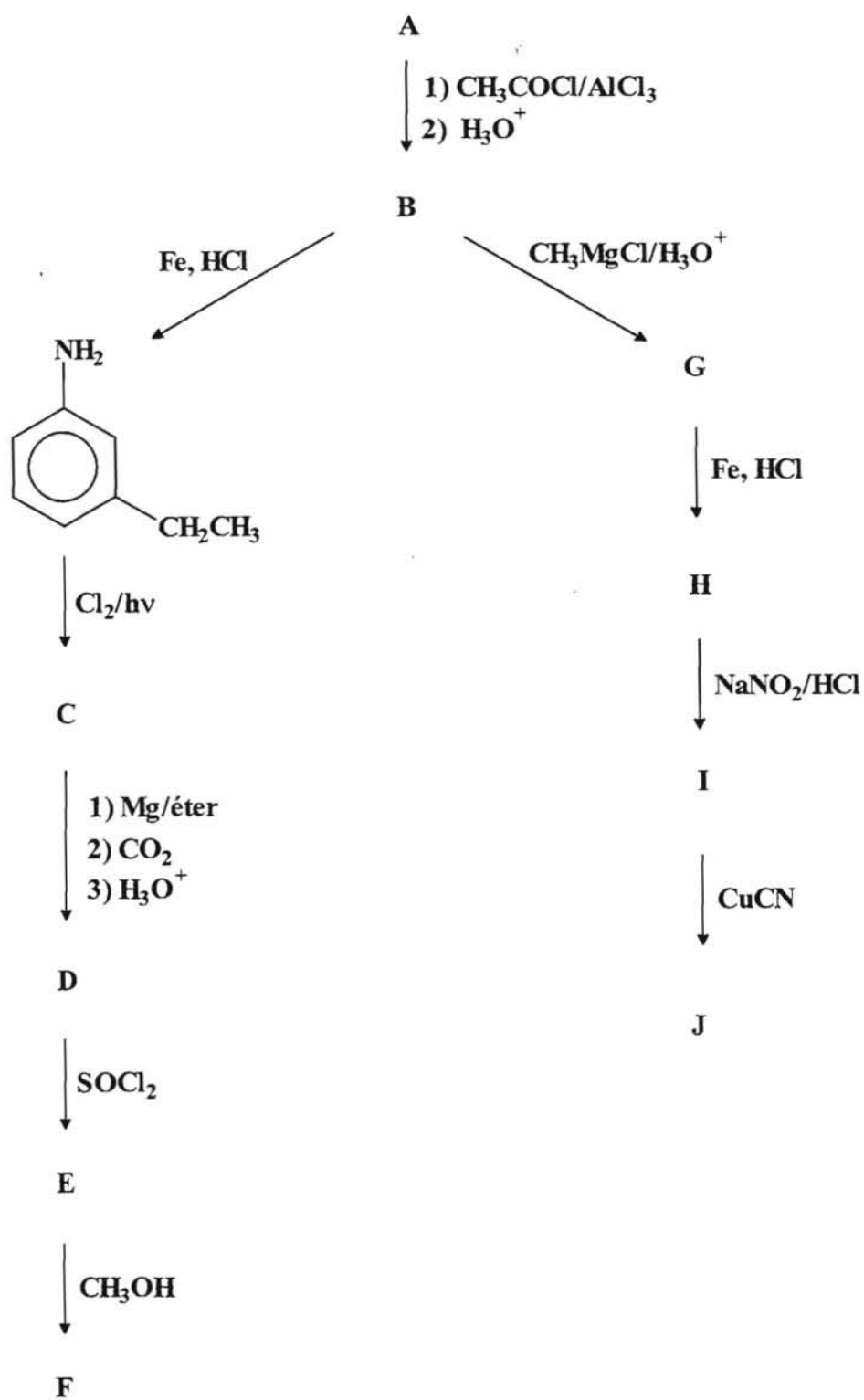
Rewsolución:



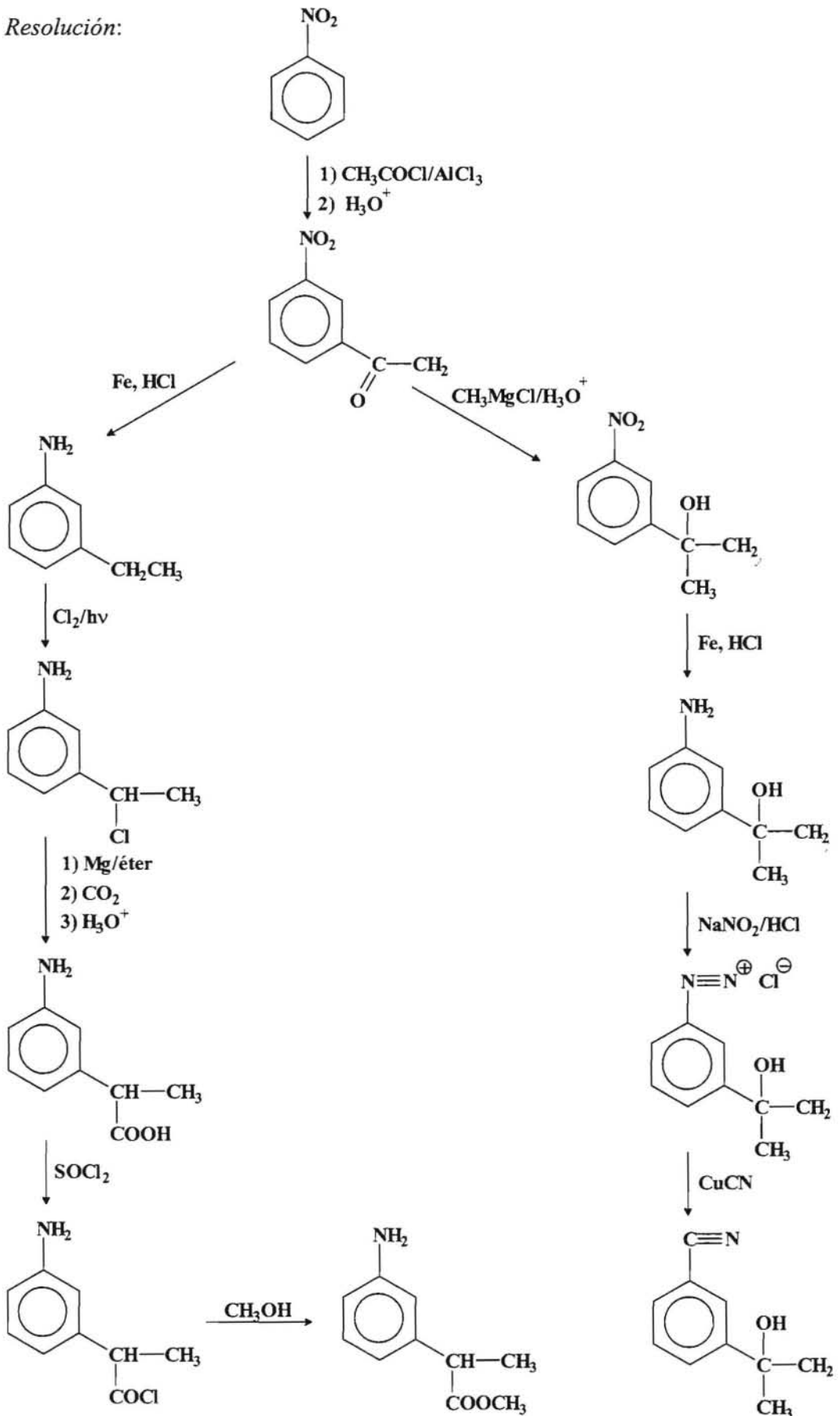
Otra solución posible de este problema sería:



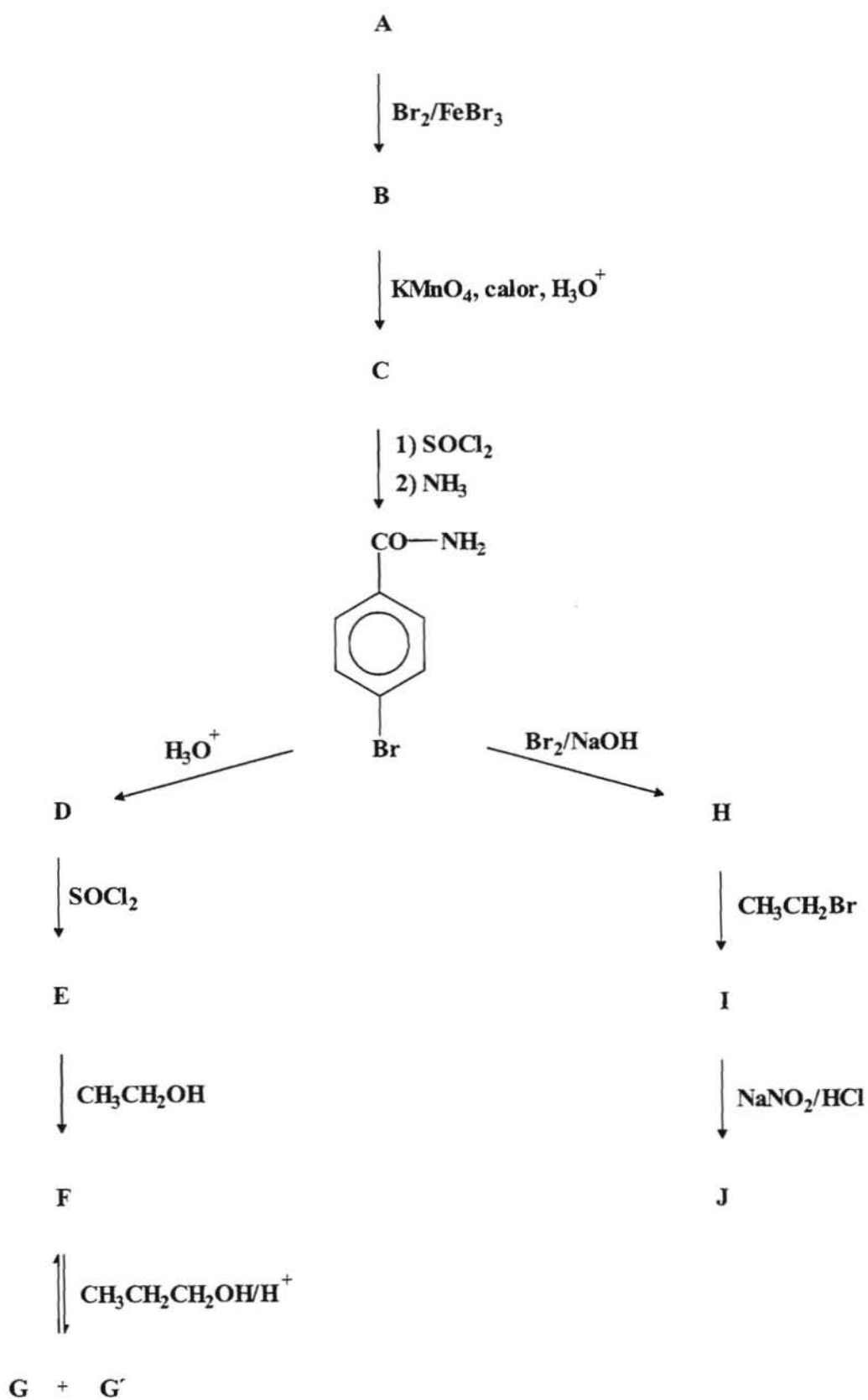
Esquema V.-



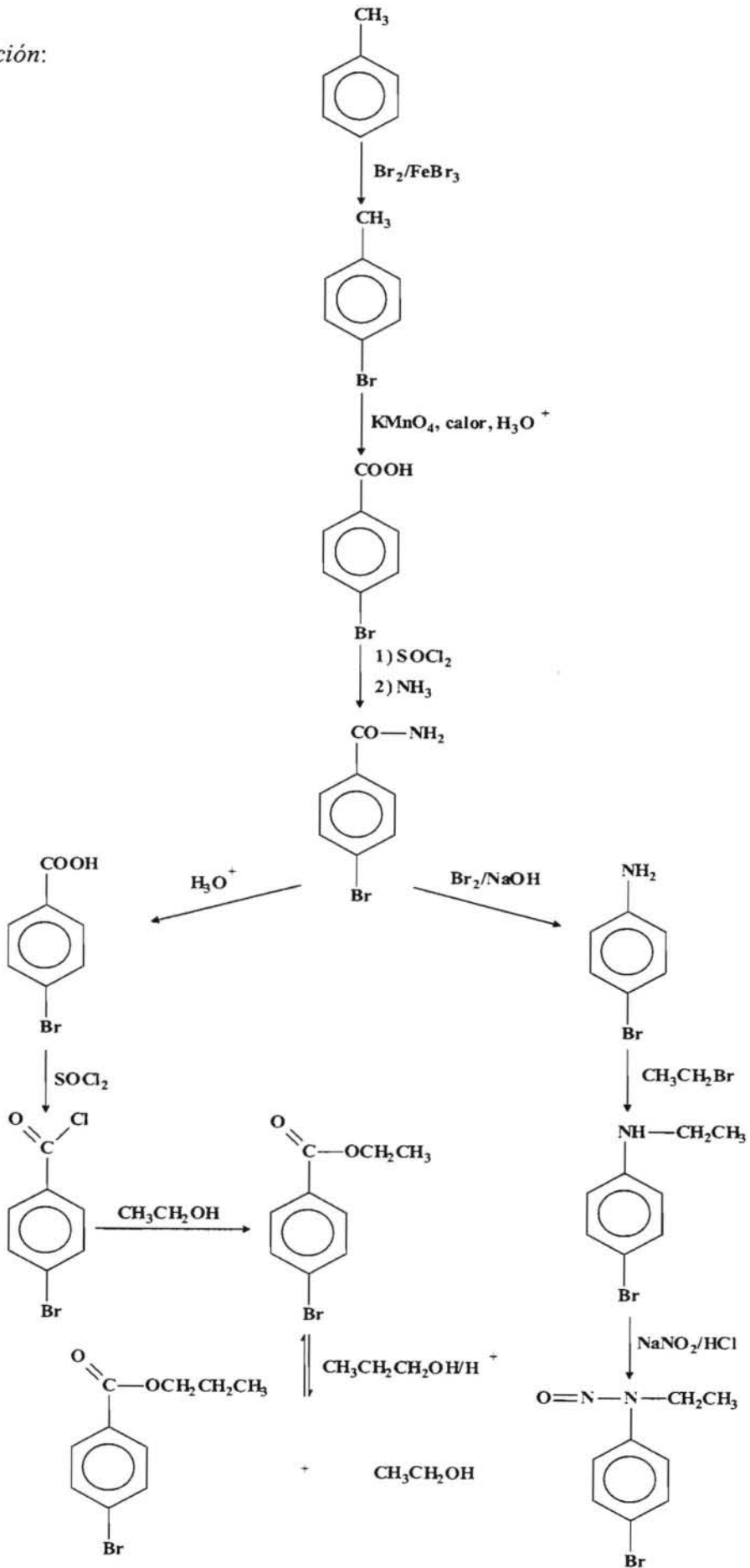
Resolución:



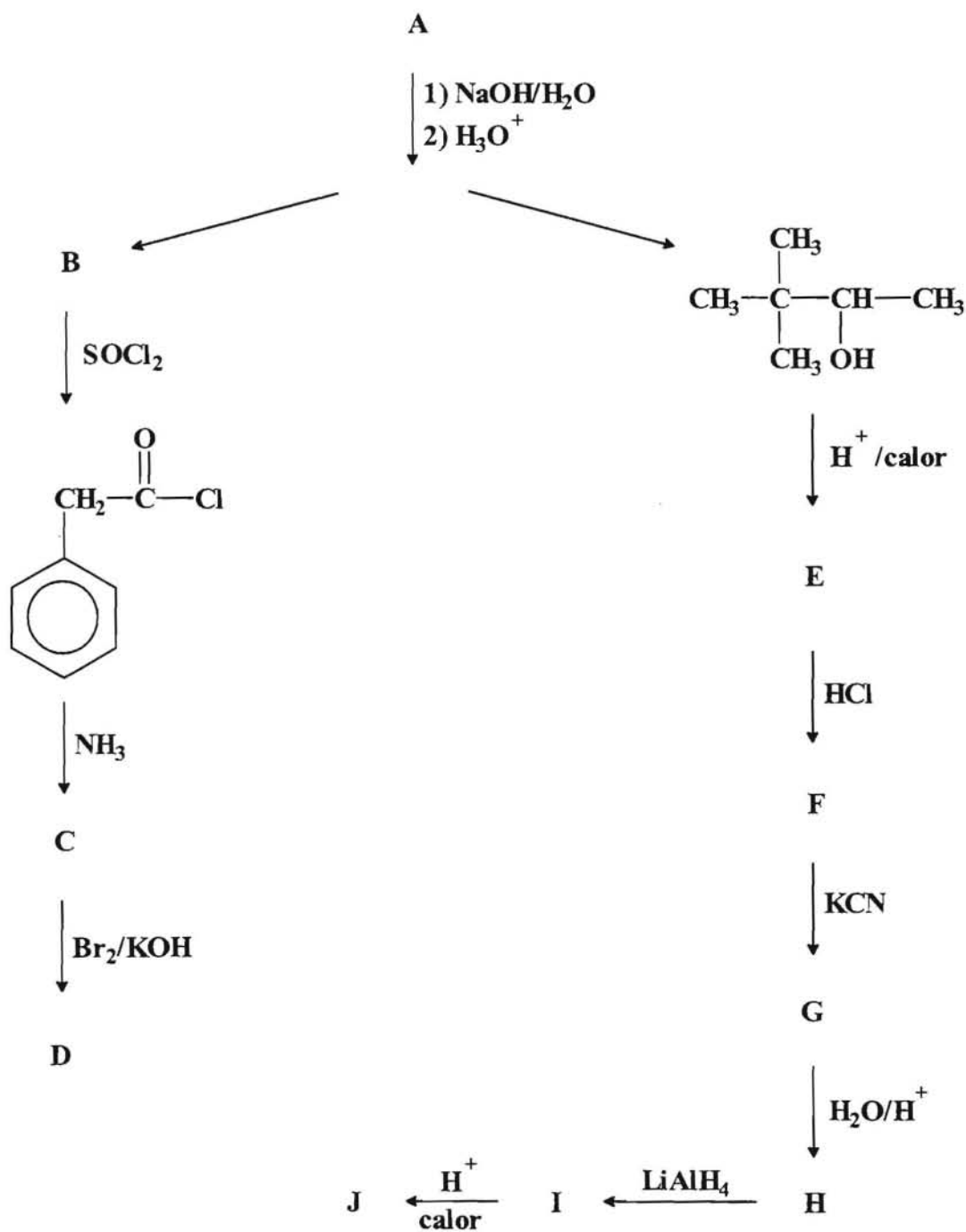
Esquema VI.-



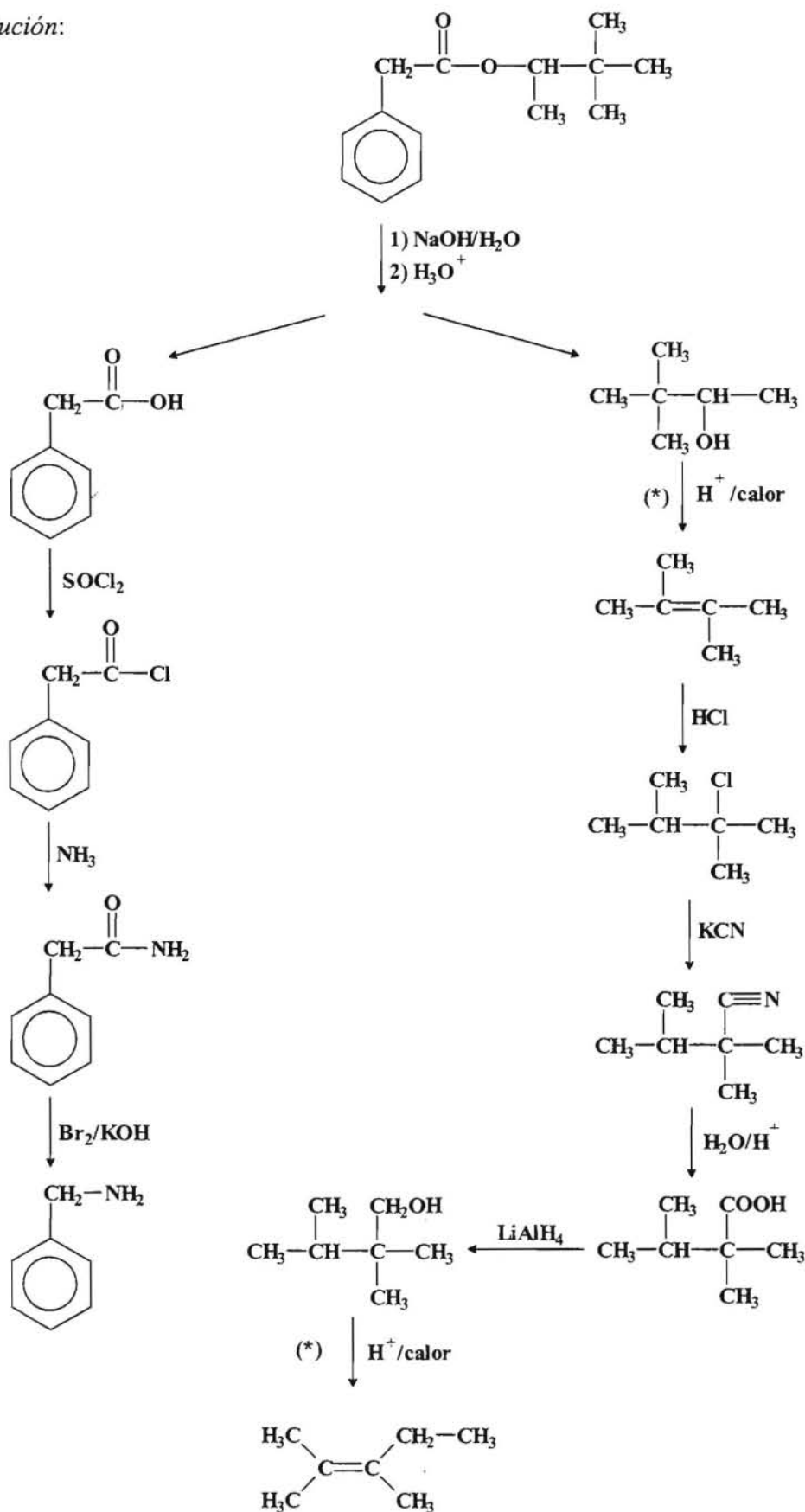
Resolución:



Esquema VII.-

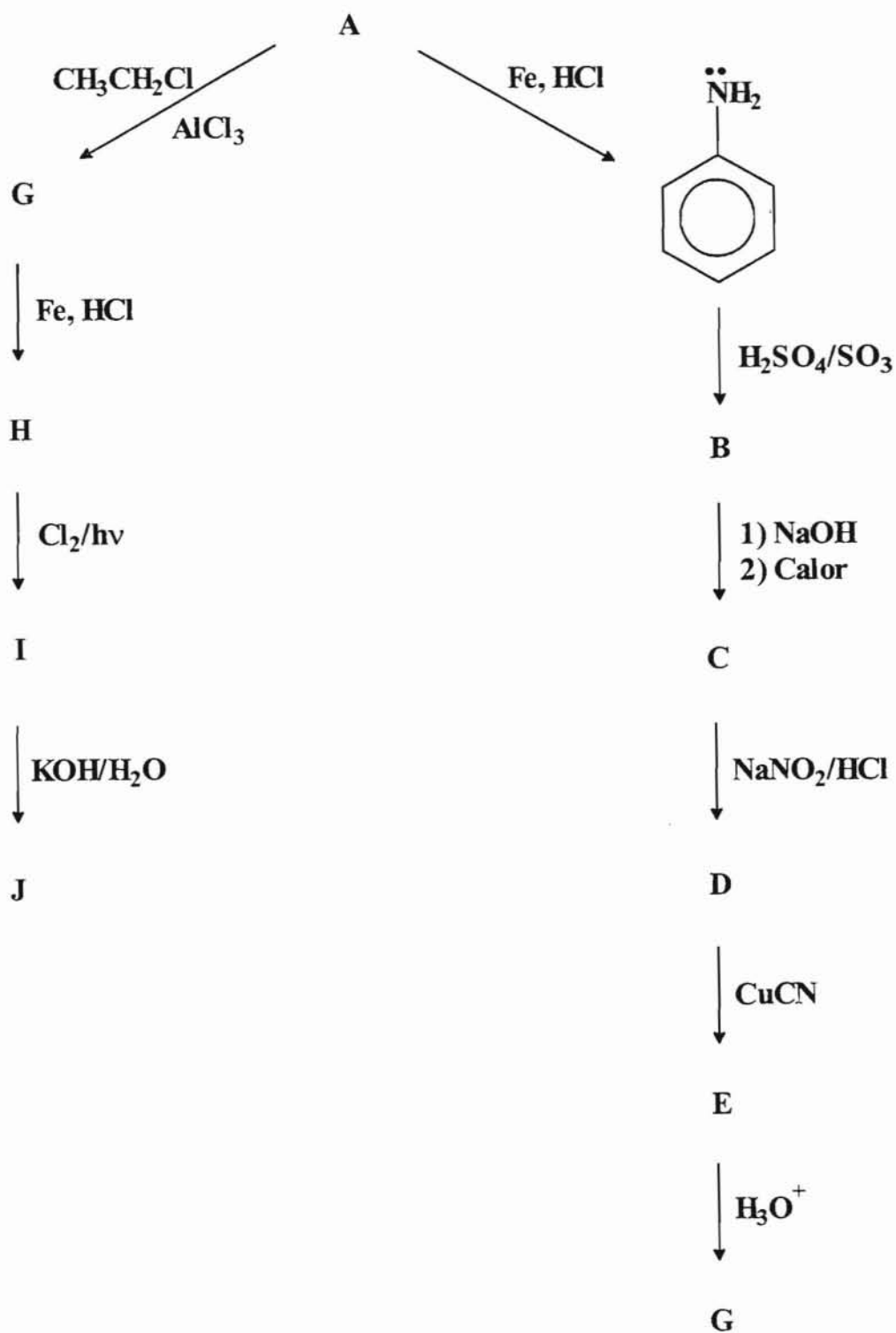


Resolución:

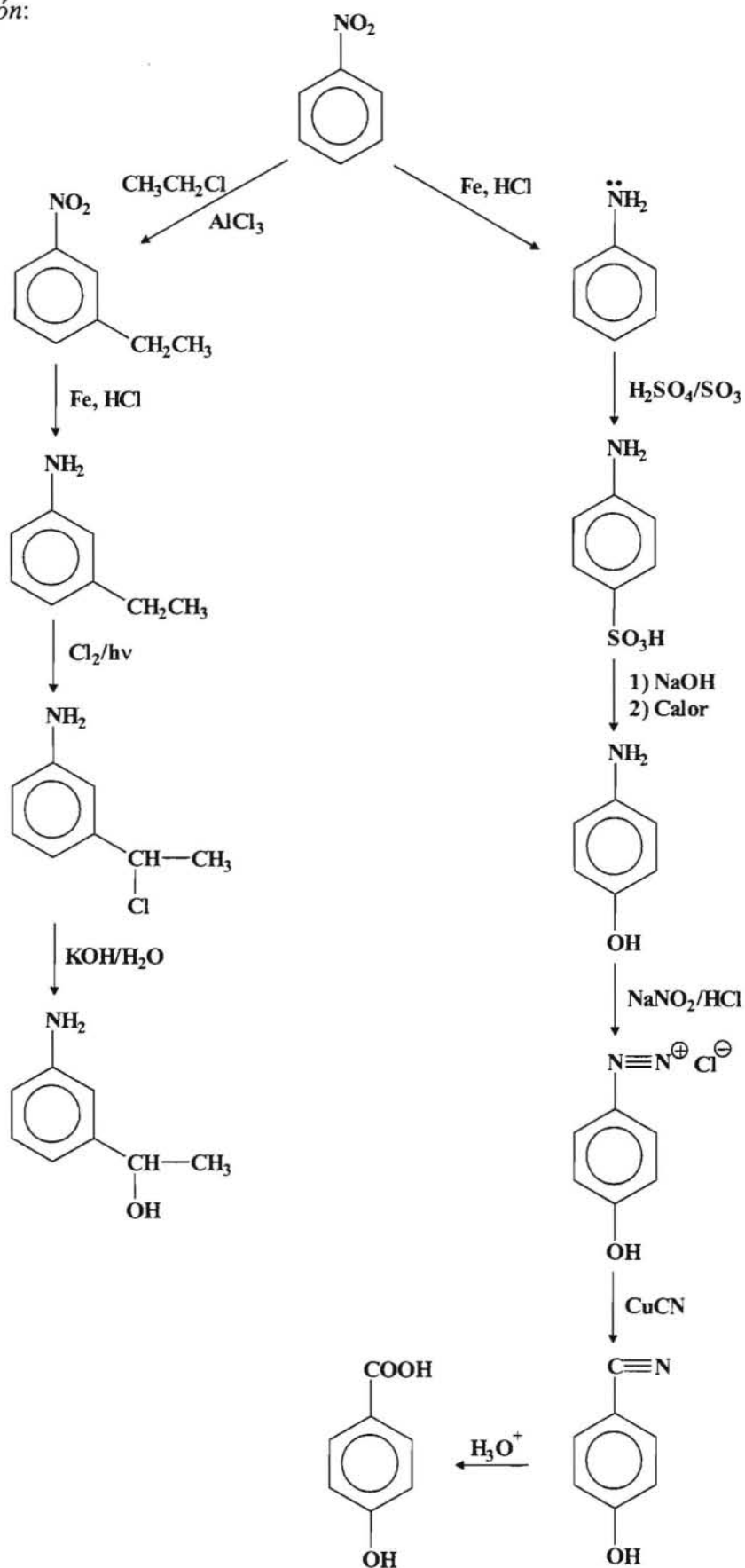


(*) Tener en cuenta que se trata de reacciones de deshidratación que tienen lugar a través de carbocationes y se produce en este caso una trasposición Wagner-Meerwein.

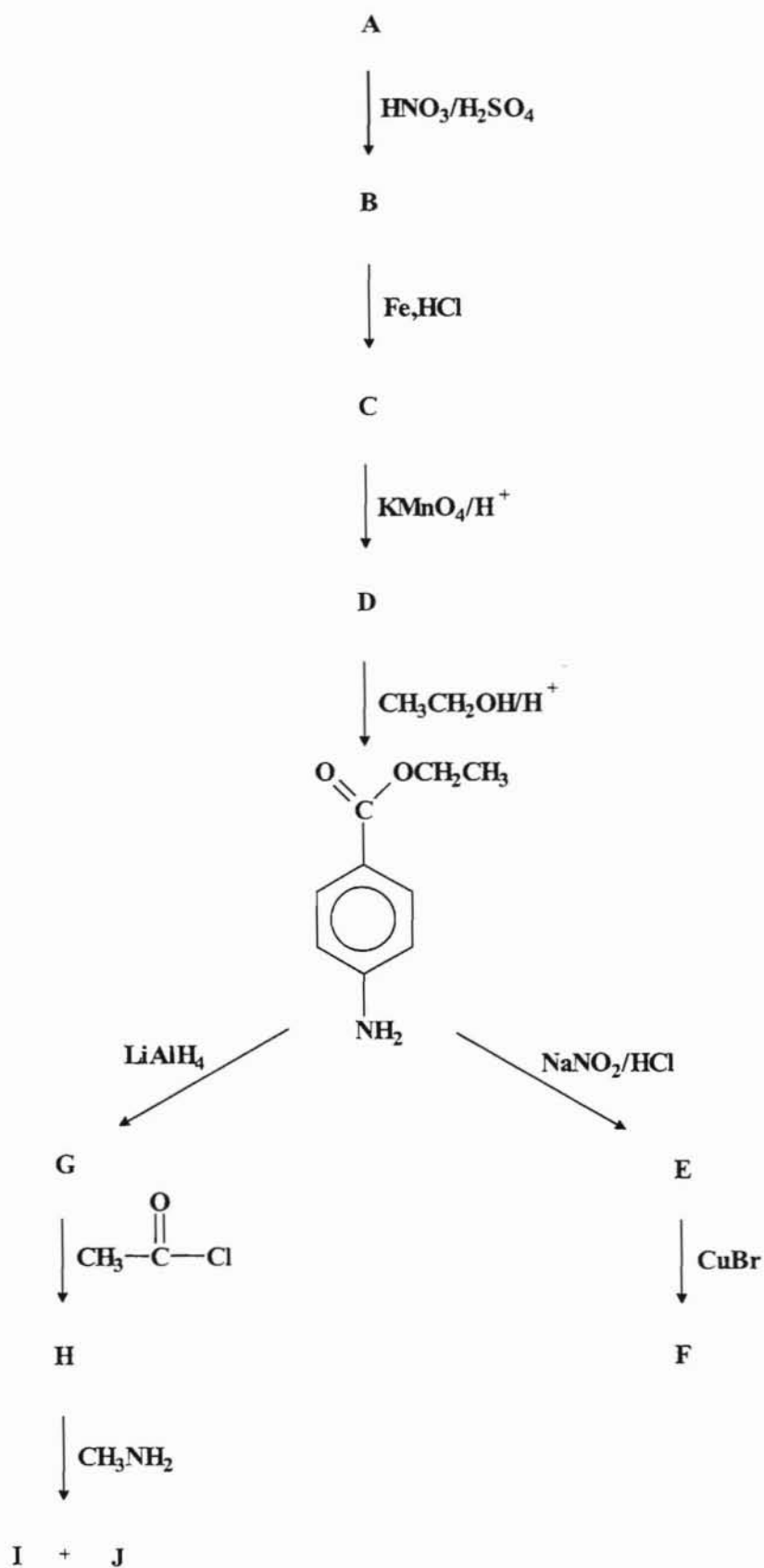
Esquema VIII.-



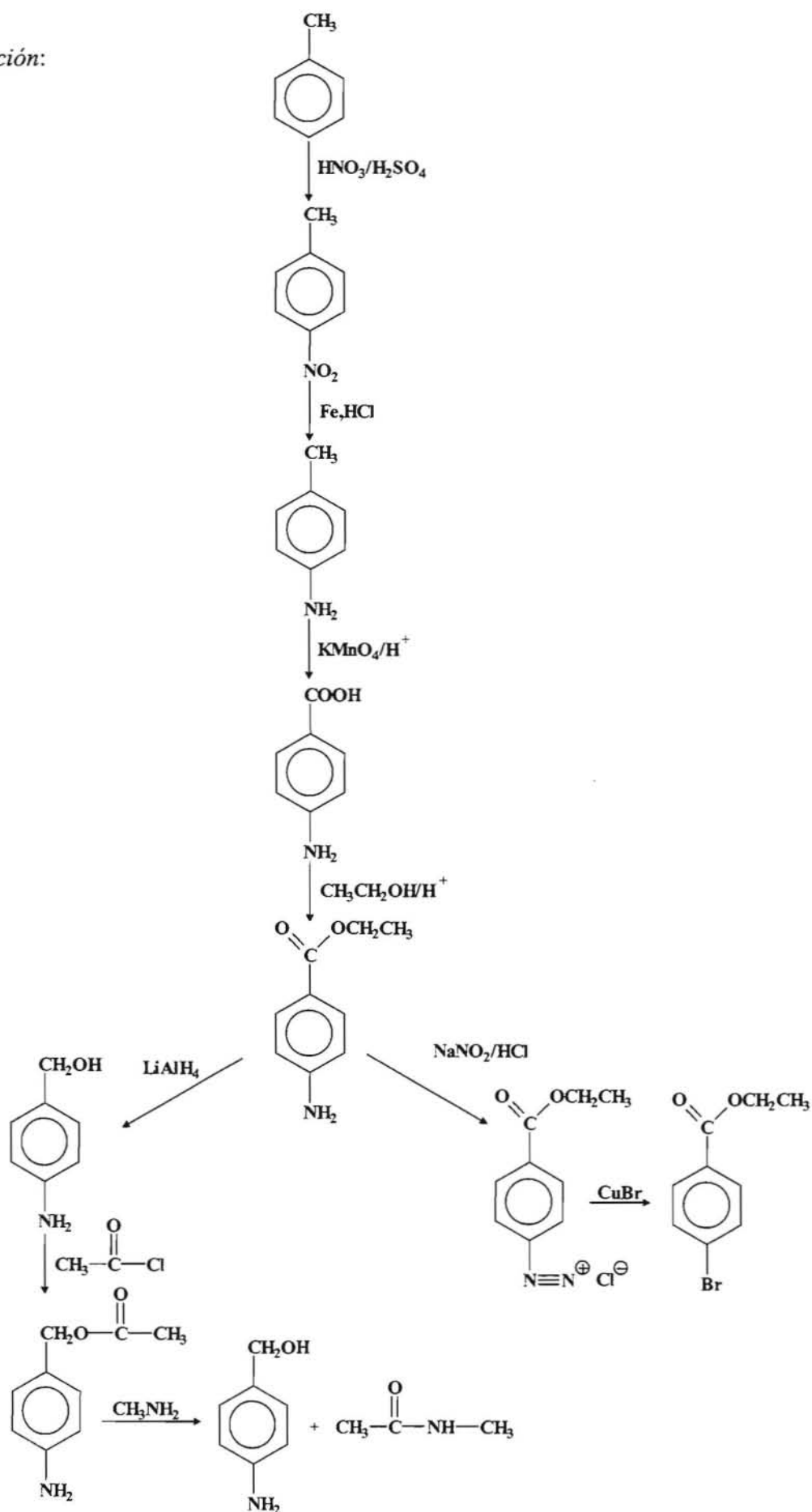
Resolución:



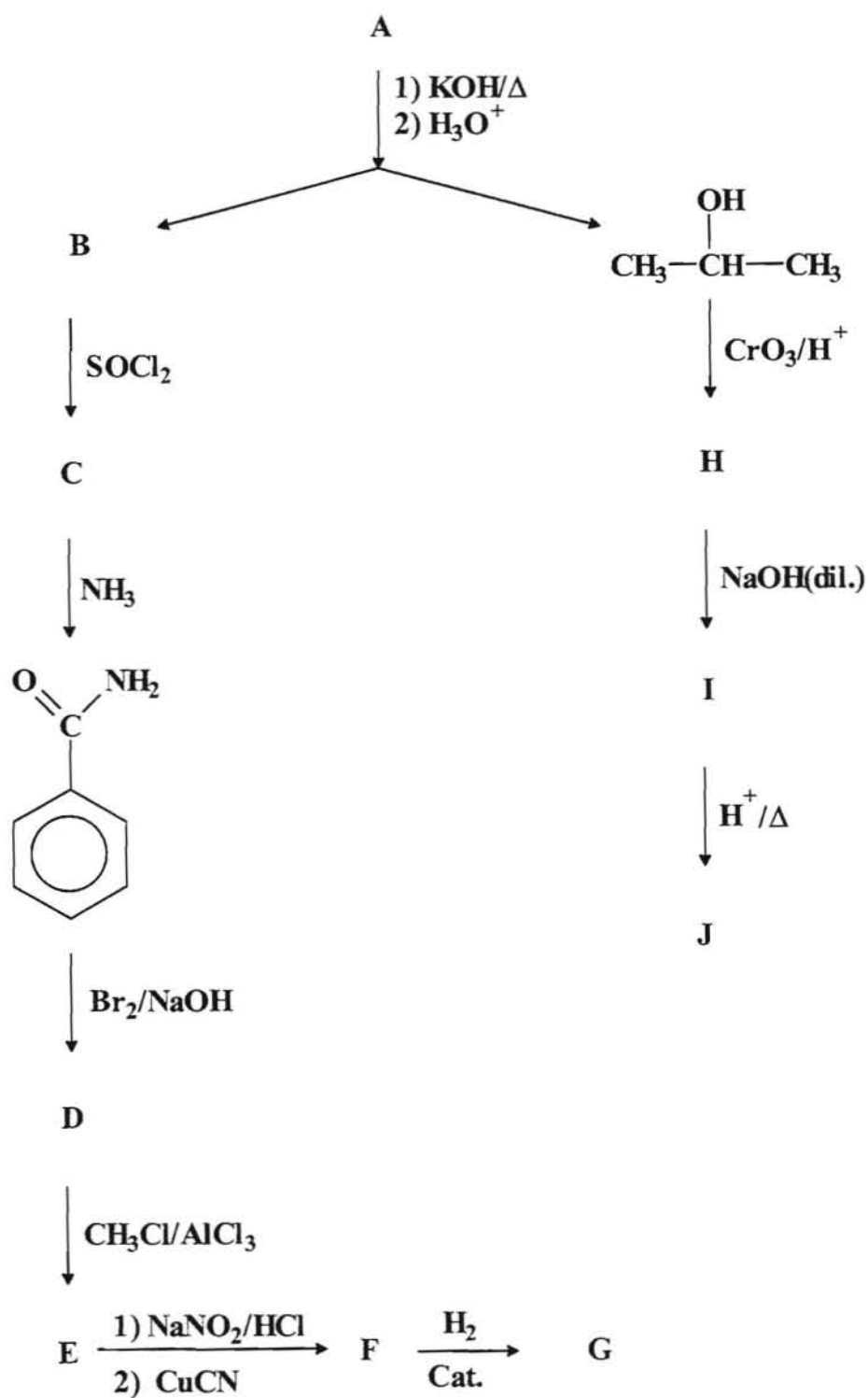
Esquema IX.-



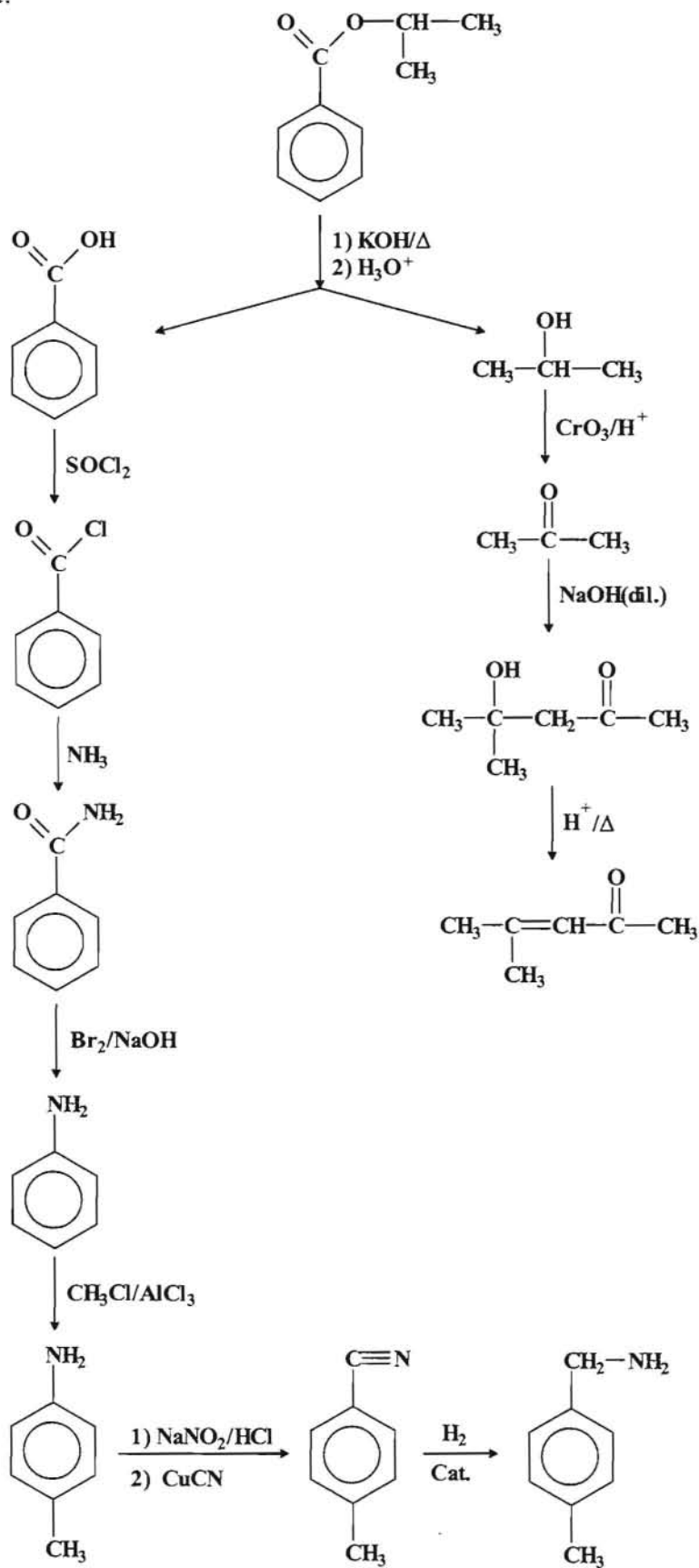
Resolución:



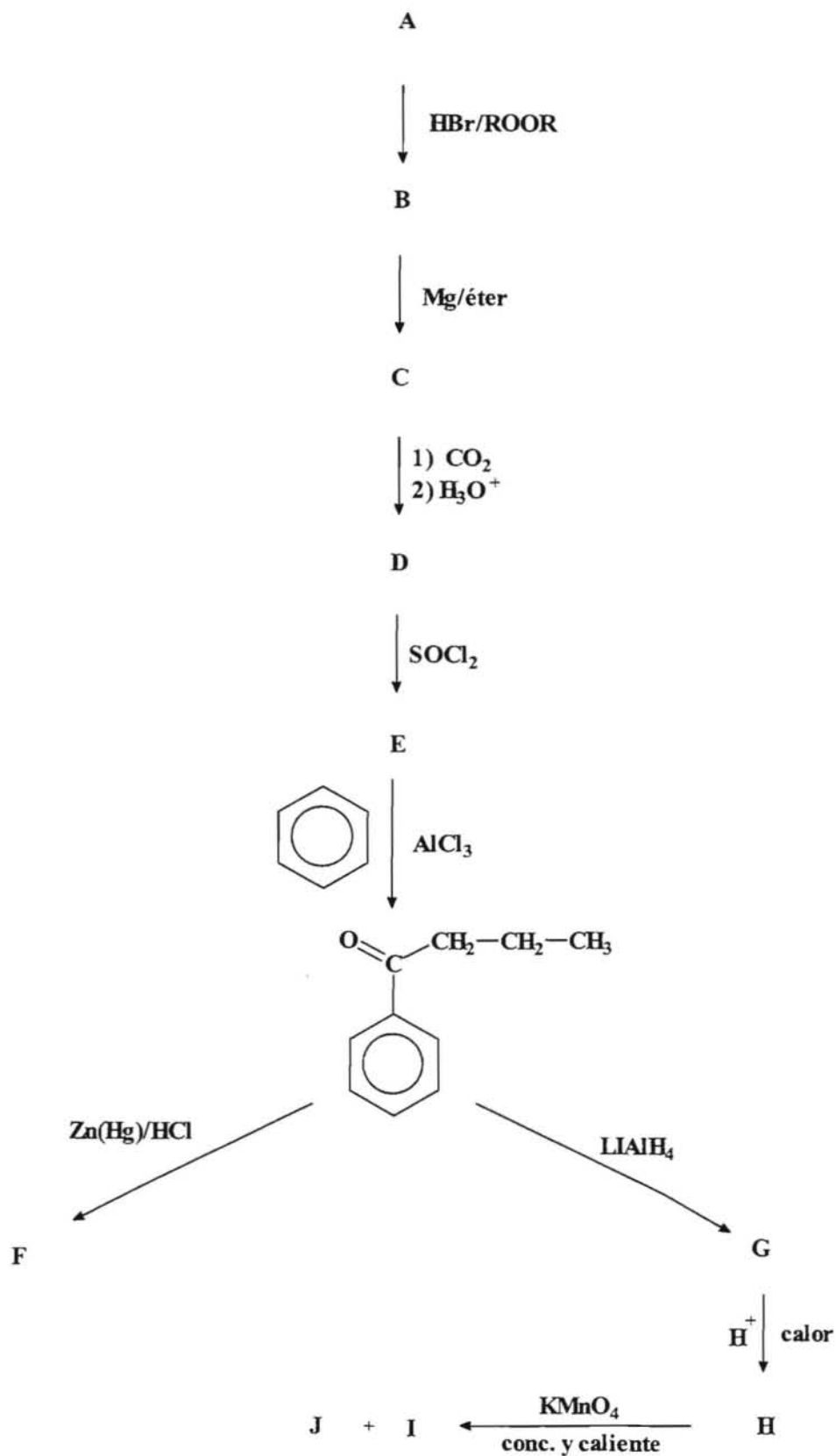
Esquema X.-



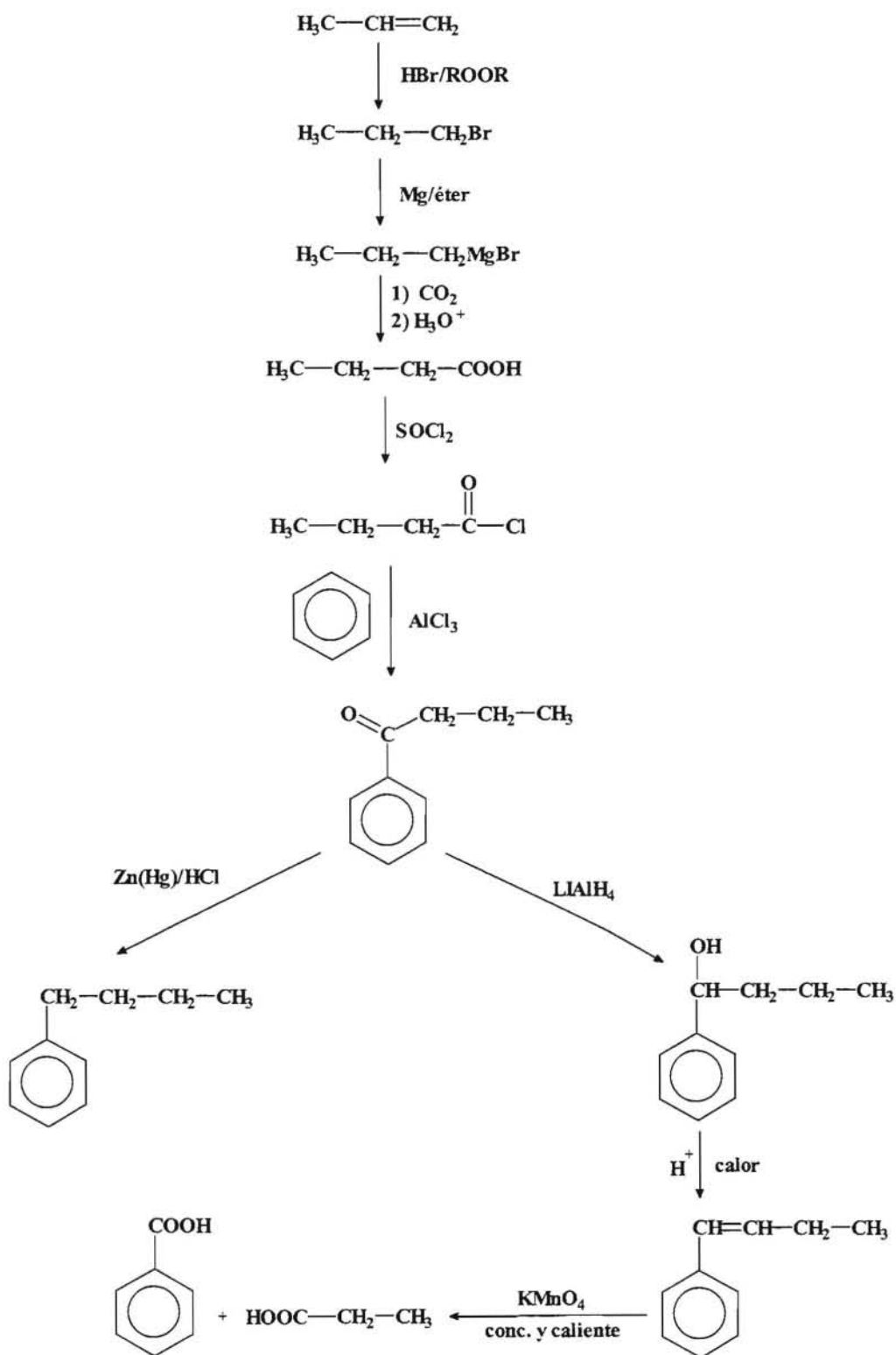
Resolución:



Esquema XI.-



Resolución:



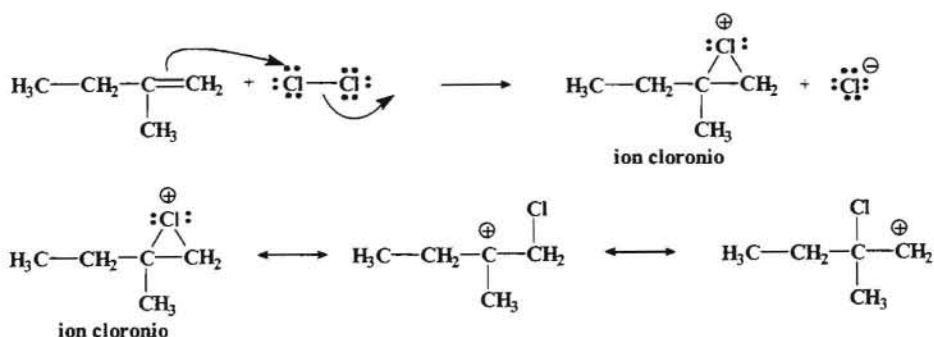
--- ooo0ooo ---

Capítulo 3.- Problemas de Mecanismos.

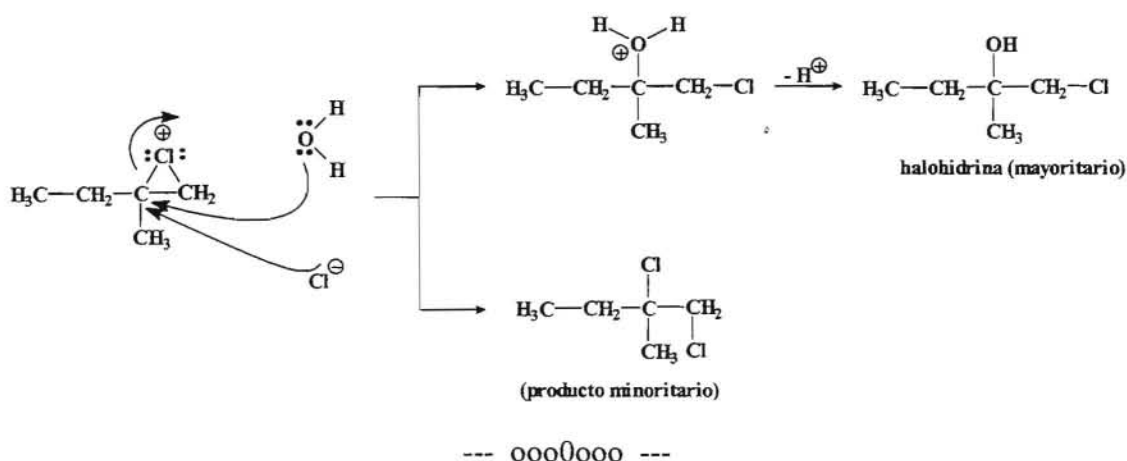
1.- Predecir los productos que se obtendrán cuando se hace reaccionar el **2-metil-1-buteno** con una disolución acuosa de cloro, indicando el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción. Señala cual es el producto mayoritario.

Resolución:

Cuando se hace reaccionar el alqueno indicado con Cl_2 disuelto en agua, tiene lugar la formación de una *halohidrina* como producto mayoritario. En este proceso el electrófilo (la molécula de halógeno) sufre el ataque nucleofílico por parte del alqueno.



La forma de resonancia del ion cloronio formando el ciclo es la más estable de las tres. El agua ataca al carbono más sustituido porque como se puede observar este átomo de carbono tiene más carácter de carbocatión más estable (carbocatión 3°) que el que se observa en la otra posibilidad (carbocatión 1°). El agua será quién lleve a cabo el ataque nucleofílico ya que como es el disolvente será el nucleófilo más abundante, y en consecuencia determinará la estructura del compuesto mayoritario, en detrimento del ion cloruro que dará lugar al compuesto minoritario.

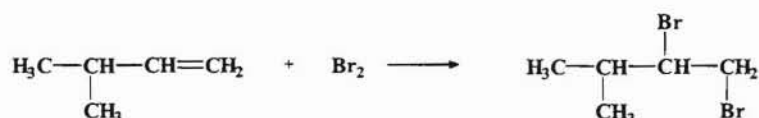


2.- Explicar con detalle los mecanismos de las reacciones que conducen a los productos principales, cuando se hace reaccionar el **3-metil-1-buteno** con:

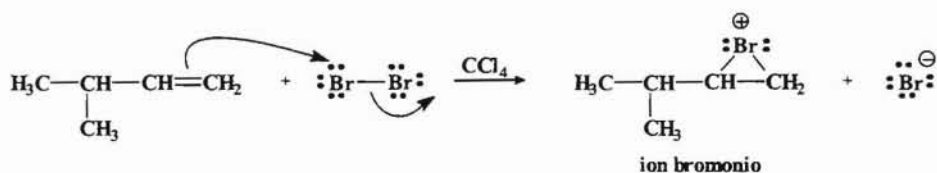
- Br₂ en CCl₄.
- Br₂ en presencia de luz.

Resolución:

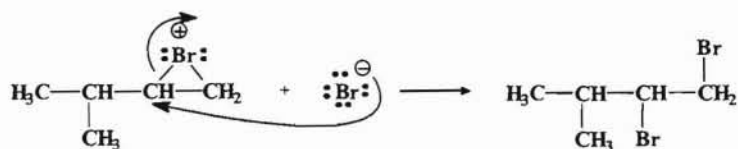
En ambos casos se trata de una reacción de halogenación de un alqueno (adición electrofílica al doble enlace). En el primer caso tendríamos que la reacción global sería:



El proceso se inicia con el ataque nucleofílico del par de electrones π del doble enlace sobre el electrófilo, en este caso la molécula de halógeno, dando lugar a la formación del ion bromonio.

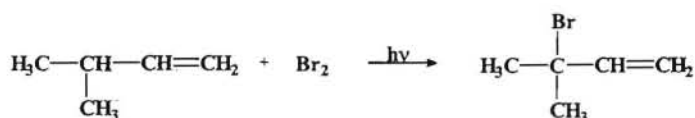


En este caso el disolvente al ser una molécula apolar (CCl₄) no puede actuar como nucleófilo, por lo tanto será el ion bromuro el único nucleófilo presente y el que llevará a cabo el ataque nucleofílico sobre el ion bromonio, actuando sobre el carbono más sustituido.



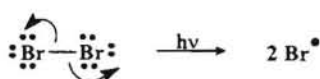
El compuesto resultante presenta estereoquímica *anti* debido a que el ataque por la parte superior de la molécula está impedido por el anillo de ion bromonio.

En el segundo caso se trata de una halogenación fotoquímica proceso que **tiene** lugar a través de radicales libres y mediante un mecanismo de reacción en cadena. El proceso global es:



El proceso se inicia con la etapa de formación de radicales libres:

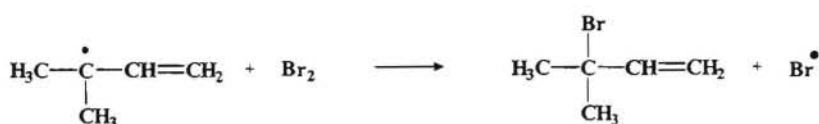
1.- Iniciación. Se produce la ruptura homolítica del enlace Br – Br dando lugar a la formación de dos radicales bromo.



2.- Propagación.

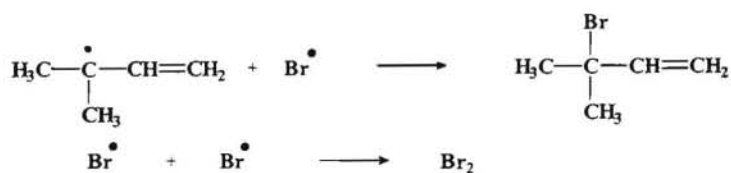


(se forma principalmente el radical 3° debido a su mayor estabilidad y en este caso además se encuentra estabilizado por resonancia con el doble enlace).



El radical obtenido anteriormente reacciona con otra molécula de Br₂ dando lugar al producto de reacción y un nuevo radical bromo que vuelve a reiniciar el proceso hasta que todo el reactivo se haya agotado.

3.- Terminación. Los intermedios de reacción, en este caso radicales, son compuestos que tienen un vida muy corta ya que reaccionan inmediatamente con una molécula de reactivo. Solamente al final del proceso, cuando el reactivo este prácticamente agotado se pueden encontrar dos intermedios (radicales) que se desactivan, terminando la reacción.



--- ooo0ooo ---

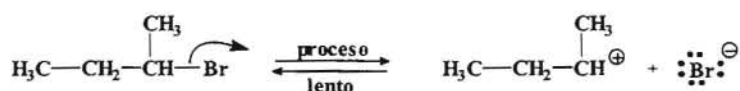
3.- Explicar con detalle los mecanismos que pueden ocurrir en la formación de los productos que se obtienen cuando se trata el ~~2-bromobutano~~^{butano} con potasa diluida (KOH diluido). Razonarlo partiendo de un isómero óptimamente puro del haluro de alquilo, indicando las notaciones **R,S** de los reactivos y los productos.

Resolución:

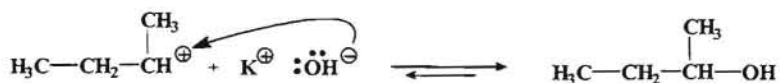
Se trata de una reacción de sustitución, en donde el halógeno del haluro de alquilo es sustituido por el grupo OH para dar lugar a un alcohol. Al partir de un haluro secundario, los mecanismos por los cuales puede llevarse a cabo el proceso son:

Mecanismos S_NI (sustitución nucleofílica unimolecular). Este mecanismo tiene lugar en dos etapas:

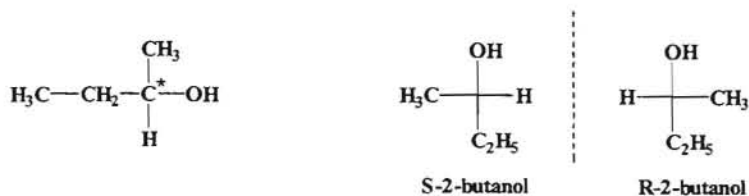
1ª Etapa.



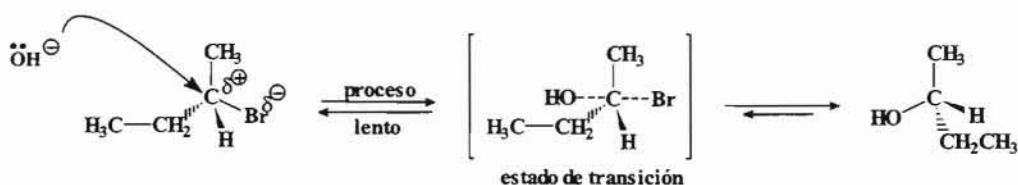
2ª Etapa.



Este proceso tiene lugar a través de un carbocatión como intermedio de reacción. Los carbocationes presentan hibridación sp^2 , es decir, tienen una estructura plana y en consecuencia el ataque del nucleófilo se puede producir por ambos lados del plano del carbocatión produciéndose una *racemización*, es decir, se obtiene una mezcla de dos estereoisómeros:



Mecanismo S_N2 (sustitución nucleofílica bimolecular). Este mecanismo tiene lugar a través de un estado de transición y transcurre en una sola etapa.



El mecanismo S_N2 con formación de un carbono asimétrico lleva consigo una inversión de la configuración (inversión de Walden).



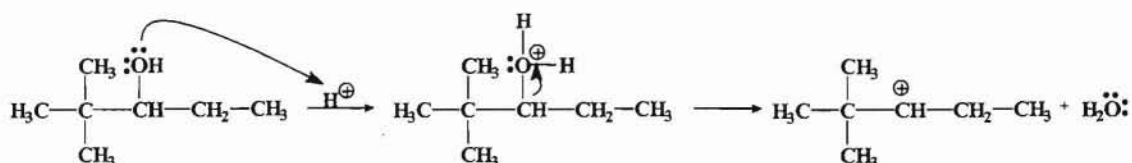
--- ooo0ooo ---

4.- Indicar de forma razonada, detallando el mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso, quién sería el producto principal que se obtiene cuando se hace reaccionar el **2,2-dimetil-3-pentanol** con ácido sulfúrico concentrado en caliente.

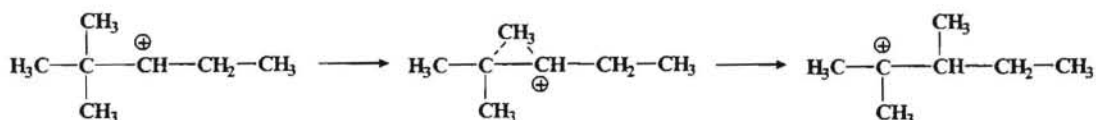
Resolución:

Se trata de una reacción de deshidratación de un alcohol catalizado por un ácido fuerte como es el ácido sulfúrico que además es un agente deshidratante.

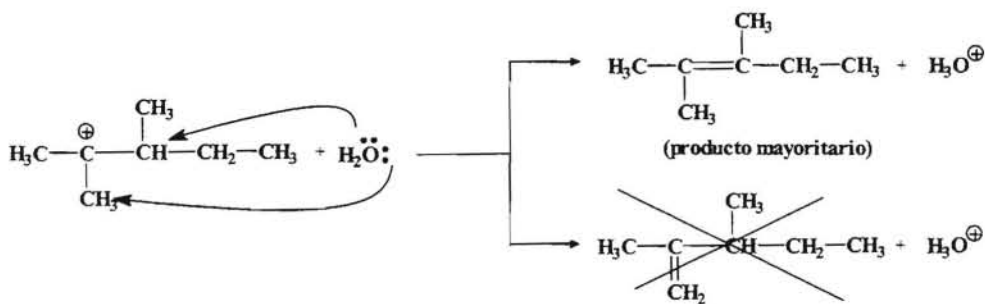
El primer paso del proceso consiste en convertir el grupo OH que es un mal grupo saliente en un grupo que pueda salir de la molécula con más facilidad. Para ello se procede a la protonación de dicho grupo con el ácido.



Una vez que ha salido la molécula de agua se forma como intermedio un carbocatión secundario que sufre la transposición de un grupo metilo desde carbono terciario al objeto de originar un carbocatión terciario más estable.



El catión así formado sufre el ataque nucleofílico por parte del agua con el objeto de sustraer un protón para dar lugar a la formación de un doble enlace, generando el doble enlace más sustituido al ser más estable.

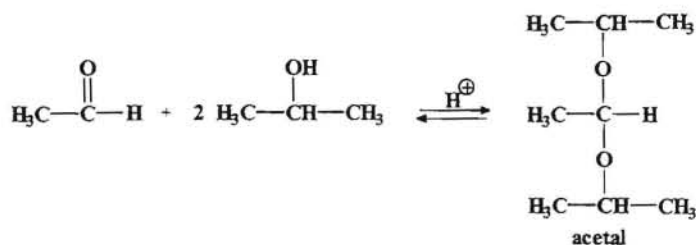


--- ooo0ooo ---

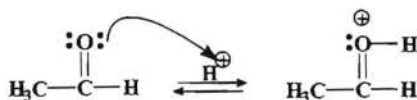
5.- Razonar cual será el producto resultante de la reacción entre el *etanal* y el *alcohol isopropílico (2-propanol)* en presencia de ácido, indicando el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción.

Resolución:

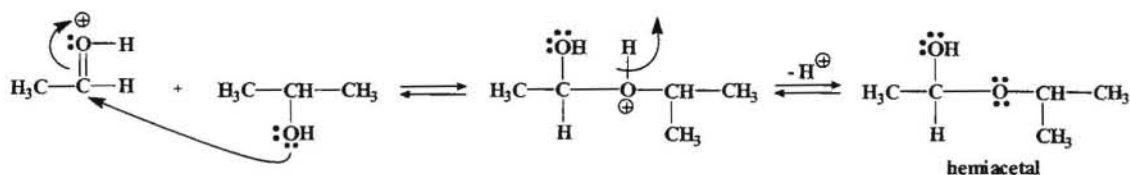
En este caso la reacción que nos ocupa es la formación de un *acetal*.



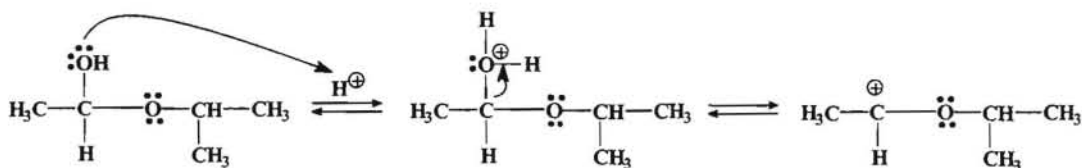
1. En una primera etapa tiene lugar la protonación del grupo carbonilo del aldehído.



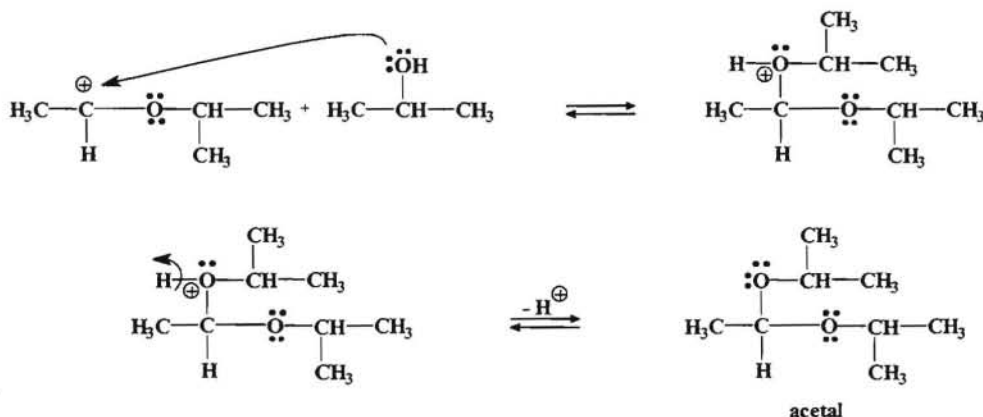
2. En una segunda etapa se produce el ataque del nucleófilo, en este caso el grupo OH del alcohol, sobre el carbono del grupo carbonilo del aldehído.



3. Se produce la protonación del grupo OH con el fin de convertirlo en un buen grupo saliente.



4. Se produce un nuevo ataque nucleofílico por parte del alcohol seguido de una desprotonación dando lugar a la formación del acetal.



--- ooo0ooo ---

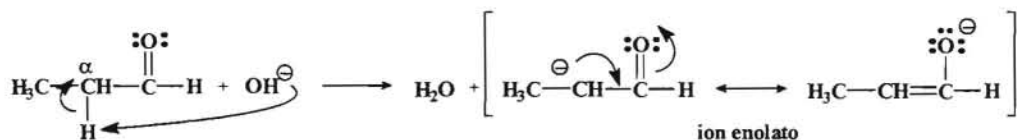
6.- Explicar razonadamente el mecanismo por el cual se forman los productos de la reacción entre el **benzaldehído (bencenocarbaldehído)** y el **propanal**, cuando se tratan en presencia de NaOH diluido a temperatura ambiente.

Resolución:

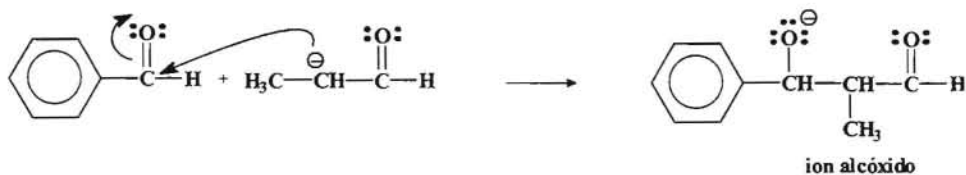
Se trata de una reacción de adición aldólica, la cual sabemos que tiene como punto de partida el carácter ácido del hidrógeno en el carbono α respecto al grupo

carbonilo. En este caso tenemos dos aldehídos, uno de los cuales no posee hidrógenos α . La reacción transcurre a través de las siguientes etapas.

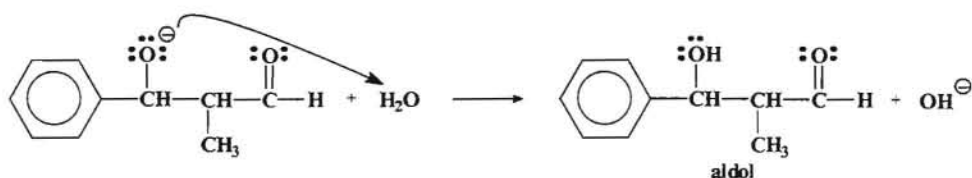
1.- La base, en este caso el ion hidroxilo (OH^-), ataca a un protón del carbono α del propanal.



2.- El ion enolato actúa como nucleófilo (carboanion) y ataca al carbono del grupo carbonilo de la molécula de benzaldehído.



3.- El ion alcóxido formado se protona, como consecuencia de que dicho ion es una base fuerte.



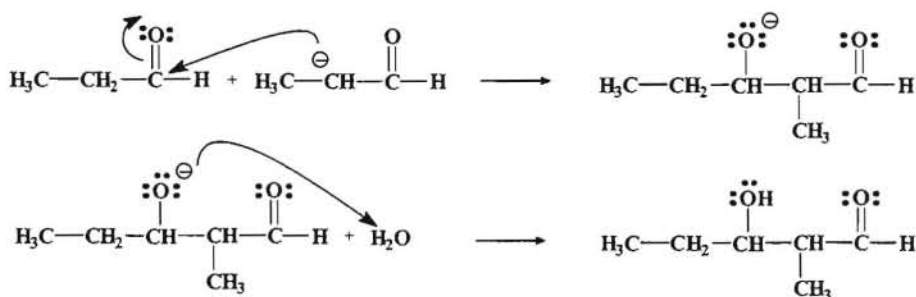
Como la reacción de adición va acompañada de la pérdida de agua entonces recibe el nombre de *Condensación Aldólica*.

Finalmente el aldol puede perder agua, generalmente por formar un compuesto que es más estable.



Al no disponer de hidrógenos α uno de los dos aldehídos (en este caso el benzaldehído) no se produce una adición aldólica mixta, pero sin embargo puede producirse una autocondensación del propanal aunque dicho compuesto sería muy

minoritario, ya que prácticamente todo el propanal se consumiría en la reacción con el benzaldehído.



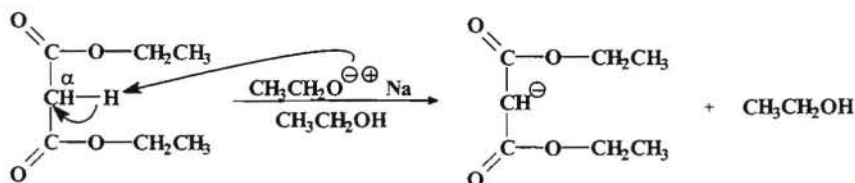
--- ooo0ooo ---

7.- Explicar detalladamente el mecanismo por el cual se obtiene el **ácido hexanoico** mediante la síntesis malónica, sabiendo que se utiliza como uno de los productos de partida el diéster etílico del ácido propanodioico (malonato de etilo). Se puede utilizar cualquier producto orgánico o inorgánico que se necesite.

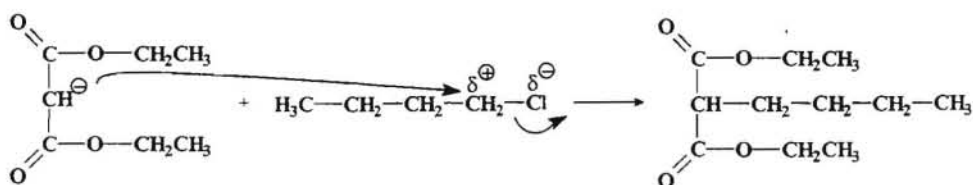
Resolución:

La síntesis malónica consiste en hacer reaccionar el malonato de etilo (propanodioato de etilo), que es el éster del ácido propanodioico con el etanol, con un haluro de alquilo adecuado según el ácido que queramos obtener y en presencia de un nucleófilo que sea a su vez una base fuerte (como puede ser el etóxido de sodio) y que atacará a un protón en α de carácter ácido del grupo metileno contiguo a los dos grupos carbonilo del diéster.

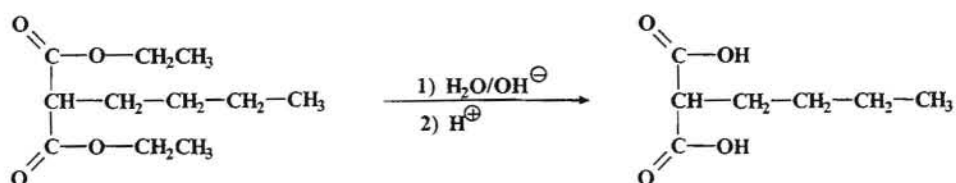
En un primer paso, el etóxido como base fuerte arranca el protón ácido en α .



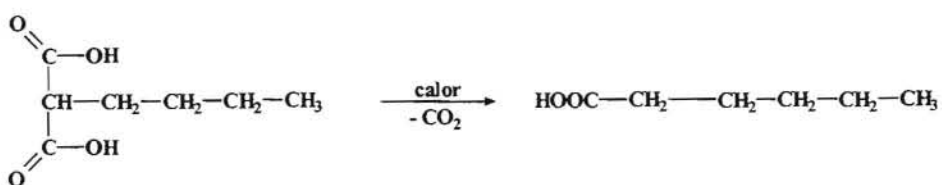
El carboanión resultante se hace reaccionar con un haluro adecuado, en este caso como se pretende obtener el ácido hexanoico el compuesto a utilizar sería el cloruro de butilo.



En el siguiente paso se procede a la hidrólisis alcalina del éster formado, para después de tratamiento con ácido obtener el diácido correspondiente.



Por último y teniendo en cuenta que los diácidos se descarboxilan fácilmente por calentamiento, se produce la pérdida de CO_2 y obtenemos el ácido hexanoico.



--- ooo0ooo ---

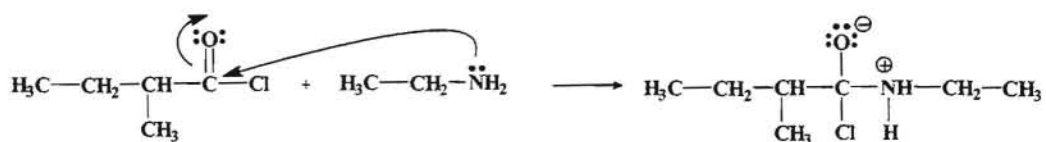
8.- Predecir la estructura del producto que se obtendría cuando se hace reaccionar el *cloruro de 2-metilbutanoilo* con la *etilamina*, indicando de forma detallada el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción.

Una vez obtenido dicho compuesto indicar el número de estereoisómeros posibles indicando la configuración **R,S** correspondiente.

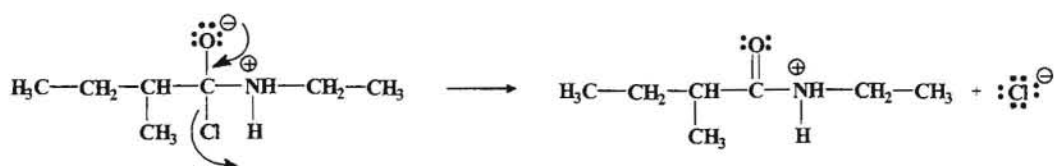
Resolución:

Se trata de una reacción de sustitución nucleofílica característica de los ácidos carboxílicos y sus derivados, tratándose en este caso de una reacción entre un cloruro de ácido y una amina. Este reacción se lleva a cabo mediante el siguiente mecanismo:

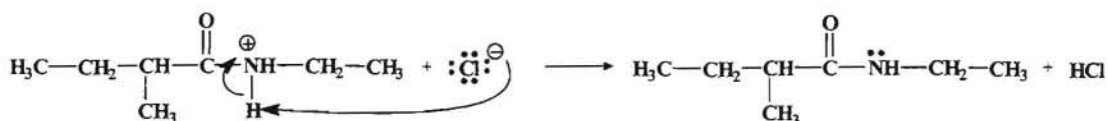
1.- Ataque nucleofílico de la amina sobre el carbono del grupo carbonilo del cloruro de ácido.



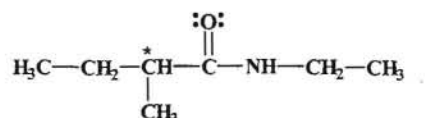
2.- A continuación se produce la salida de un grupo, en este caso del ion cloruro.



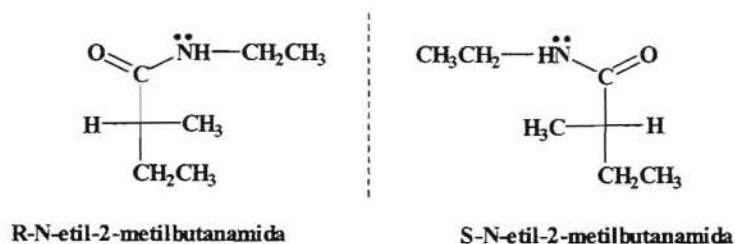
3.- El intermedio formado se estabiliza por pérdida de un protón para dar un derivado de ácido, en este caso una amida.



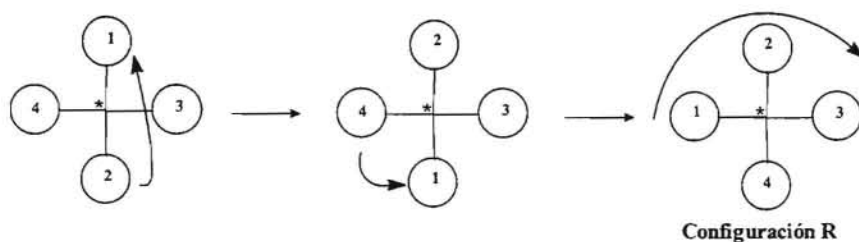
Como se puede observar, en la amida que se obtiene existe un carbono quiral (*) y por lo tanto presentará isomería óptica.



Como tiene un solo carbono asimétrico el número de esteroisómeros posibles será: $2^n = 2^1 = 2$. Para representarlos recurrimos a las proyecciones de Fischer.



Para determinar las configuraciones asignamos prioridades a los sustituyentes del carbono quiral. Así para la primera estructura de Fischer tendremos:



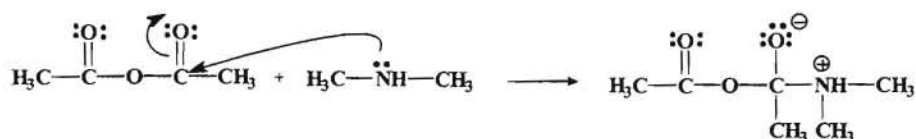
--- ooo0ooo ---

9.- Explicar detalladamente el mecanismo de formación de los productos que se obtienen cuando se hace reaccionar la **dimetilamina (N-metil-metilamina)** con el **anhídrido etanoico**.

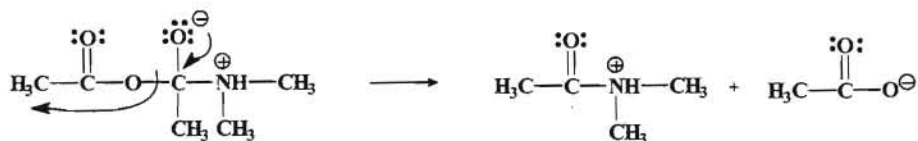
Resolución:

Se trata de una reacción de sustitución nucleofílica del grupo acilo. En este caso tenemos la reacción entre un anhídrido de ácido (anhídrido acético) y una amina.

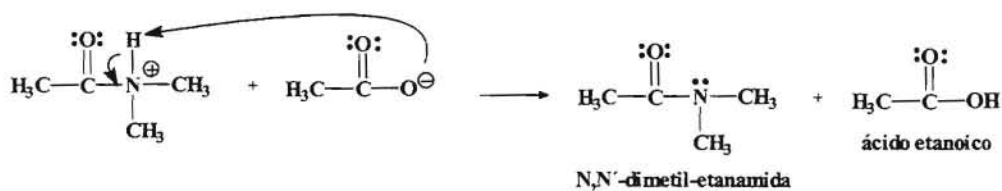
1.- Ataque nucleofílico de la amina sobre el carbono electrofílico del grupo carbonilo.



2.- El siguiente paso es la salida del grupo acetato.



3.- El ion acetato formado se estabiliza arrancando un protón para dar una amida.



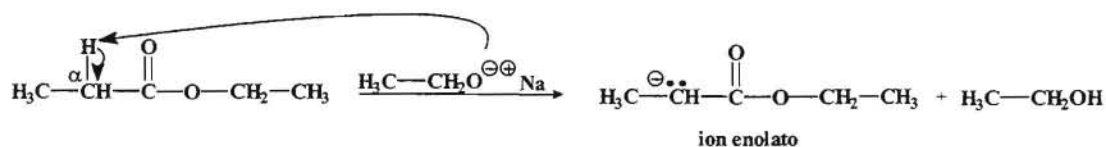
--- ooo0ooo ---

10.- Indicar cuales son los productos que se pueden formar cuando se hace reaccionar el benzoato de etilo con propanoato de etilo en presencia de etóxido de sodio.

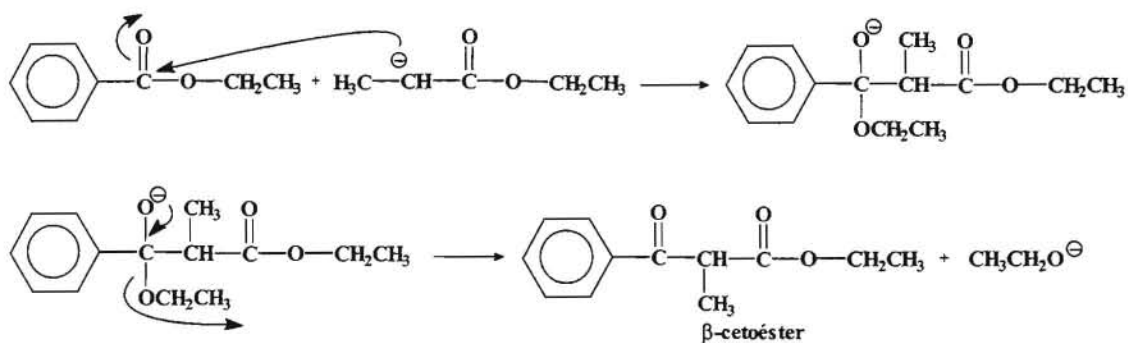
Resolución:

En este caso tenemos una reacción entre ésteres, uno de ellos con hidrógenos en posición α con respecto al grupo carbonilo que les confiere un carácter ácido. Se trata pues de una *Condesación de Claisen mixta*.

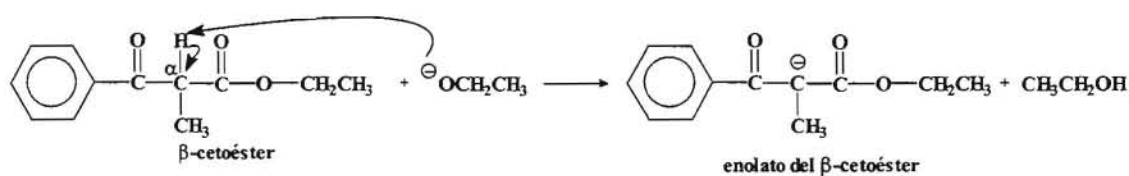
El anión etóxido es una base fuerte que atacará al hidrógeno α del grupo CH_2 del propanoato de etilo debido a su carácter ácido, obteniéndose un carboanión estabilizado por resonancia (ion enolato).



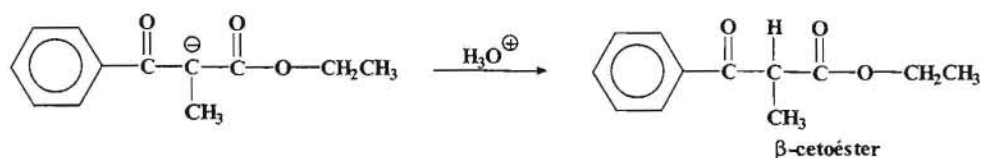
Este carboanión así obtenido actuará como nucleófilo realizando su ataque sobre el carbono del grupo carbonilo del benzoato de etilo originando una reacción de sustitución del grupo acilo y dando lugar a la formación de un β -cetoéster.



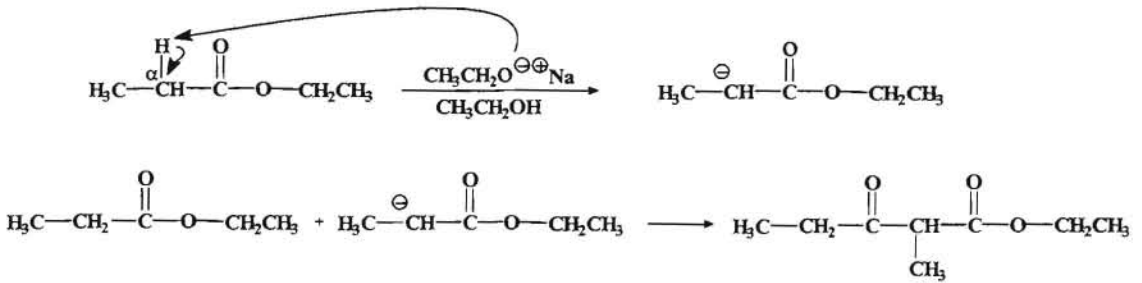
Estos β -cetoésteres son más ácidos que los aldehídos o los ésteres sencillos debido a que la carga negativa del ion enolato está deslocalizada entre los dos grupos carbonilo. Como estos β -cetoésteres son más ácidos que el agua, en presencia de una base fuerte, como un ion alcóxido, se desprotonan rápidamente y es esta desprotonación la fuerza que impulsa la condensación de Claisen, siendo una reacción exotérmica.



Para finalizar la reacción se trata el ion enolato con ácido diluido para protonarlo y convertirse de nuevo en un β -cetoéster estable.



También se puede producir la condensación del propanoato de etilo consigo mismo para generar un compuesto que sería minoritario, ya que la mayoría de este compuesto se consumiría en la reacción con el benzoato de etilo.

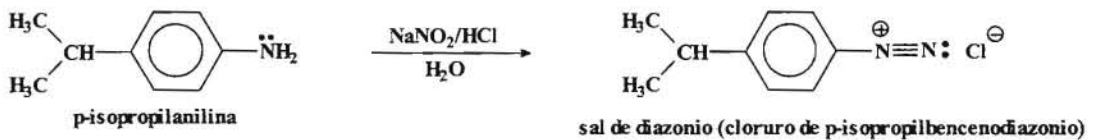


--- ooo0ooo ---

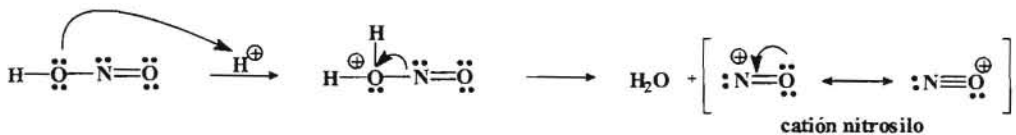
11.- Indicar el producto que se obtiene cuando se procede la nitrosación de la p-isopropilanilina, razonando el mecanismo a través del cual tiene lugar el proceso.

Resolución:

La reacción global sería:

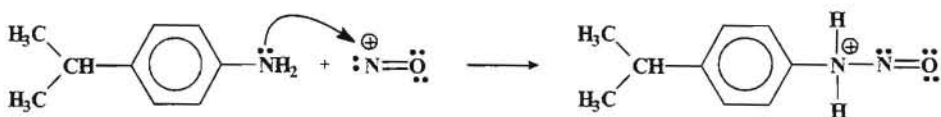


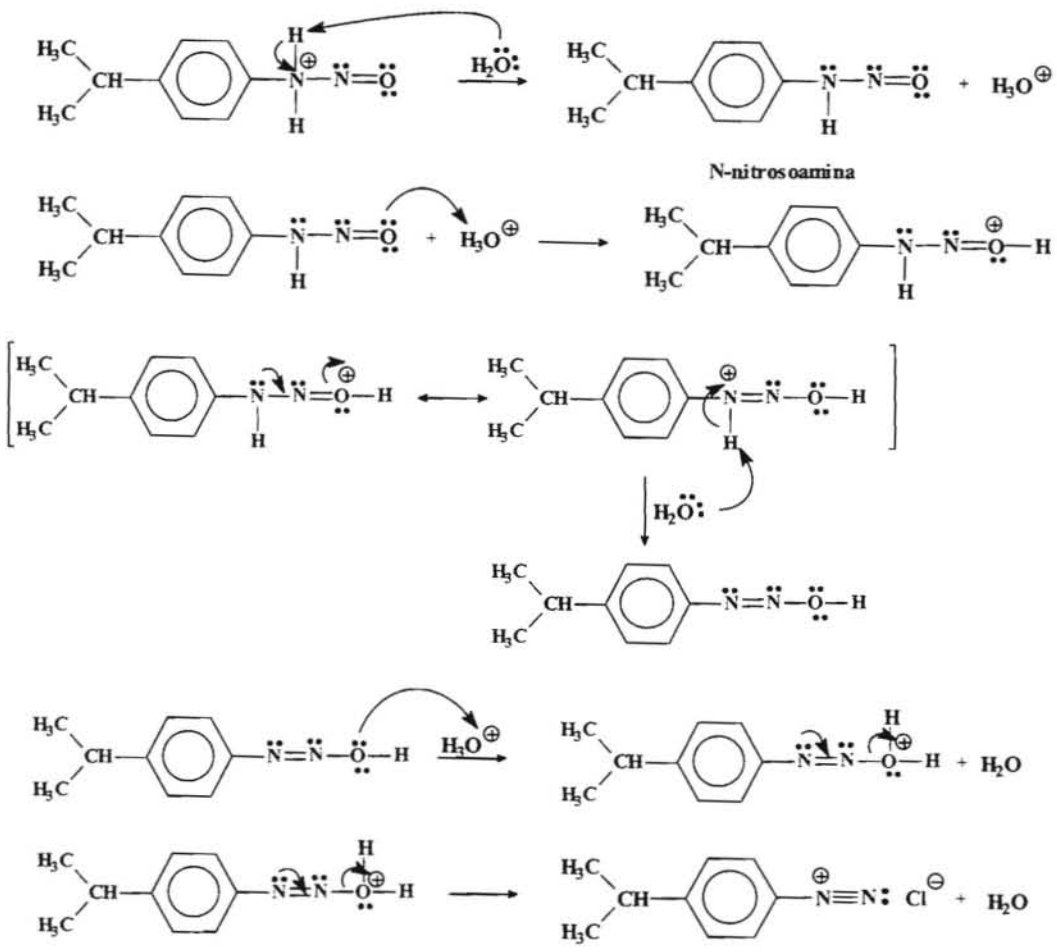
La p-isopropilanilina es una arilamina primaria. Estas reacciones de nitrosación tienen lugar a través del catión nitrosilo, el cual se obtiene a partir del ácido nitroso.



Como fuente de ácido nítrico se hace reaccionar NaNO_2 con HCl en frío.

En nuestro caso la amina primaria (p-isopropilanilina) reaccionará con el catión nitrosilo a través del siguiente mecanismo para producir las correspondientes sales de diazonio.





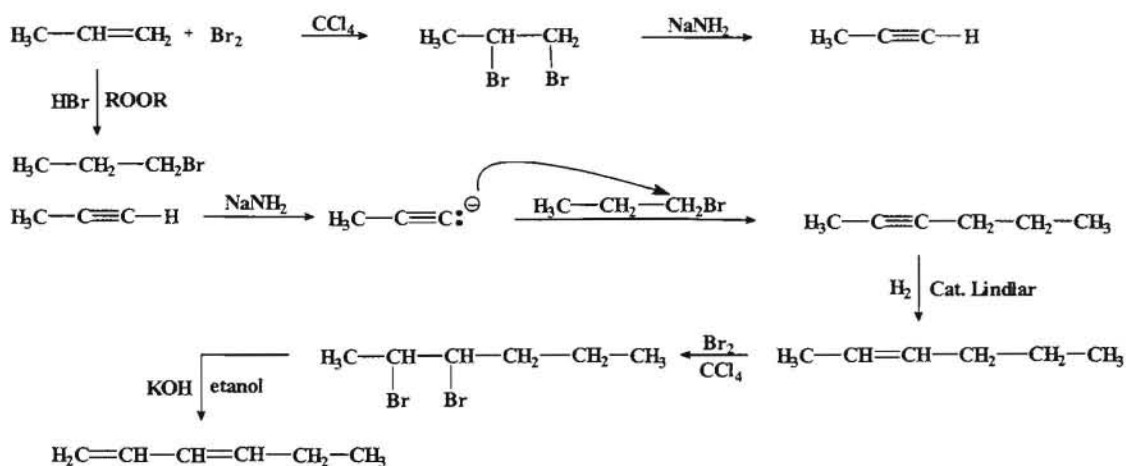
--- ooo0ooo ---

Capítulo 4.- Problemas de Síntesis.

1.- Diseñar una síntesis para la obtención del *1,3-hexadieno* a partir del propeno como único producto orgánico, disponiendo para ello de todos los reactivos inorgánicos necesarios, así como de etanol y tetracloruro de carbono solamente como disolventes.

Resolución:

Para realizar esta síntesis procedemos a transformar el propeno en un haluro de alquilo por un lado y por otro en un alquino terminal, para posteriormente obtener el ion acetiluro que actúe como nucleófilo.

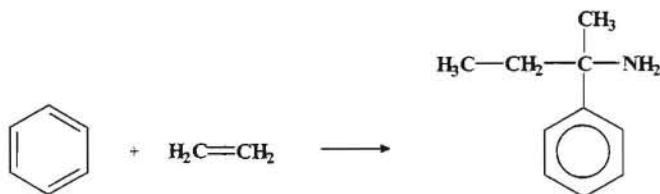


--- 0000000 ---

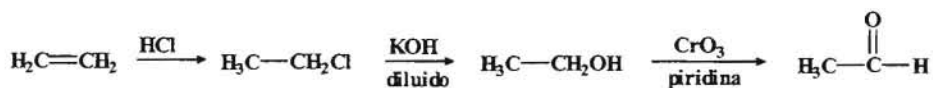
2.- A partir del *eteno* y el *benceno* como únicos productos orgánicos, diseñar una síntesis para la obtención de la *1-fenil-1-metilpropilamina*. Puede utilizarse cualquier reactivo inorgánico que se requiera.

Resolución:

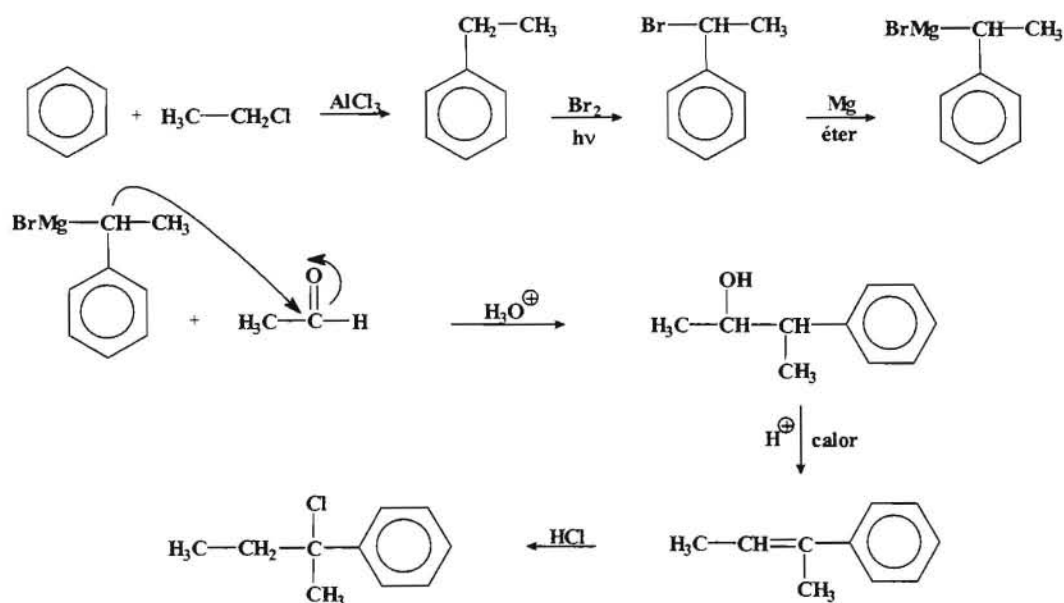
La síntesis que se pretende llevar a cabo sería:



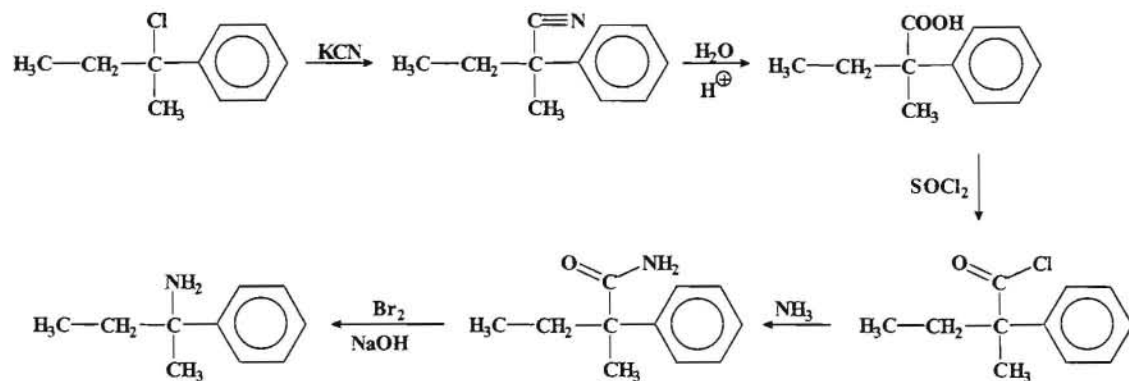
Como primer paso procedemos a transformar el eteno en un compuesto más reactivo como puede ser un haluro de alquilo y posteriormente los transformamos en un grupo susceptible de ataque nucleofílico (grupo carbonilo).



Por otro lado a partir del benceno sintetizamos un reactivo de Grignard que actúe como nucleófilo sobre el carbono electrofílico del grupo carbonilo.



El compuesto así obtenido los transformamos primero en una amida para luego poder transformarlo en una amina mediante una reducción de Hoffman.

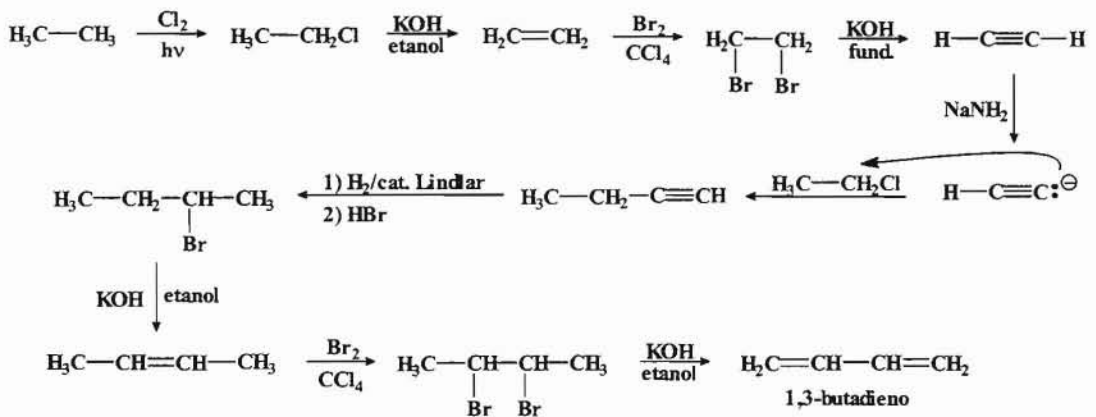


--- 000000 ---

3.- A partir del *etano* como único producto orgánico elaborar un proceso de síntesis que nos permita obtener el *1,3-butadieno*, producto que constituye el monómero de partida para la elaboración de una amplia variedad de elastómeros.

Resolución:

En este proceso de síntesis, el primer paso sería convertir el etano en un producto más reactivo como podría ser un haluro de alquilo, mediante una halogenación, para posteriormente mediante diferentes procesos obtener el producto deseado.

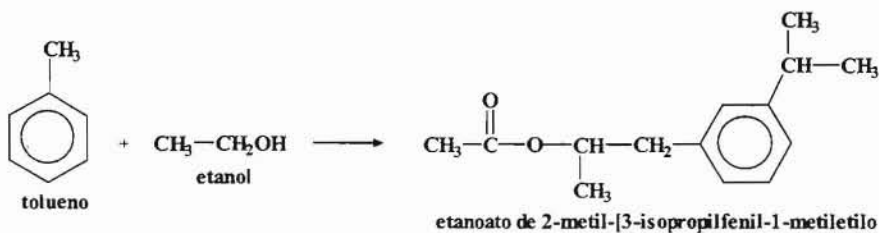


--- ooo0ooo ---

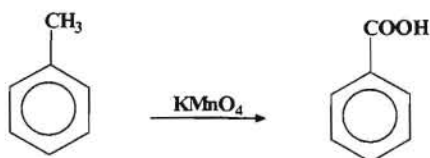
4.- Partiendo del *tolueno* (*metilbenceno*) y del *etanol* como únicos productos orgánicos diseñar una síntesis adecuada para la obtención del *etanoato de 2-[3-isopropilfenil]-1-metiletilo*. Se puede utilizar cualquier reactivo inorgánico que se considere necesario.

Resolución:

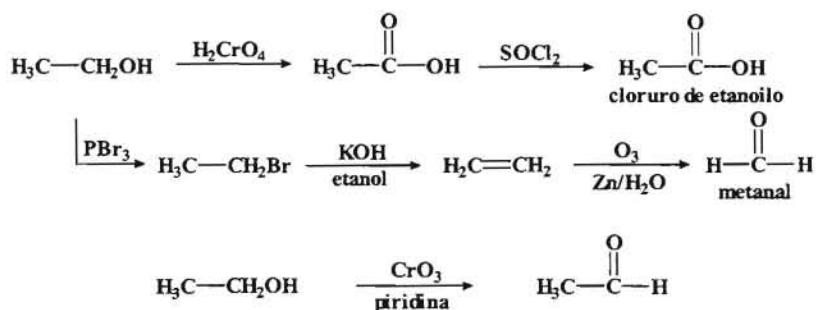
El proceso que se pretende llevar a cabo es el siguiente:



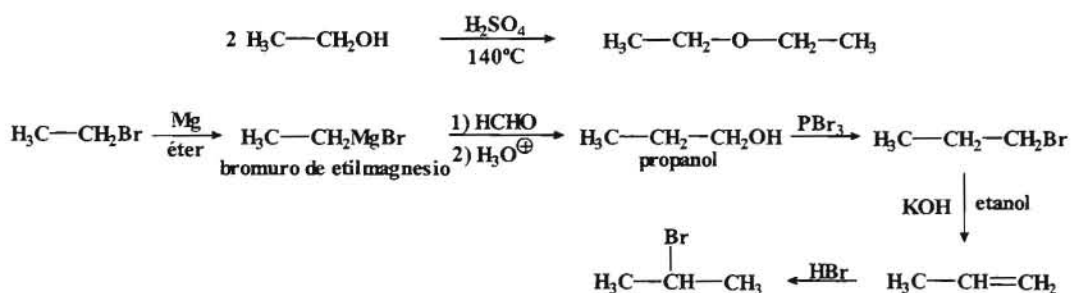
Puesto que el grupo isopropil aparece sobre el anillo en posición *meta* con respecto a la cadena principal, habrá que colocar sobre el anillo aromático un grupo orientador *meta*. Para ello procedemos a realizar una oxidación:



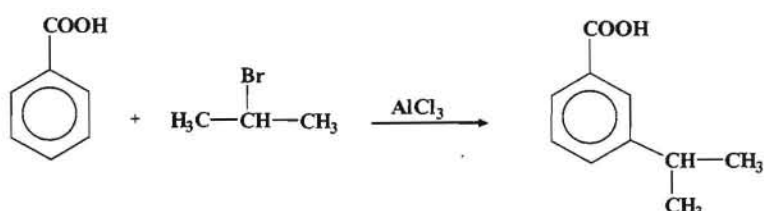
Por otro lado y teniendo en cuenta que el producto que queremos obtener es un éster, sería conveniente obtener un ácido ó mejor un cloruro de ácido. Para ello disponemos de un alcohol que podemos transformar en diferentes compuestos:



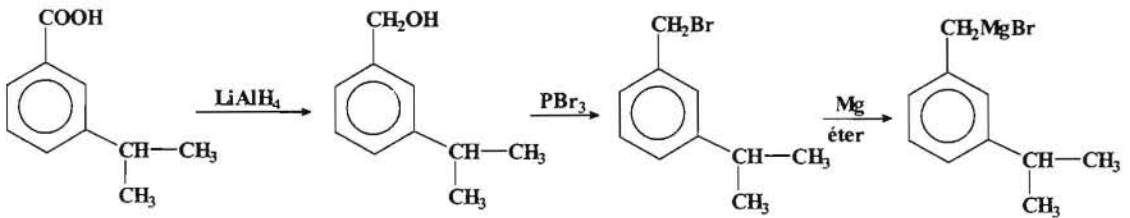
Como reactivo intermediario se suelen utilizar reactivos de Grignard, para lo cual necesitamos un disolvente como el éter etílico, el cual podemos preparar a partir del etanol.



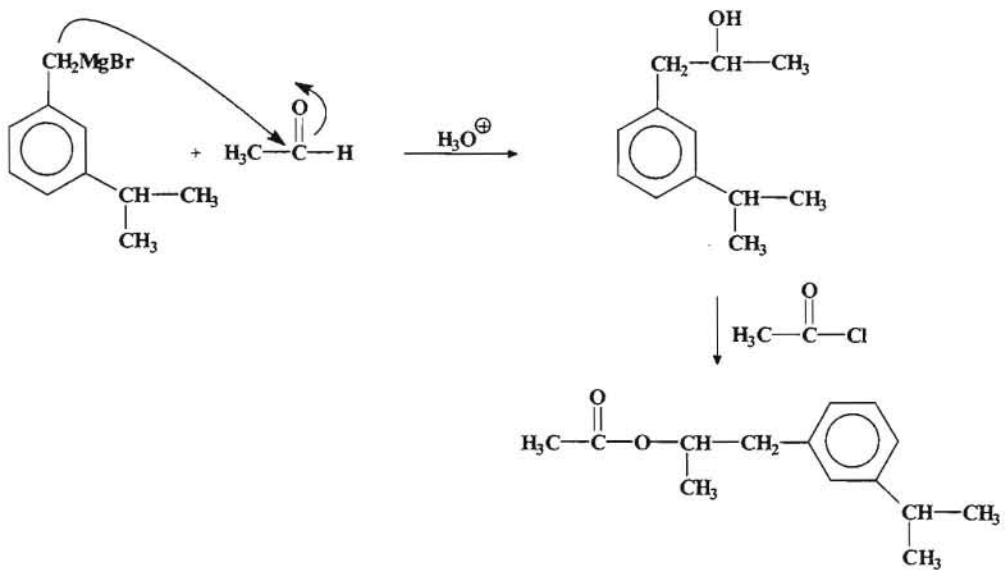
Una vez obtenidos los compuestos adecuados, mediante un alquilación de Friedel-Crafts procedemos a introducir el grupo isopropil en el anillo aromático.



A continuación procedemos a transformar el grupo carboxílico en un alcohol adecuado para luego formar el éster que es el objeto de esta síntesis.



Una vez que tenemos el reactivo de Grignard lo hacemos reaccionar con un grupo carbonílico, de forma que obtengamos un alcohol.

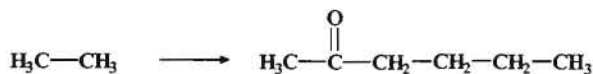


--- ooo0ooo ---

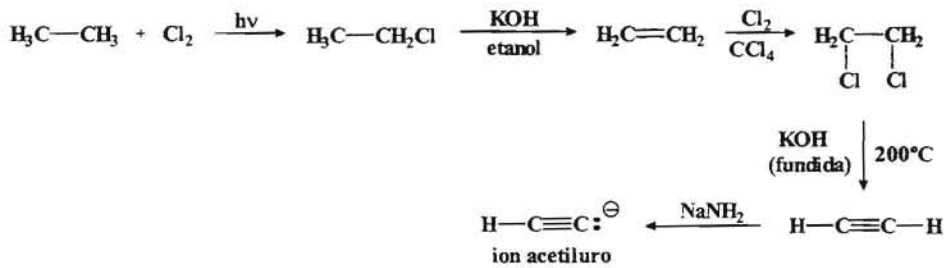
5.- Partiendo del *etano* como único producto orgánico diseñar una síntesis adecuada para la obtención de la *2-hexanona*. Para elaborar la síntesis se puede emplear cualquier reactivo inorgánico que considere necesario.

Resolución:

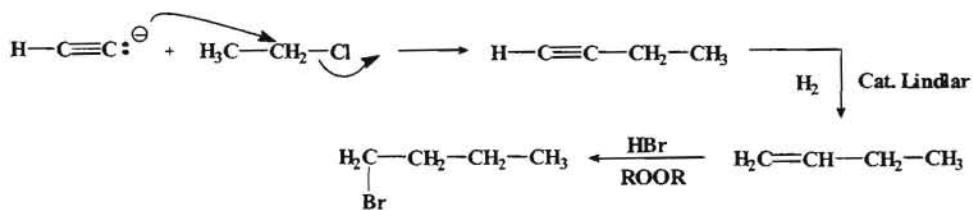
El proceso que se quiere llevar a cabo es:



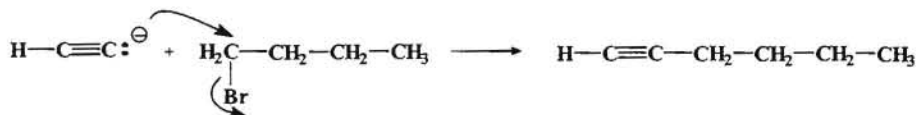
Para ello, en primer lugar procedemos a transformar el etano en un compuesto más reactivo mediante una halogenación.



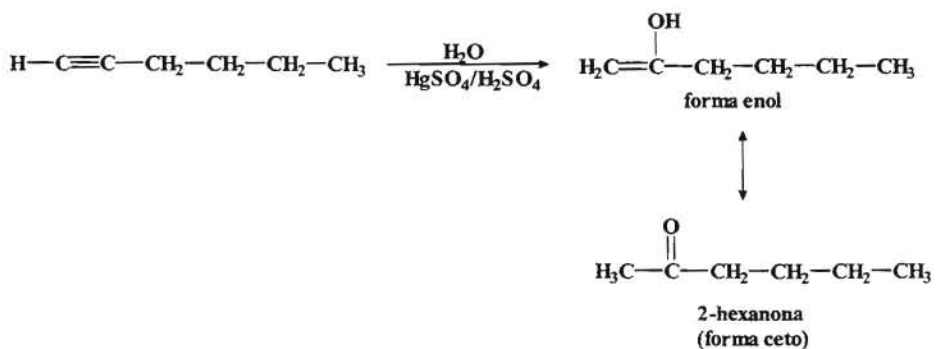
Si ahora hacemos reaccionar el ion acetiluro con el cloruro de etilo se incrementará la cadena en dos átomos de carbono. El compuesto con cuatro carbonos lo podemos convertir en un haluro de alquilo.



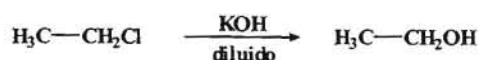
Mediante una nueva reacción del ion acetiluro con el haluro de alquilo obtenido se consigue una cadena de seis carbonos.



Finalmente la hidratación del alquino así obtenido, catalizada por el ion mercúrico, nos permitirá obtener el enol correspondiente que se tautomeriza a la forma ceto.



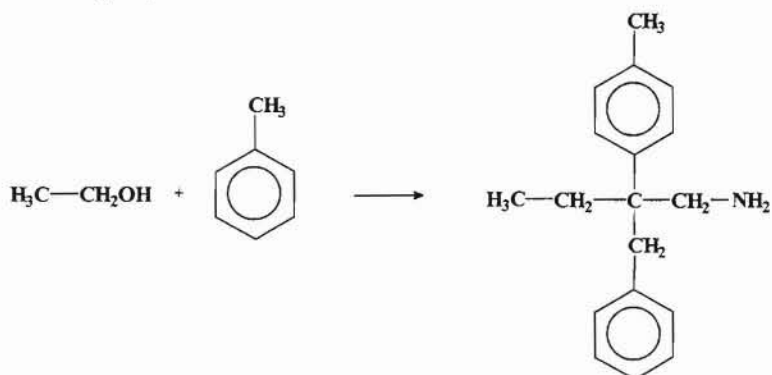
(*) el etanol necesario para estos procesos de deshidrohalogenación se obtiene:



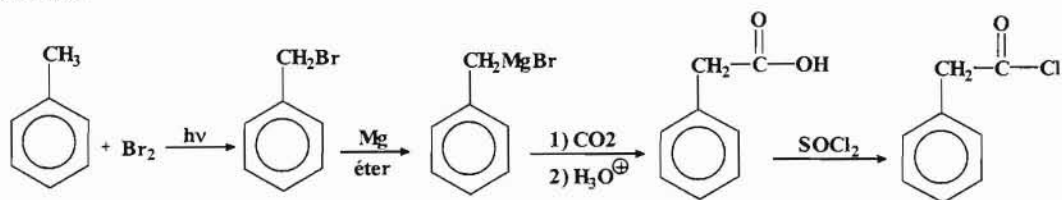
6.- Partiendo del *tolueno* y el *etanol* como únicos productos orgánicos, desarrollar una síntesis que permita la obtención del *2-(4-metilfenil)-2-bencil-butilamina*. Se puede utilizar cualquier reactivo inorgánico que se precise.

Resolución:

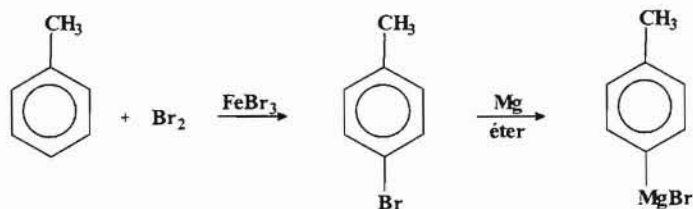
La síntesis que pretendemos llevar a cabo consistiría en:



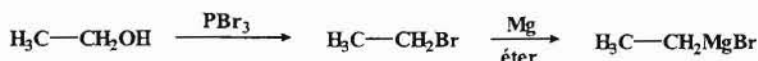
Para obtener el grupo bencilo, se procede a una halogenación fotoquímica del tolueno, y que posteriormente y por medio de un reactivo de Grignard se transforma en un derivado de ácido



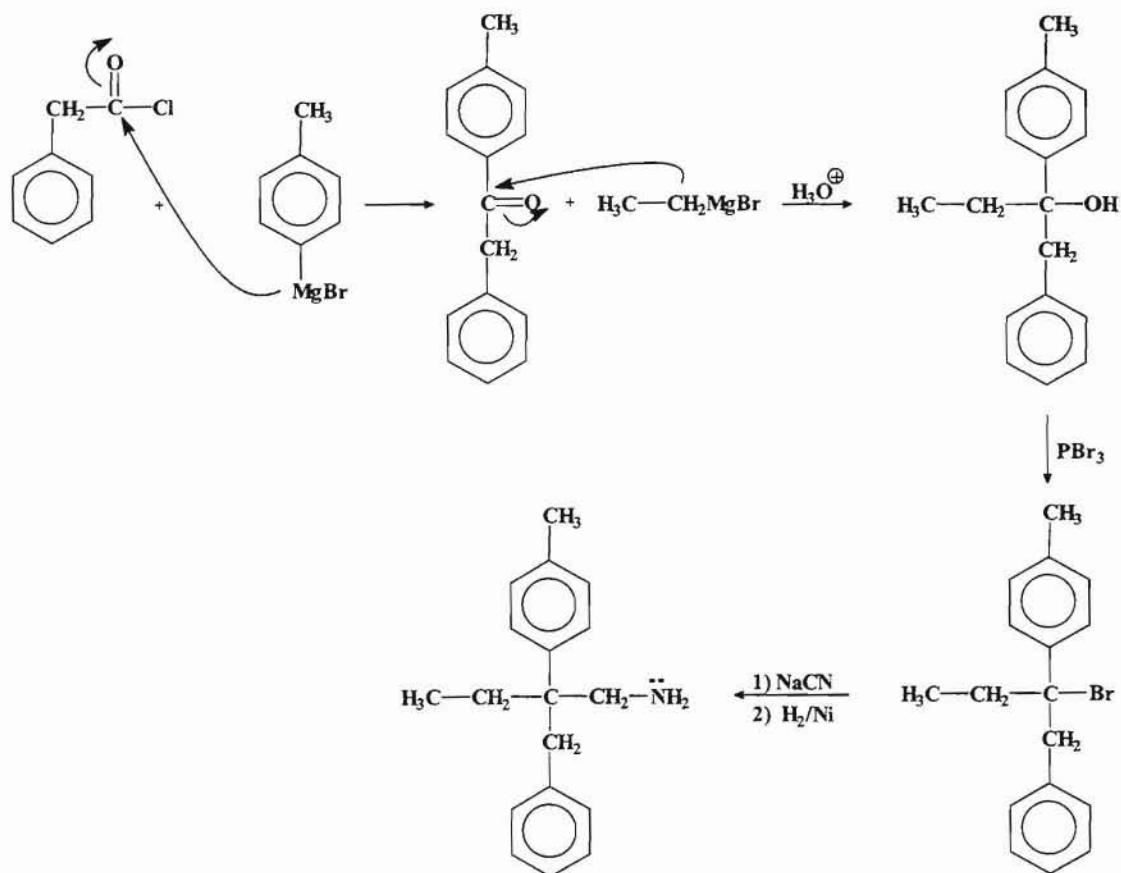
De esta forma hemos transformado el tolueno en un compuesto muy reactivo con un grupo carbonilo que a su vez puede sufrir un ataque nucleofílico. Por otro lado y para obtener el grupo *para-metilfenil*, procedemos a una halogenación no fotoquímica del tolueno.



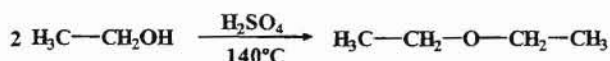
Para introducir el grupo etilo transformamos el etanol en un reactivo de Grignard.



Si ahora hacemos reaccionar el cloruro de feniletanoilo con el bromuro de para-metilfenil magnesio, obtenemos la unión de los grupos aromáticos con un grupo carbonilo que sufre el ataque nucleofílico para introducir el grupo etilo.



El éter que actúa como disolvente en algunos procesos se puede obtener a partir de la deshidratación bimolecular del etanol.



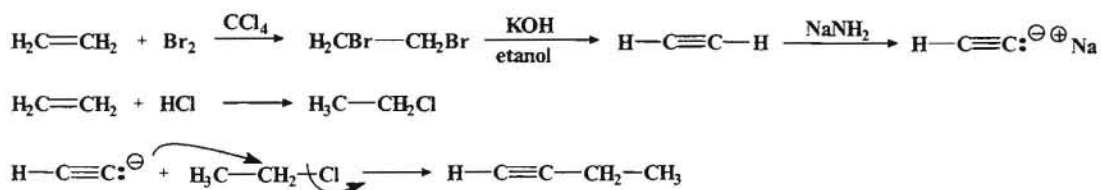
--- ooo0ooo ---

7.- A partir del *eteno* como único producto orgánico plantear una síntesis con buen rendimiento para obtener el *cis-5-metil-3-hepteno*. Utilizar cualquier reactivo inorgánico que se considere necesario para el diseño de dicha síntesis.

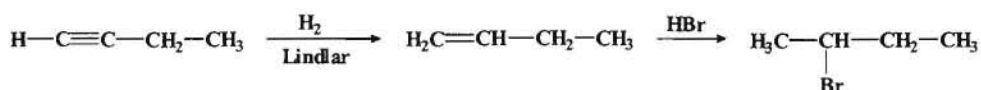
Resolución:

El primer paso en este proceso de síntesis consistirá en transformar el eteno en un ion acetiluro, el cual nos permitirá formar un enlace carbono-carbono por reacción

con un haluro de alquilo. Este proceso lo iniciamos mediante una halogenación del alqueno.

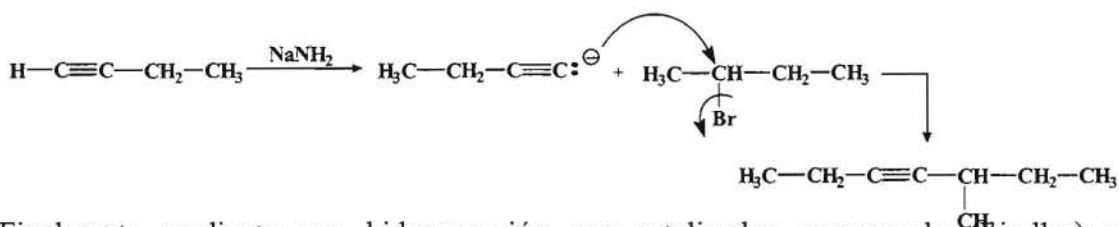


El siguiente paso sería obtener un alqueno a partir del alquino formado, para luego proceder a una hidrohaleogación con el fin de obtener el 2-bromo-butano.

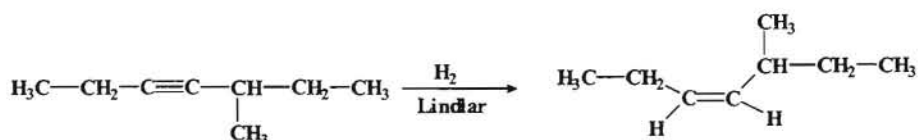


También se podría sintetizar este producto mediante una hidrogenación con Pt u otro metal (Pd, Ni) seguido de una halogenación fotoquímica con Br_2 del butano así obtenido.

El 1-butino obtenido anteriormente se vuelve a tratar con NaNH_2 para obtener el correspondiente ion acetiluro, el cual hacemos reaccionar con el 2-bromo-butano.



Finalmente mediante una hidrogenación con catalizador envenenado (Lindlar) se obtiene el producto deseado.

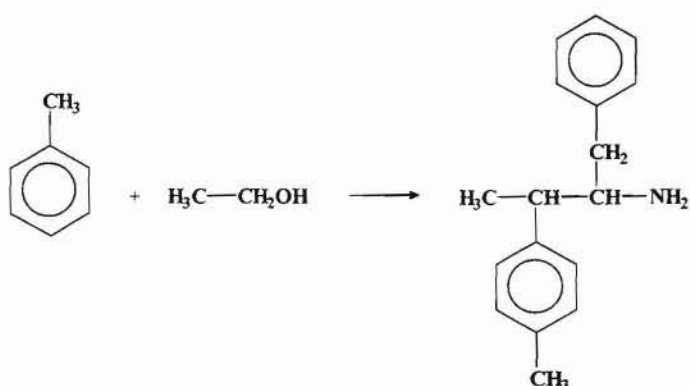


--- ooo0ooo ---

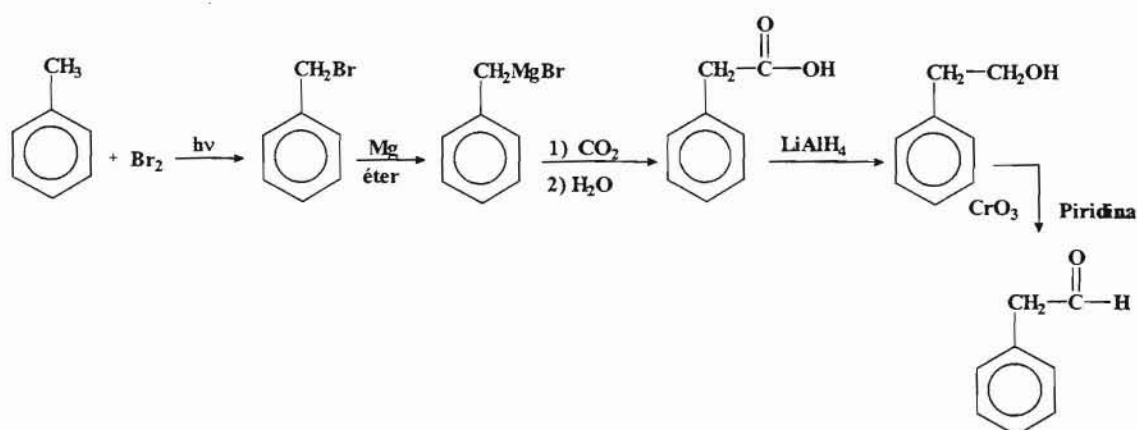
8.- Partiendo del *tolueno* y del *etanol* como únicos productos orgánicos, diseñar una vía de síntesis cuyo objetivo es la obtención del *1-bencil-2-(4-metilfenil)-propilamina*. En la elección de la síntesis se puede utilizar cualquier reactivo inorgánico que se considere necesario.

Resolución:

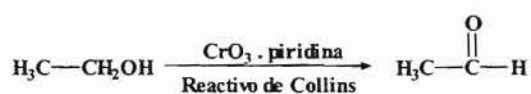
El proceso de síntesis sería:

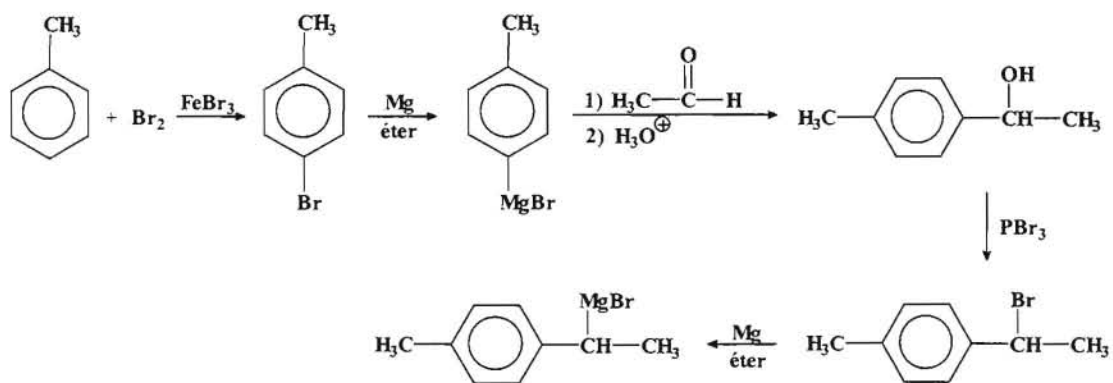


En el producto que se pretende sintetizar esta presente un grupo amino, el cual se puede obtener a partir de un ácido carboxílico o derivado. Para obtener el grupo bencilo se trata el tolueno con halógeno catalizado fotoquímicamente.

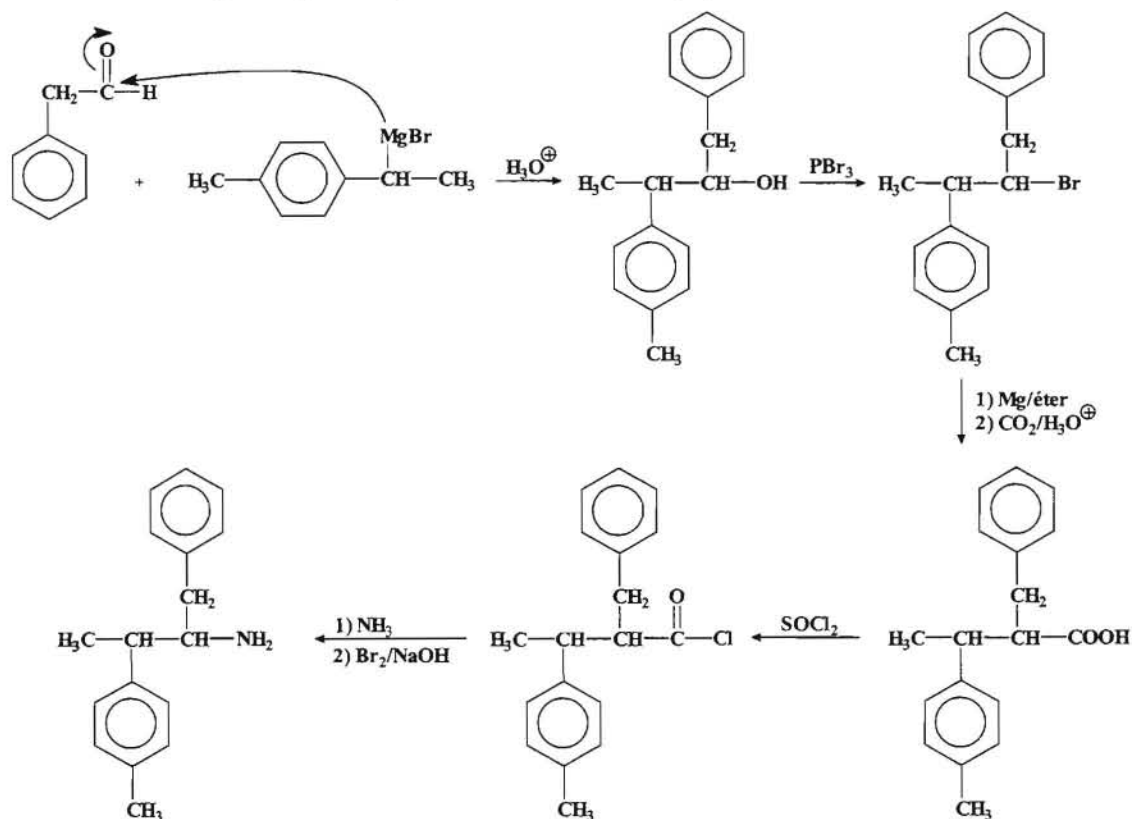


Por otro lado halogenando el tolueno con ácido de Lewis como catalizador y mediante la transformación del producto obtenido en reactivo de Grignard por un lado, y procediendo por otro lado a la oxidación del etanol a etanal y haciendo reaccionar los productos así obtenidos, tendremos el correspondiente alcohol, el cual a su vez transformamos en un reactivo de Grignard.





Si ahora hacemos reaccionar el reactivo de Grignard así obtenido con el aldehído aromático del proceso anterior, obtendremos la cadena carbonada que contiene a los dos anillos aromáticos y el siguiente paso será obtener el grupo funcional.

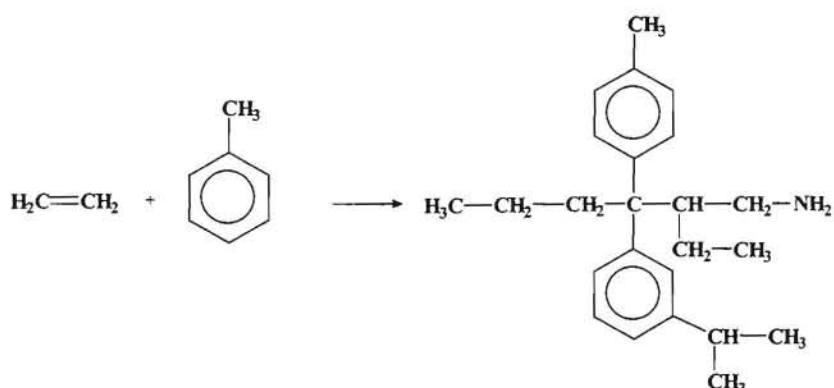


--- ooo0ooo ---

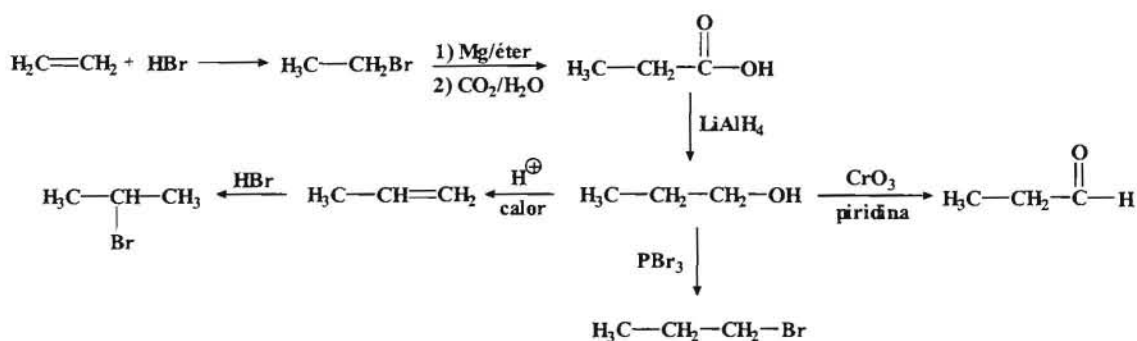
9.- Partiendo del *eteno* y del *tolueno* (**metilbenceno**) como únicos productos orgánicos de partida, diseñar una vía de síntesis al objeto de obtener el **2-etil-3-(metaisopropilfenil)-3-(parametilfenil)-hexilamina**. Se puede disponer de cualquier producto inorgánico que se considere conveniente.

Resolución:

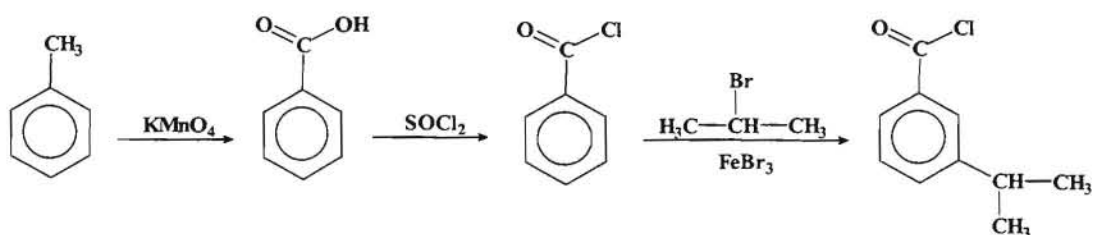
La síntesis que se pretende llevar a cabo sería:



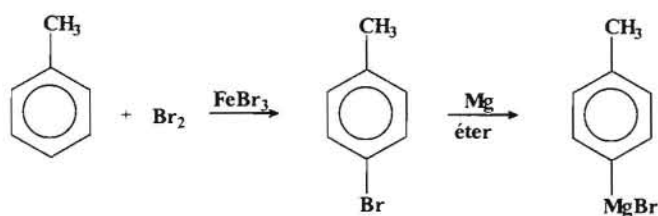
Iniciamos el proceso transformando el eteno en una serie de compuestos intermediarios que nos serán de utilidad en el proceso de síntesis.



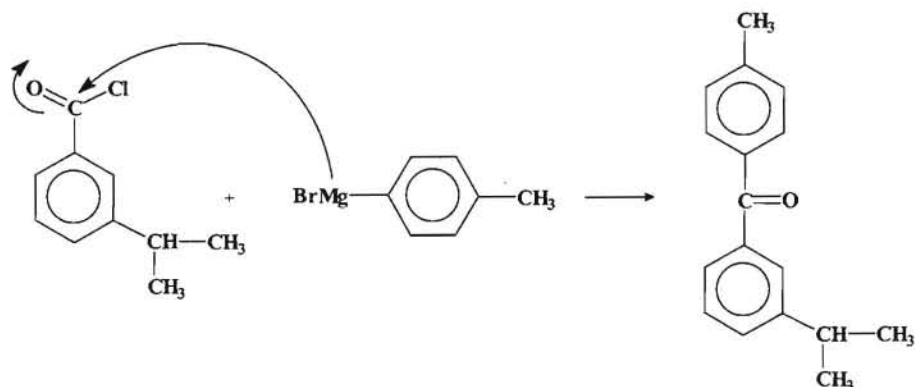
Por otro lado procedemos a transformar el tolueno en un compuesto que nos permita introducir en el anillo aromático el grupo isopropil en posición *meta*, lo cual conseguiremos utilizando el compuesto 2-bromopropano y llevando a cabo una acilación de Friedel-Crafts, habida cuenta del carácter orientador *meta* del grupo acilo.



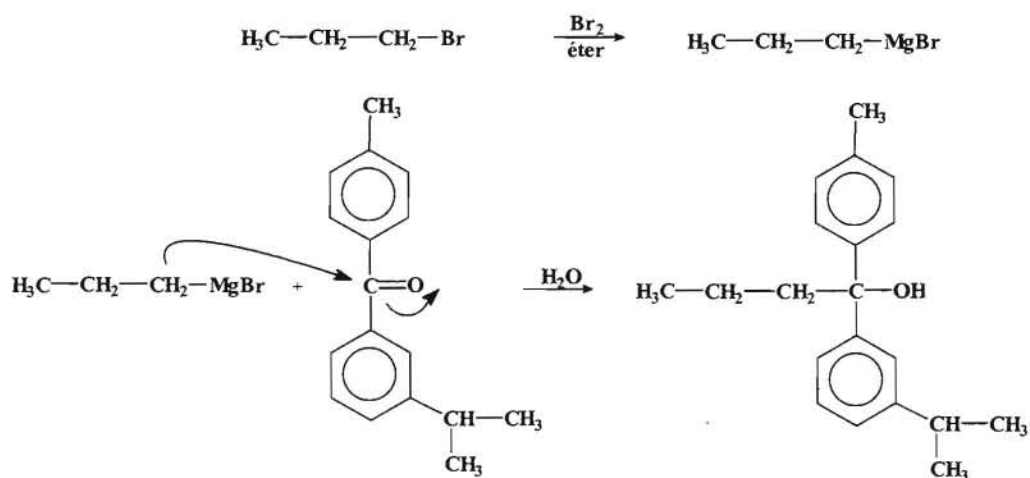
Por otro lado procedemos a transformar el tolueno en un reactivo de Grignard para poder introducir el grupo metil en posición *para* del fenilo.

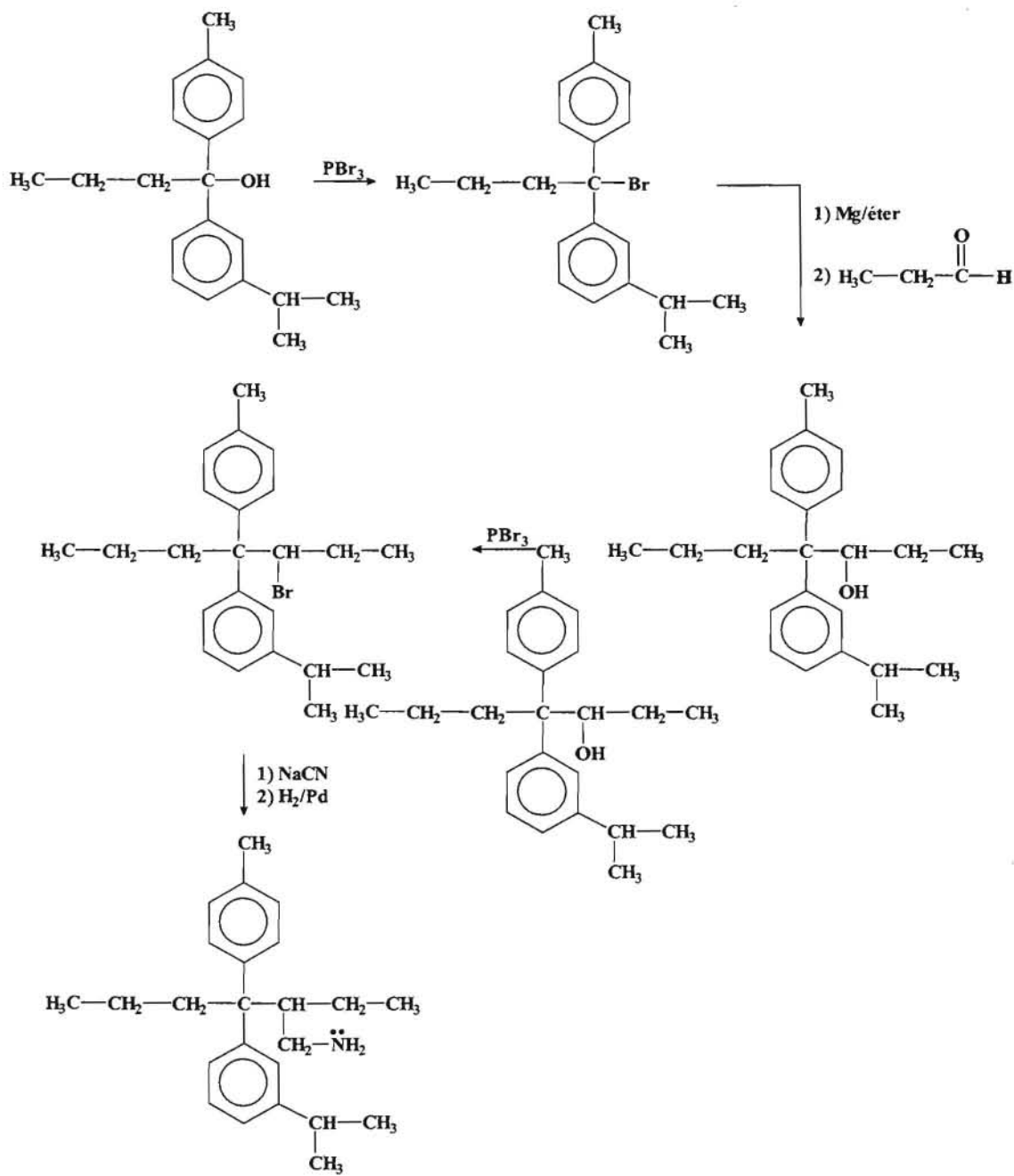


Ahora hacemos reaccionar este reactivo de Grignard con el grupo carbonilo del derivado del cloruro de benzoilo obtenido anteriormente.



Seguidamente procedemos a construir la cadena carbonada alifática para lo cual se sintetiza un reactivo de Grignard a partir del 1-bromopropano, de forma que reaccione con el grupo carbonilo.





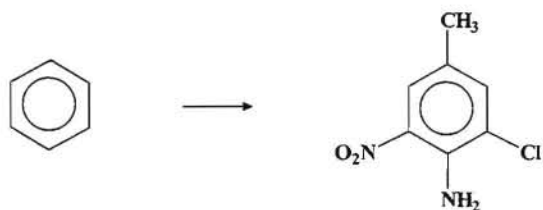
--- ooo0ooo ---

~~benceno~~
~~tolueno~~

10.- A partir del ~~benceno~~ se quiere obtener el 3-cloro-4-amino-5-nitrotolueno. Indicar que reacciones habría que llevar a cabo y cual sería el orden más adecuado.

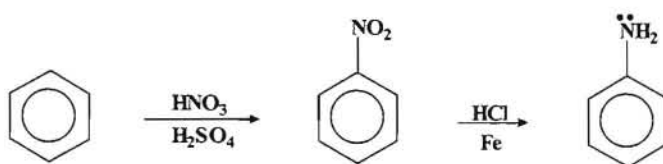
Resolución:

Partiendo del benceno lo que se pretende es obtener el siguiente compuesto:

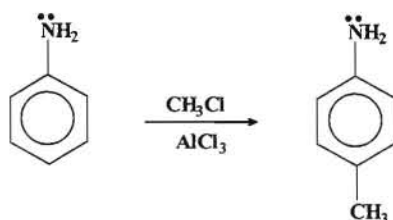


Para ello hay que conjugar el efecto de orientación de los distintos grupos con el carácter activante o desactivante de los mismos. Para ello procedemos de acuerdo con los siguientes pasos:

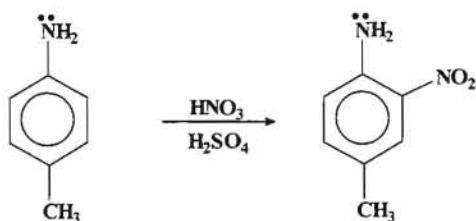
1. Nitración seguida de reducción para introducir el grupo amino, que es activante y orientador *orto-para*.



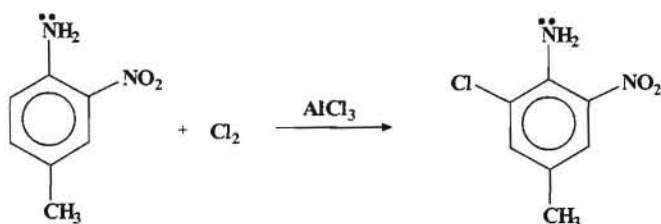
2. Se procede a una alquilación para introducir el grupo metilo en el anillo aromático.



3. Teniendo en cuenta que los grupos amino y metilo son activantes y orientadores *orto-para* procedemos a una nitración para introducir el grupo nitro.



4. Finalmente para introducir el grupo que falta se procede a realizar una halogenación catalizada por AlCl_3 , formándose el producto deseado.

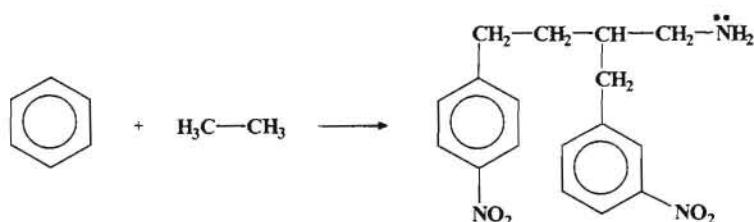


--- ooo0ooo ---

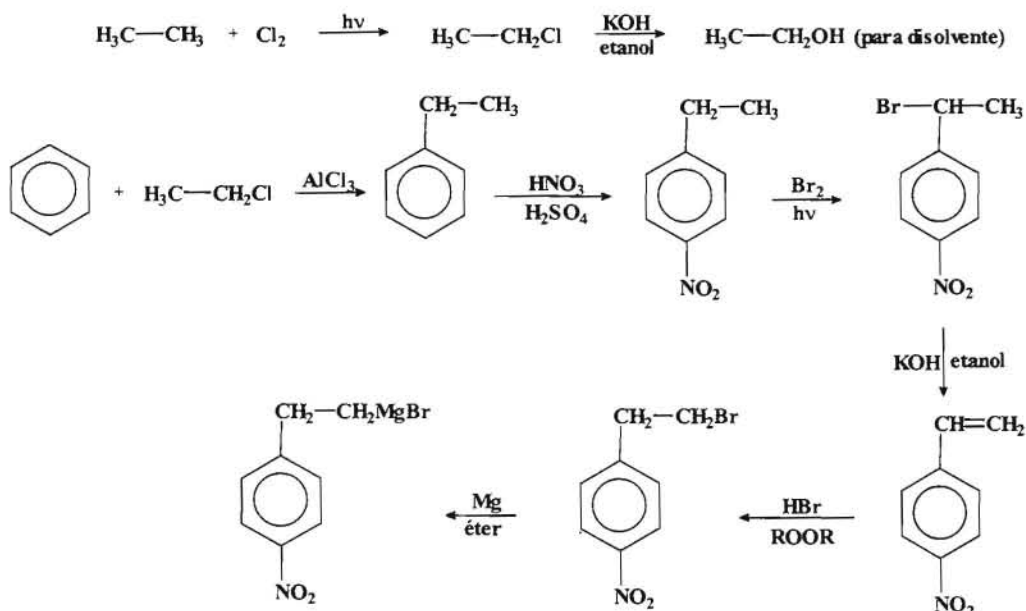
11.- A partir del *benceno* y el *etano* como únicos compuestos orgánicos realizar el planteamiento de una síntesis para obtener el *2-(3-nitrobenzil)-4-(4-nitrofenil)-butilamina*.

Resolución:

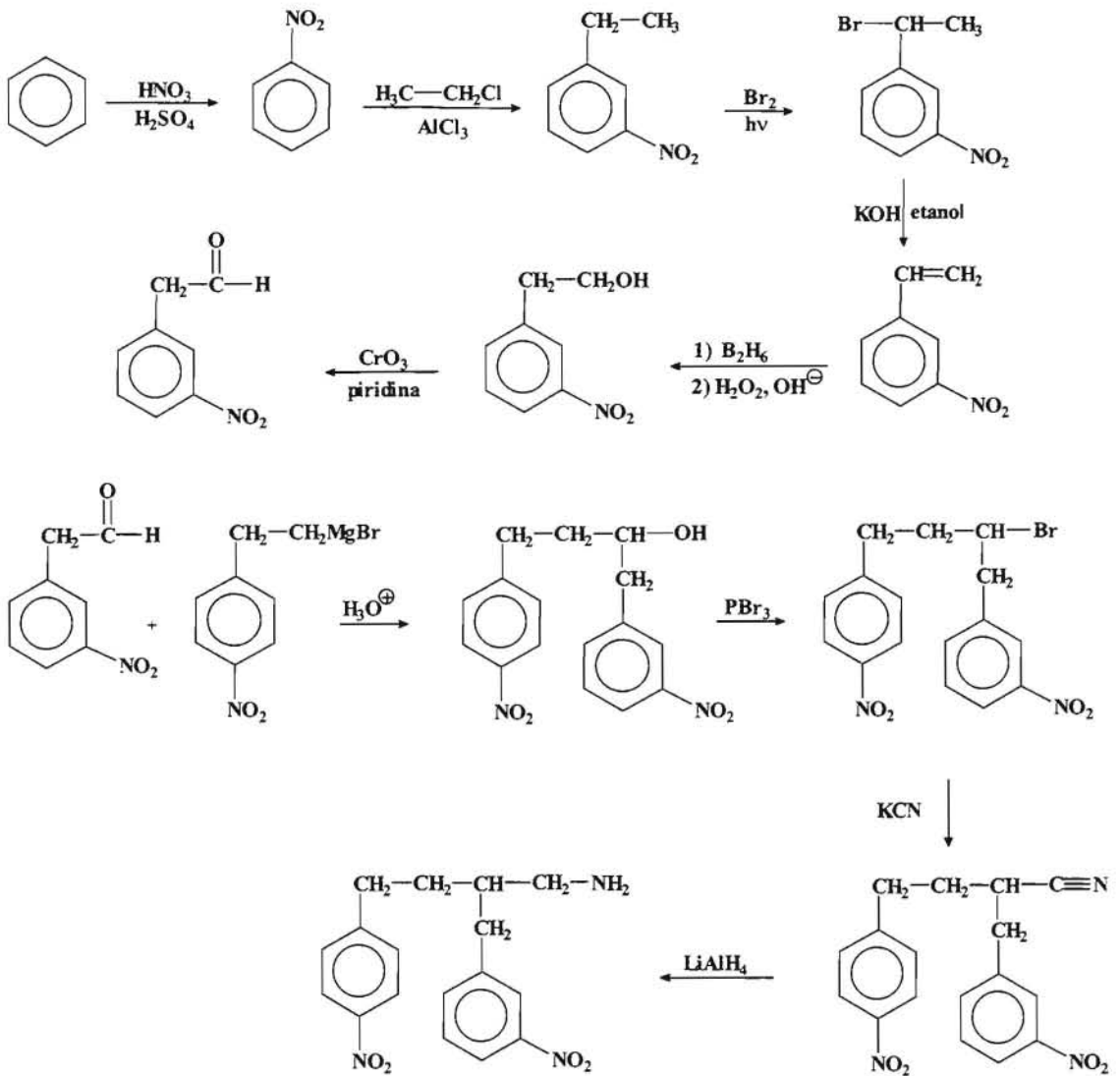
En este caso se pretende realizar la siguiente síntesis:



Iniciamos el proceso sintetizando el anillo aromático con el grupo nitro en posición *para*. Para ello transformamos el etano en una molécula más reactiva mediante una halogenación catalizada por luz, para a continuación y por medio de una alquilación de Friedel-Crafts introducir el grupo alquilo en el anillo aromático para posteriormente mediante una nitración poder colocar el grupo nitro en posición *para*.



Una vez que hemos obtenido este reactivo de Grignard, ahora intentamos sintetizar otro fragmento que contenga el grupo aromático que falta (grupo bencilo) con el grupo nitro en posición *meta*, lo cual conseguiremos introduciendo en el anillo un grupo de dos carbonos y transformando uno de ellos en grupo carbonilo para que sufra el ataque nucleofílico del reactivo de Grignard obtenido.

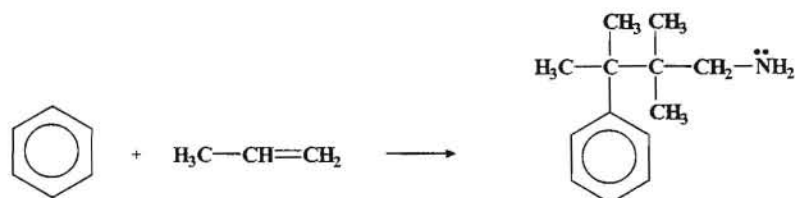


--- ooo0ooo ---

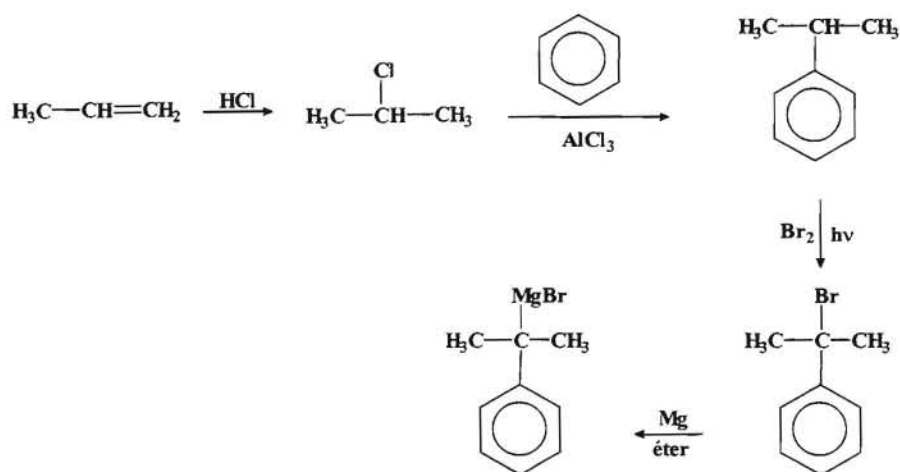
12.- Se disponen como únicos compuestos orgánicos el *benceno* y el *propeno* y se desea obtener el *3-fenil-2,2,3-trimetilbutilamina*. Diseñar una síntesis adecuada para llevar a cabo el proceso.

Resolución:

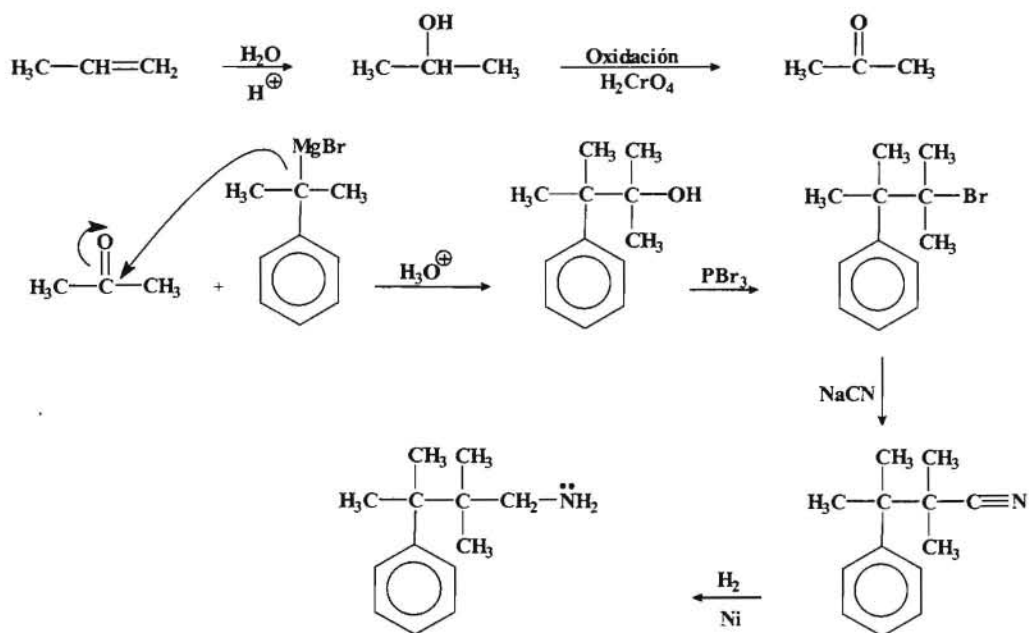
El proceso que se plantea en el problema es el siguiente:



Iniciamos el proceso de síntesis transformando el alqueno en un derivado halogenado para luego poder introducirlo en el anillo aromático mediante una alquilación de Friedel-Crafts y a continuación proceder a la halogenación en el grupo alquilo y obtener un reactivo de Grignard.



Una vez obtenido el reactivo de Grignard procedemos a transformar el propeno en un compuesto con un grupo carbonilo, de forma que sufra el ataque nucleofílico por parte de dicho reactivo y se obtenga de esa forma un alcohol sobre el grupo alquilo para poder luego transformarlo en un grupo funcional adecuado para obtener el producto deseado.

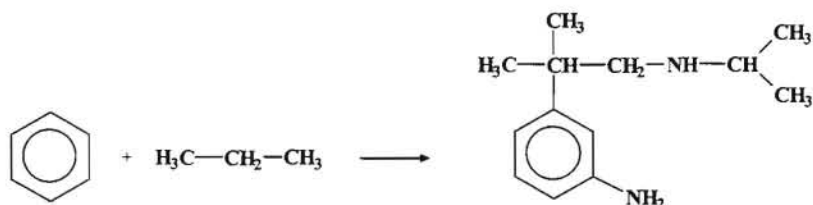


--- ooo0ooo ---

13.- Plantear una síntesis para obtener con buen rendimiento el *N-isopropil-2-(3-aminofenil)-2-metil propilamina*, si solo se dispone como reactivos orgánicos *benceno* y *propano*.

Resolución:

El proceso de síntesis que se plantea es el siguiente:

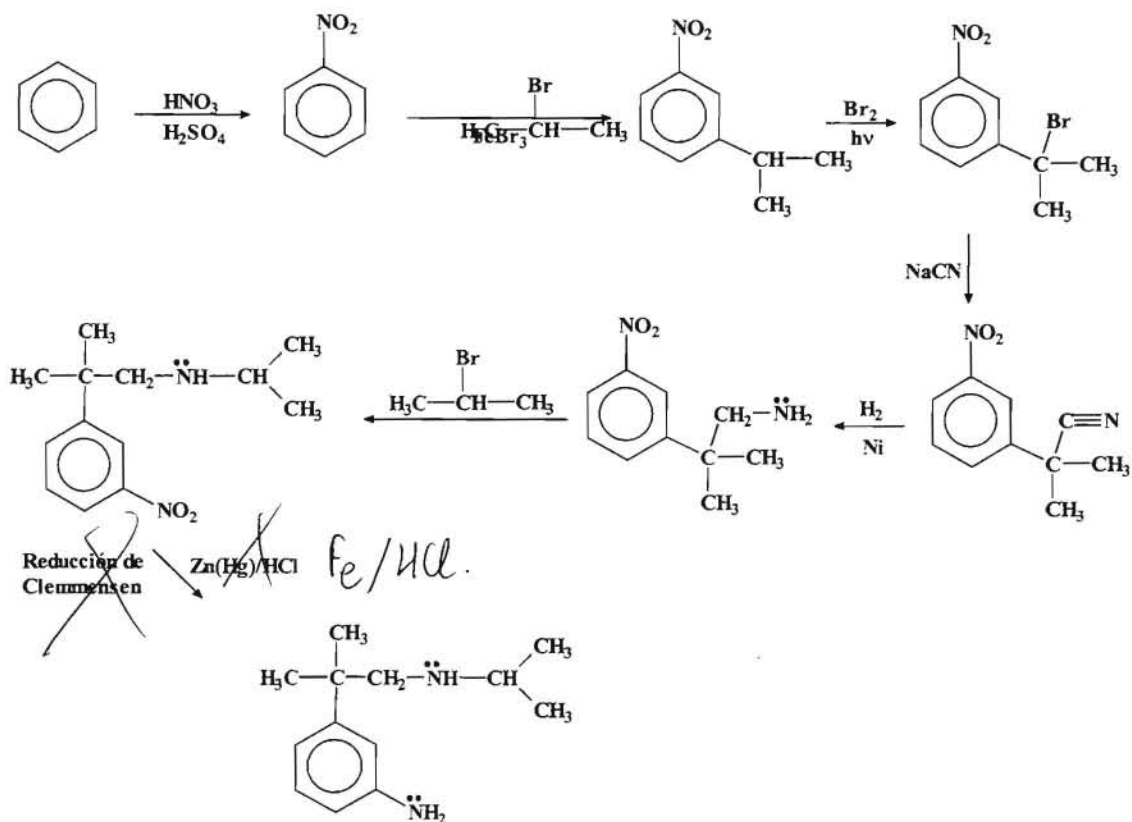


Como siempre se inicia el proceso convirtiendo el alqueno en un compuesto que sea más reactivo como es un haluro de alquilo.



Por otro lado como tenemos que introducir un grupo aromático con el grupo amino en posición *meta* con respecto a un grupo alquilo, tendremos que proceder a la reacción de

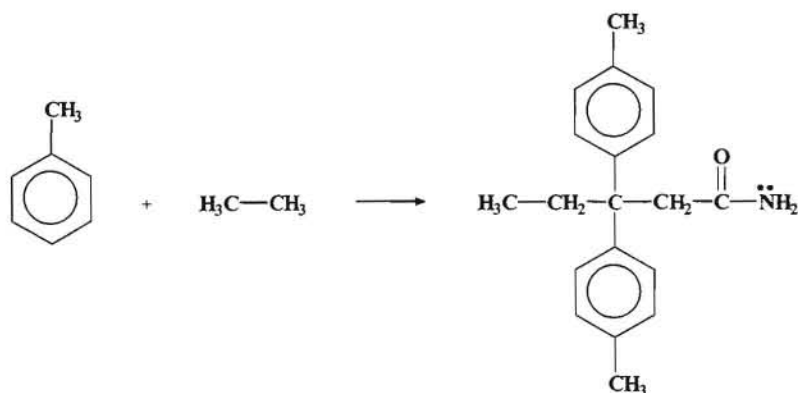
nitración en primer lugar, ya que el grupo nitro es un orientador *meta*, y luego se procede a una alquilación de Friedel-Crafts para introducir el grupo alquilo.



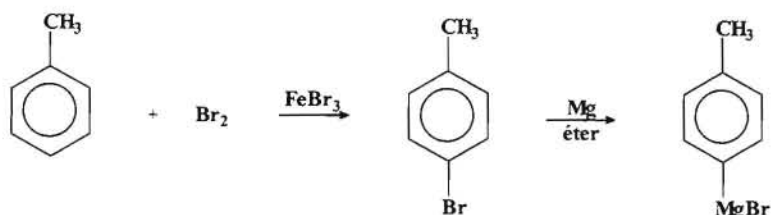
14.- Diseñar una síntesis para obtener el *2,2-di(p-metilfenil) butanamida* a partir del *etano* y el *tolueno* como únicos compuestos orgánicos. Se puede disponer de cualquier reactivo inorgánico que se necesite.

Resolución:

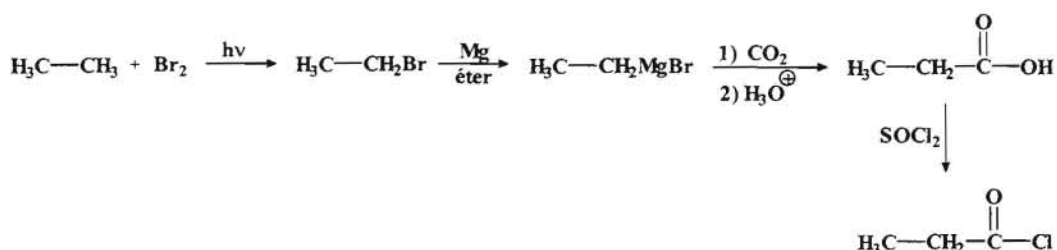
El esquema de la síntesis que se quiere llevar a cabo sería:



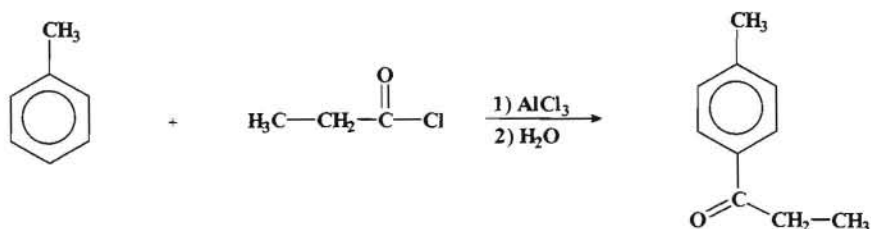
Para convertir el tolueno en un compuesto que vamos a utilizar como nucleófilo primero lo halogenamos en la posición *para*, y luego lo transformamos en un reactivo de Grignard.



Por otro lado, transformamos el etano en un compuesto más reactivo mediante una halogenación, para después convertirlo a su vez en otro reactivo de Grignard y hacerlo que reaccione con CO_2 para aumentar la cadena y generar un grupo carbonilo.



Ahora mediante una acilación de Friedel-Crafts introducimos el grupo carbonilo en el anillo aromático.

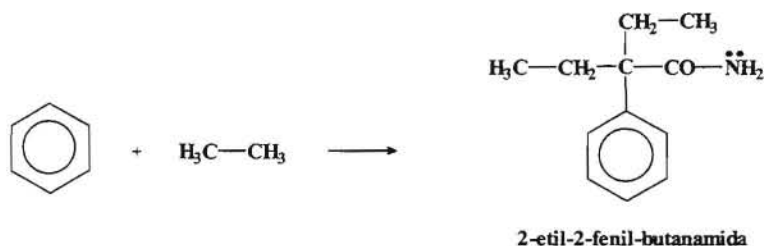


Ahora introducimos el otro anillo aromático mediante una ataque nucleofílico sobre el grupo carbonilo.

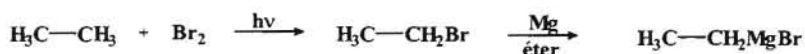
16.- A partir del *benceno* y el *etano* como únicos compuestos orgánicos, diseñar una síntesis viable para la obtención del *1-etil-1-fenil-butanamida*. Se puede hacer uso de cualquier reactivo inorgánico que se precise

Resolución:

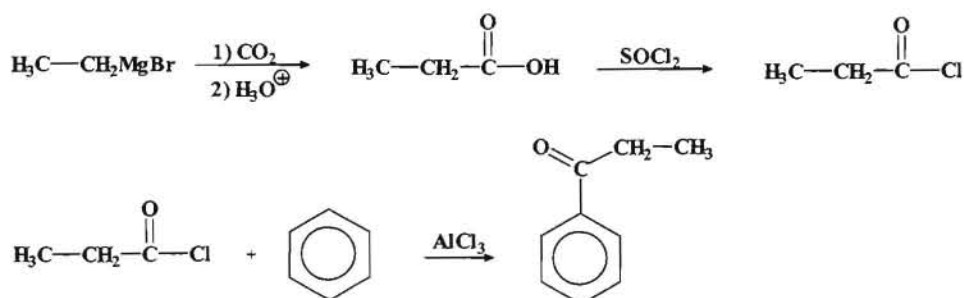
La síntesis que se pretende llevar a cabo es la siguiente:



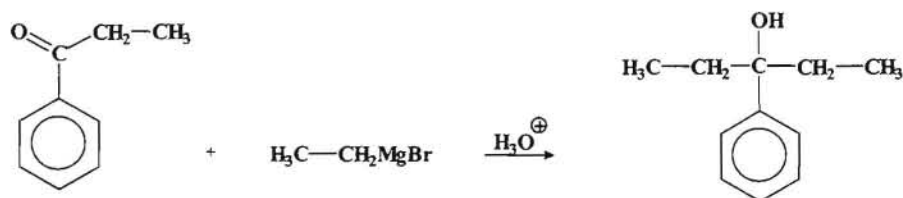
Teniendo en cuenta que tenemos como reactivos dos compuestos bastante estables, el primer paso sería transformar alguno de ellos en un compuesto con más carácter reactivo. Para ello empezamos por transformar el etano en un derivado halogenado más reactivo.



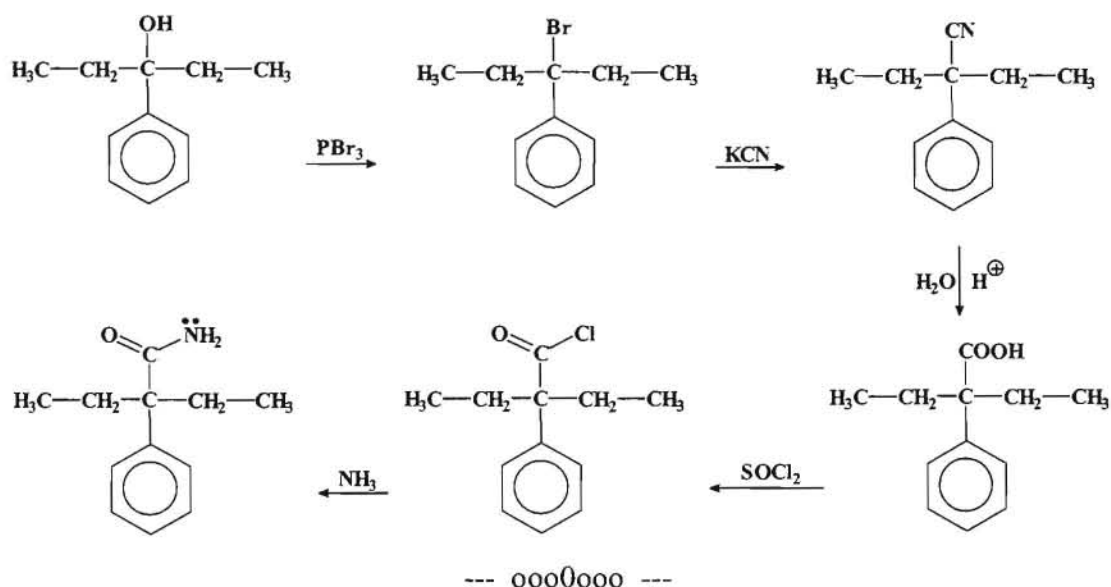
Para introducir una cadena de tres átomos de carbono en el anillo aromático procedemos a transformar el reactivo de Grignard en un cloruro de ácido.



Una vez que hemos introducido el grupo carbonilo en el anillo aromático procedemos a introducir el grupo etilo, para lo cual hacemos uso de un reactivo de Grignard.



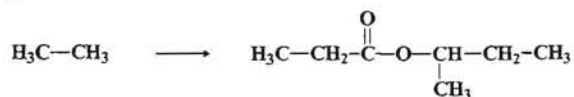
Finalmente procedemos a transformar el grupo OH en un grupo halógeno para posteriormente y mediante reacción con KCN introducir el grupo ciano, a partir del cual por hidrólisis obtenemos un ácido carboxílico que se transformará en la correspondiente amida.



17.- A partir del *etano* como único producto orgánico plantear una síntesis adecuada para la obtención del *propanoato de 1-metil-propilo (propanoato de sec-butilo)*.

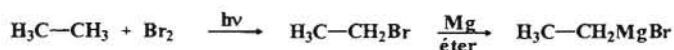
Resolución:

La síntesis que pretendemos llevar a cabo sería:

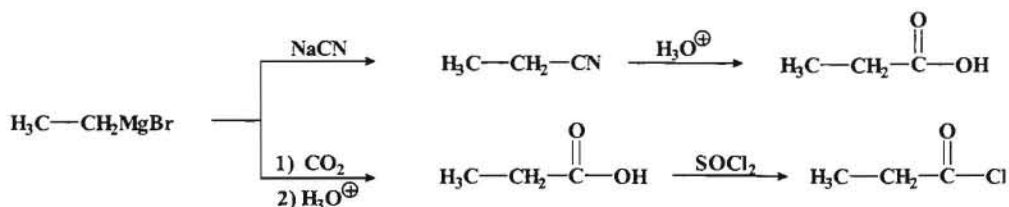


Para llevar a cabo esta síntesis de un éster tenemos que obtener un ácido o mejor un cloruro de ácido de tres átomos de carbono y un alcohol de cuatro átomos de carbono con el grupo OH sobre un carbono secundario.

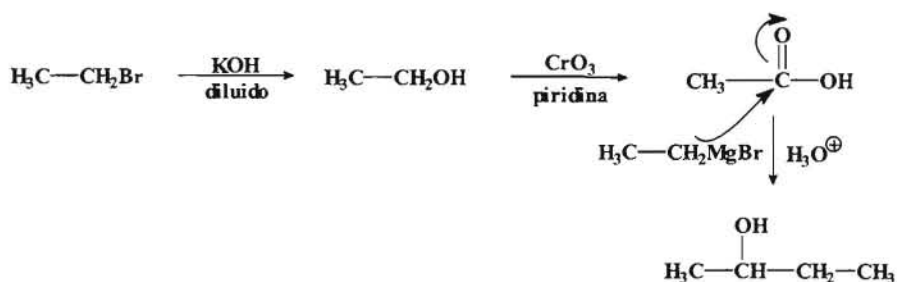
Para ello procedemos a transformar el alcano (etano) en un compuesto más reactivo, es decir, en un haluro de alquilo y seguidamente en un reactivo de Grignard.



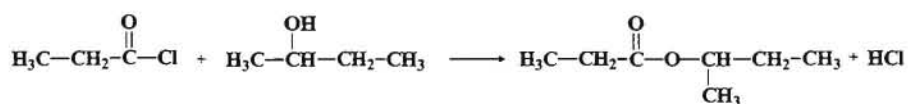
Para obtener un ácido de tres átomos de carbono podemos hacer reaccionar el reactivo de Grignard con un cianuro alcalino (NaCN) o bien con CO₂ seguido de una hidrólisis ácida.



Una vez que hemos obtenido el derivado de ácido (cloruro de propanoilo) procedemos a sintetizar el alcohol.



Una vez obtenido el alcohol y el cloruro de ácido se procede a la síntesis del éster.



--- ooo0ooo ---

Capítulo 5.- Problemas de Espectroscopia.

1.- Se tiene un producto líquido con un olor a pescado característico, cuyo análisis elemental nos indica que contiene: **C: 68,93 %**; **H: 15,04 %** y **N: 16,08 %**. Por otro lado los datos espectrales nos indican que en su espectro infrarrojo se observa una banda relativamente ancha con dos picos centrada a 3300 cm^{-1} y que su espectro de $^1\text{H-RMN}$ presenta tres singuletes a $\delta\ 0,8\text{ ppm}$ (9H), $\delta\ 1,1\text{ ppm}$ (2H) y $\delta\ 2,3\text{ ppm}$ (2H). Con todos datos y sabiendo que su peso molecular es 87 proponer una estructura para el producto.

Resolución:

Con los datos de la composición centesimal y el peso molecular procedemos al cálculo de la fórmula molecular:

$$\begin{array}{ll} \text{C} : \frac{68,93}{12} = 5,744 & \frac{5,744}{1,149} = 4,99 = 5 \\ \text{H} : \frac{15,04}{1} = 15,04 & \frac{15,04}{1,149} = 13,1 = 13 \\ \text{N} : \frac{16,08}{14} = 1,149 & \frac{1,149}{1,149} = 1 \end{array}$$

Teniendo en cuenta que el peso molecular es 87, tendremos que la fórmula molecular del compuesto sería: $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$.

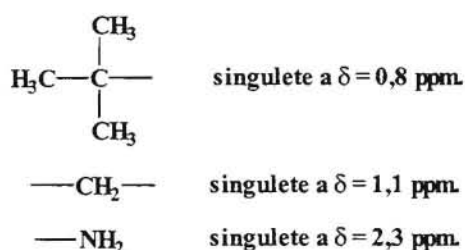
Si ahora analizamos los datos espectroscópicos tendríamos:

Espectro Infrarrojo (IR).

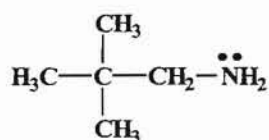
- Una banda ancha con dos picos en la zona de 3300 cm^{-1} del IR podría ser muy bien las señales de las dos bandas de los enlace N – H de una amina primaria (R – NH_2).

Espectro de $^1\text{H-RMN}$.

- Del $^1\text{H-RMN}$ se puede deducir que la señal a $\delta = 0,8\text{ ppm}$ para 9 protones podría corresponder a un radical *terc*-butilo. El singulete a $\delta = 1,1\text{ ppm}$, a su vez podría corresponder a un grupo metileno y el singulete a $\delta = 2,3\text{ ppm}$ podría ser el correspondiente al grupo amino (– NH_2).



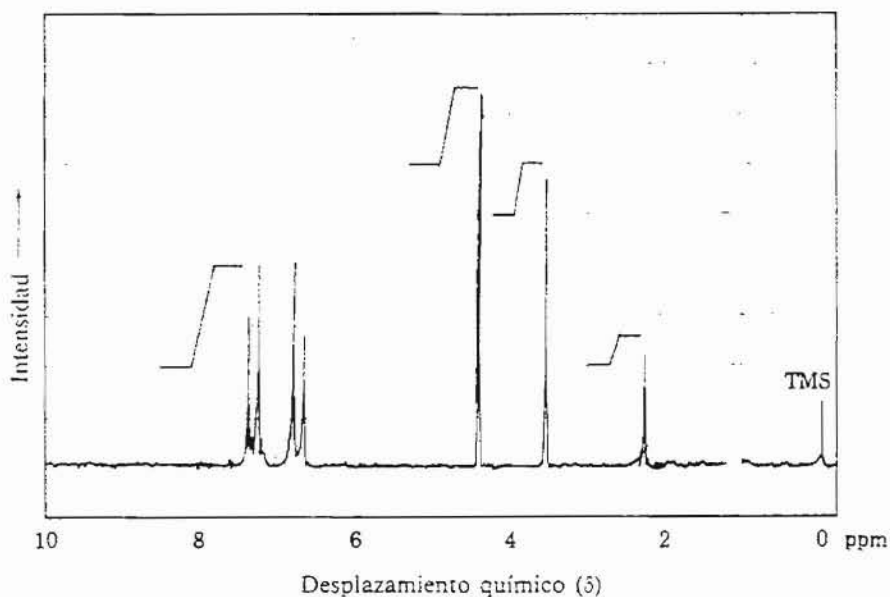
Por todo ello la estructura propuesta sería:



2,2-dimetil-propilamina

--- ooo0ooo ---

2.- Deducir la estructura del compuesto orgánico cuya composición centesimal es: **C: 69,57 %**; **H: 7,24 %** y **O: 23,19 %**, sabiendo que en su espectro infrarrojo se observan una serie de bandas características que se describen como, banda ancha a 3400 cm^{-1} y una serie de bandas a 3100 , 1600 y $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Su espectro de masas presenta un ion molecular a 138 y sus espectros de ^1H -RMN es el que se indica.



Resolución:

Procedemos al cálculo de la fórmula molecular:

$$\begin{array}{l} \text{C} : \frac{69,57}{12} = 5,80 \qquad \frac{5,80}{1,45} = 4 \\ \text{H} : \frac{7,24}{1} = 7,24 \qquad \frac{7,24}{1,45} = 5 \\ \text{O} : \frac{23,19}{16} = 1,45 \qquad \frac{1,45}{1,45} = 1 \end{array}$$

La fórmula empírica sería entonces: C_4H_5O , pero el espectro de masas no indica que el peso molecular es 138, por lo que la fórmula molecular será: $C_8H_{10}O_2$. Para obtener información adicional hacemos un cálculo del número de insaturaciones:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times C + 2 - H}{2}$$

donde: C = n° de carbonos Si hay un halógeno = hidrógeno.
H = n° de hidrógenos Si hay un nitrógeno = 0,5 carbono.
Si hay oxígeno no se considera.

En nuestro caso tendríamos que:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 8 + 2 - 10}{2} = 4$$

La presencia de cuatro insaturaciones podría ser indicativo de un anillo aromático.

Los datos espectroscópicos dados son:

Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro IR se observan las siguientes bandas características:
3400 cm^{-1} banda ancha característica de alcohol (-OH).
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C-H sobre un doble enlace (C=C).
1600 cm^{-1} banda característica de doble enlace conjugado aromático.
1200-1000 cm^{-1} banda asociada al enlace C-O.

Espectro Ultravioleta (UV).

- En el espectro ultravioleta lo más característico es la banda bencenoide centrada alrededor de 250 nm donde suele haber de 3 a 6 picos (*estructura fina*) típica del anillo aromático.

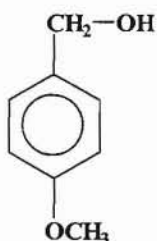
Espectro de ^1H -RMN.

- En el espectro de resonancia magnética de protones se pueden observar cuatro señales:
Un singulete con una integral de 1 protón a $\delta = 2,00$ ppm que podría ser el protón del grupo -OH.
Un singulete con una integral de 3 protones a $\delta = 3,80$ ppm que puede corresponder a un grupo metilo (-CH₃) que por el desplazamiento químico que presenta debe estar unido a un oxígeno, es decir, se puede tratar de un grupo etoxi (-OCH₃).

Un singulete con una integral de 2 protones a $\delta = 4,30$ ppm que podría corresponder a un grupo metileno (- CH₂ -) que por el desplazamiento químico observado esta bastante desprotegido.

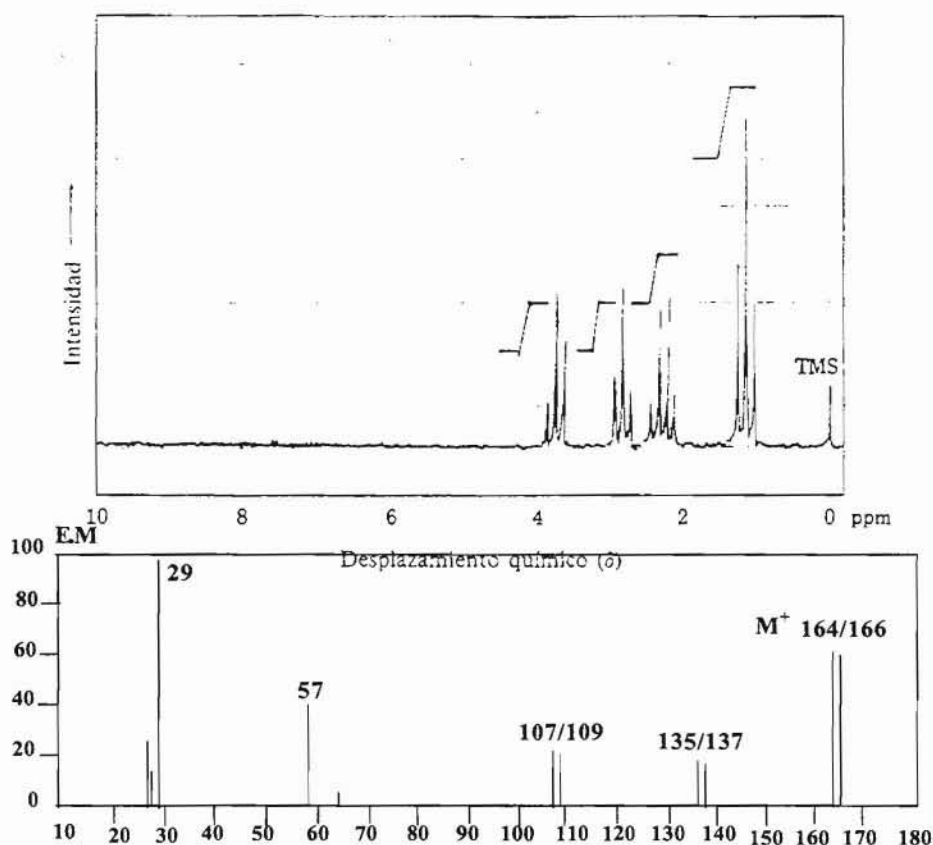
Finalmente un doble doblete centrado a $\delta = 7,00$ ppm con una integral de 4 protones que es característica de un anillo aromático *para* disustituido.

En consecuencia la estructura propuesta sería:



--- ooo0ooo ---

3.- Deducir la estructura del compuesto orgánico al que corresponden los datos espectroscópicos que se indican, sabiendo que su composición centesimal es: **C: 36,36 %**; **H: 5,45 %**; **O: 9,71 %** y **Br: 48,48 %** y que el espectro infrarrojo presenta una banda característica a 1715 cm^{-1} .



Resolución:

Procedemos a realizar el cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l} \text{C : } \frac{36,36}{12} = 3,03 \quad \frac{3,03}{0,607} = 5 \\ \text{H : } \frac{5,45}{1} = 5,45 \quad \frac{5,45}{0,607} = 9 \\ \text{O : } \frac{9,71}{16} = 0,607 \quad \frac{0,607}{0,607} = 1 \\ \text{Br : } \frac{48,48}{79,9} = 0,607 \quad \frac{0,607}{0,607} = 1 \end{array}$$

Si observamos el espectro de masas se puede comprobar que el ion molecular está a 164-166, por lo que la fórmula molecular será: $\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$.

Calculamos el número de insaturaciones:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 5 + 2 - (9+1)}{2} = 1$$

Una insaturación puede corresponder a un doble enlace, a un ciclo o también al doble enlace $\text{C} = \text{O}$ de un grupo carbonilo.

Espectro Infrarrojo (IR).

- La presencia de una banda característica a 1715 cm^{-1} suele ser indicativa de la presencia de un grupo carbonilo. Al no observarse ninguna otra señal, se puede deducir que se trata de una cetona.

Espectro de ^1H -RMN.

- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan cuatro señales:

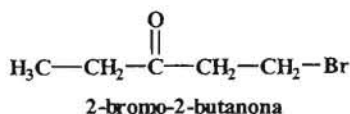
Un triplete con una integral de 3 protones a $\delta = 1,10 \text{ ppm}$ que correspondería a un grupo metilo ($-\text{CH}_3$).

Un cuartete con una integral de 2 protones centrada a $\delta = 2,50 \text{ ppm}$ que puede corresponder a un grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) formando parte de un grupo etilo y por el desplazamiento químico debe estar sobre un grupo carbonilo.

Dos tripletes con una integral de 2 protones cada uno a $\delta = 2,80$ y $\delta = 3,70 \text{ ppm}$ que pueden corresponder a dos grupos metileno. El desplazamiento

química que presentan ambas señales indica la presencia de un grupo que ocasiona una desprotección y que según el espectro de masas se debe a la presencia del átomo de bromo.

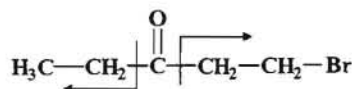
En consecuencia la estructura propuesta es:



Vamos a comprobar esta estructura con los fragmentos más característicos observados en el espectro de masas.

Espectro de Masas (EM).

- $[\text{M}^+]$ (ion molecular) = 164/166 (serían los correspondientes a los dos isótopos de bromo presentes ^{79}Br y ^{81}Br).



Fragmento a $m/z = 135/137$ que corresponde a $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}^{\oplus}$

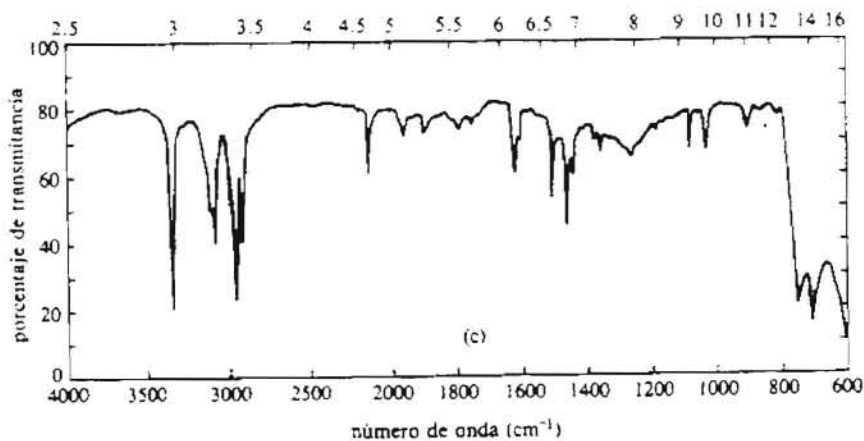
Fragmento a $m/z = 107/109$ que corresponde a $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}^{\oplus}$

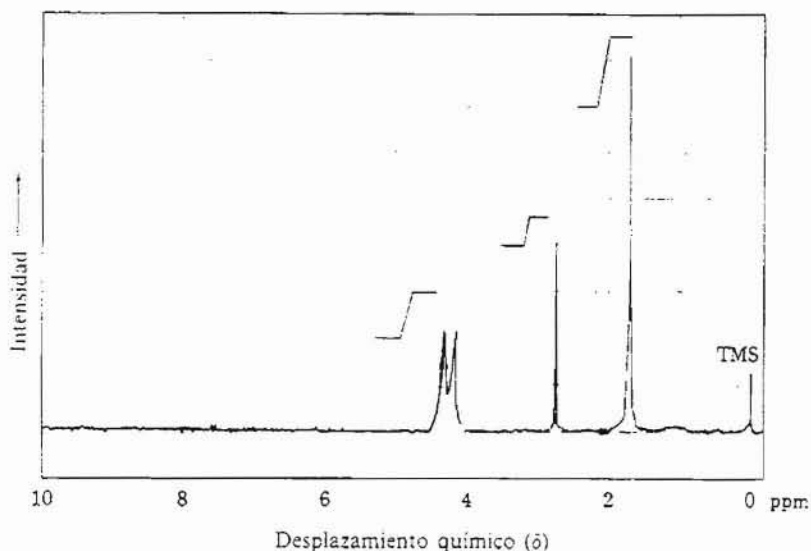
Fragmento a $m/z = 57$ que corresponde a $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3^{\oplus}$

Fragmento a $m/z = 29$ que corresponde a $\text{CH}_2-\text{CH}_3^{\oplus}$

--- ooo0ooo ---

4.- Determinar la estructura de un hidrocarburo a partir de los datos espectroscópicos que se indican, sabiendo además que su composición centesimal es: **C: 90,91 %** e **H: 9,09 %**: Por otro lado se sabe que 2 gramos de dicho compuesto ocupan en condiciones normales un volumen de 678 ml.





Resolución:

Procedemos a realizar el cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{aligned}
 \text{C} : \frac{90,91}{12} &= 7,58 & \frac{7,58}{7,58} &= 1 \\
 \text{H} : \frac{9,09}{1} &= 9,09 & \frac{9,09}{7,58} &= 1,2
 \end{aligned}$$

Luego la fórmula empírica es: $\text{C}_1\text{H}_{1,2}$.

Como sabemos que 2 gramos de dicho compuesto ocupan un volumen de 678 ml en condiciones normales (1 atm y $0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$) tendremos que su peso molecular será:

$$\begin{aligned}
 \text{P.V} &= n.R.T \quad \longrightarrow \quad \text{P.V} = \frac{\text{gr}}{\text{PM}} R.T \\
 1 \cdot 0,678 &= \frac{2}{\text{PM}} 0,082 \cdot 273; \text{ de donde } \text{PM} = 66.
 \end{aligned}$$

Si tenemos en cuenta que el peso molecular es 66, entonces la fórmula molecular debe ser: C_5H_6 .

El número de insaturación a su vez será:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 5 + 2 - 6}{2} = 3$$

Tres insaturaciones pueden corresponder a un triple enlace y un doble enlace ó bien a un triple enlaces y un ciclo entre otras posibles opciones. Para concretar más estudiemos los datos espectroscópicos.

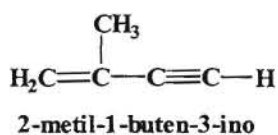
Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
3375 cm^{-1} banda aguda que podría corresponder a $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C – H sobre **doble** enlace ($-\text{C}=\text{C}-$).
2215 cm^{-1} banda aguda que confirmaría la presencia del H acetilénico.
1620 cm^{-1} banda característica que con la banda a 3.100 nos confirmaría la presencia de un doble enlace conjugado.

Espectro ^1H -RMN.

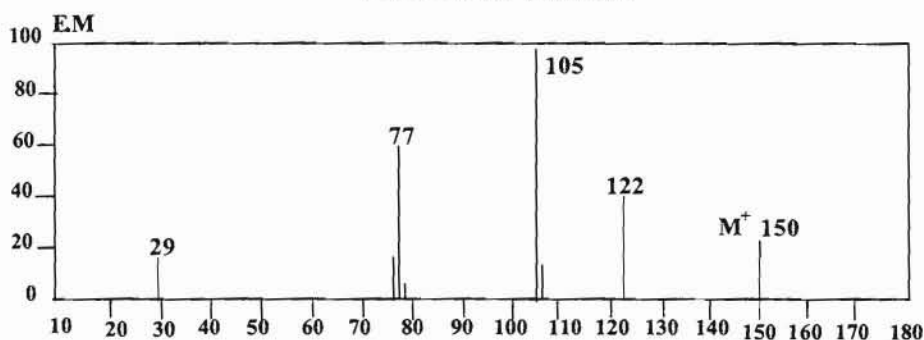
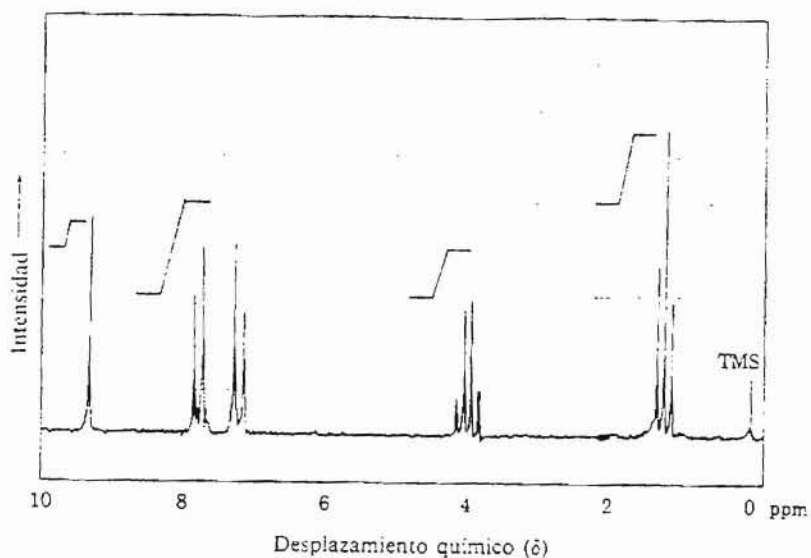
- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan tres señales:
Un singulete con una integral de 3 protones a $\delta = 1,70$ ppm que podría ser un metilo sobre un doble enlace.
Un singulete con una integral de 1 protón a $\delta = 2,70$ ppm que puede corresponder al protón acetilénico.
Y finalmente un doblete ancho con una integral de 2 protones centrado a $\delta = 4,30$ ppm, el cual de acuerdo con los datos del IR podría corresponder a dos protones vinílicos ($=\text{CH}_2$).

En consecuencia a partir de estos datos se puede proponer la siguiente estructura:



--- ooo0ooo ---

5.- Deducir razonadamente la estructura del compuesto orgánico al que corresponden los datos espectroscópicos que se indican a continuación, sabiendo que su composición centesimal es: **C: 72 %**; **H: 6,67 %** y **O: 21,33 %**, y que en el espectro infrarrojo se observan una serie de bandas características a 3100, 2900, 2780, 1710, 1600 y 1200-1000 cm^{-1} .



Resolución:

A partir de la composición centesimal calculamos la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l}
 \text{C} : \frac{72,00}{12} = 6,00 \qquad \frac{6,00}{1,33} = 4,5 \times 2 = 9 \\
 \text{H} : \frac{6,67}{1} = 6,67 \qquad \frac{6,67}{1,33} = 5,0 \times 2 = 10 \\
 \text{O} : \frac{21,33}{16} = 1,33 \qquad \frac{1,33}{1,33} = 1 \times 2 = 2
 \end{array}$$

Por lo tanto la fórmula empírica sería: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Si observamos el espectro de masas se puede comprobar que el peso molecular es 150, por lo que la fórmula molecular coincide con la empírica.

En número de insaturaciones que presenta sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5$$

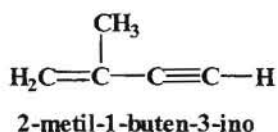
Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
3375 cm^{-1} banda aguda que podría corresponder a $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace $\text{C}-\text{H}$ sobre **doblo** enlace ($-\text{C}=\text{C}-$).
2215 cm^{-1} banda aguda que confirmaría la presencia del H acetilénico.
1620 cm^{-1} banda característica que con la banda a 3.100 nos confirmaría la presencia de un doble enlace conjugado.

Espectro ^1H -RMN.

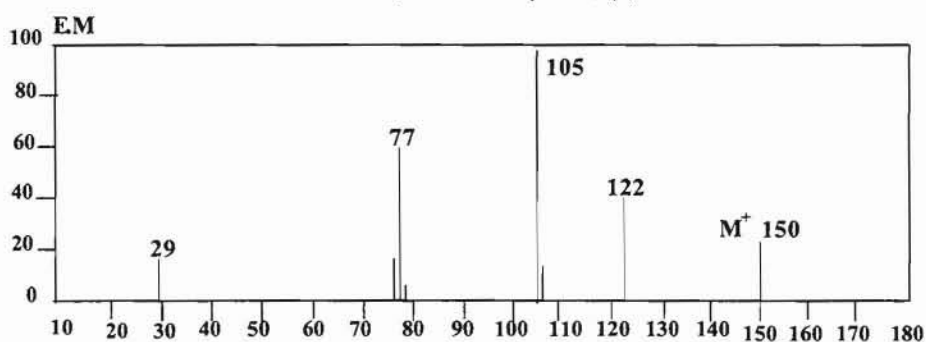
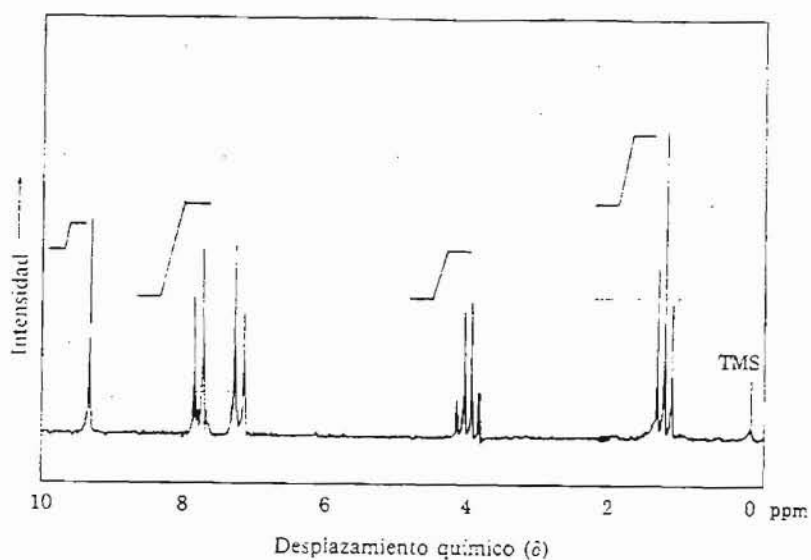
- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan tres señales:
Un singulete con una integral de 3 protones a $\delta = 1,70$ ppm que podría ser un metilo sobre un doble enlace.
Un singulete con una integral de 1 protón a $\delta = 2,70$ ppm que puede corresponder al protón acetilénico.
Y finalmente un doblete ancho con una integral de 2 protones centrado a $\delta = 4,30$ ppm, el cual de acuerdo con los datos del IR podría corresponder a dos protones vinílicos ($=\text{CH}_2$).

En consecuencia a partir de estos datos se puede proponer la siguiente estructura:



--- 0000000 ---

5.- Deducir razonadamente la estructura del compuesto orgánico al que corresponden los datos espectroscópicos que se indican a continuación, sabiendo que su composición centesimal es: **C: 72 %**; **H: 6,67 %** y **O: 21,33 %**, y que en el espectro infrarrojo se observan una serie de bandas características a 3100, 2900, 2780, 1710, 1600 y 1200-1000 cm^{-1} .



Resolución:

A partir de la composición centesimal calculamos la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l}
 \text{C} : \frac{72,00}{12} = 6,00 \quad \frac{6,00}{1,33} = 4,5 \times 2 = 9 \\
 \text{H} : \frac{6,67}{1} = 6,67 \quad \frac{6,67}{1,33} = 5,0 \times 2 = 10 \\
 \text{O} : \frac{21,33}{16} = 1,33 \quad \frac{1,33}{1,33} = 1 \times 2 = 2
 \end{array}$$

Por lo tanto la fórmula empírica será: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Si observamos el espectro de masas se puede comprobar que el peso molecular es 150, por lo que la fórmula molecular coincide con la empírica.

En número de insaturaciones que presenta sería:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5$$

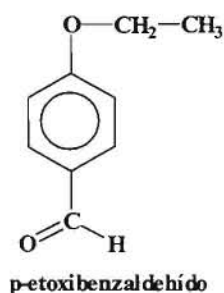
Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro se observan las siguientes bandas características:
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C – H sobre doble enlace (- C = C -).
2900-2.780 cm^{-1} bandas características del enlace C – H sobre el grupo carbonilo C = O, correspondientes a la función aldehído.
1720 cm^{-1} en esta zona se observa la bandas característica del grupo carbonilo.
1600 cm^{-1} banda característica de doble enlace conjugado aromático.
1200-1000 bandas características del enlace C – O.

Espectro $^1\text{H-RMN}$.

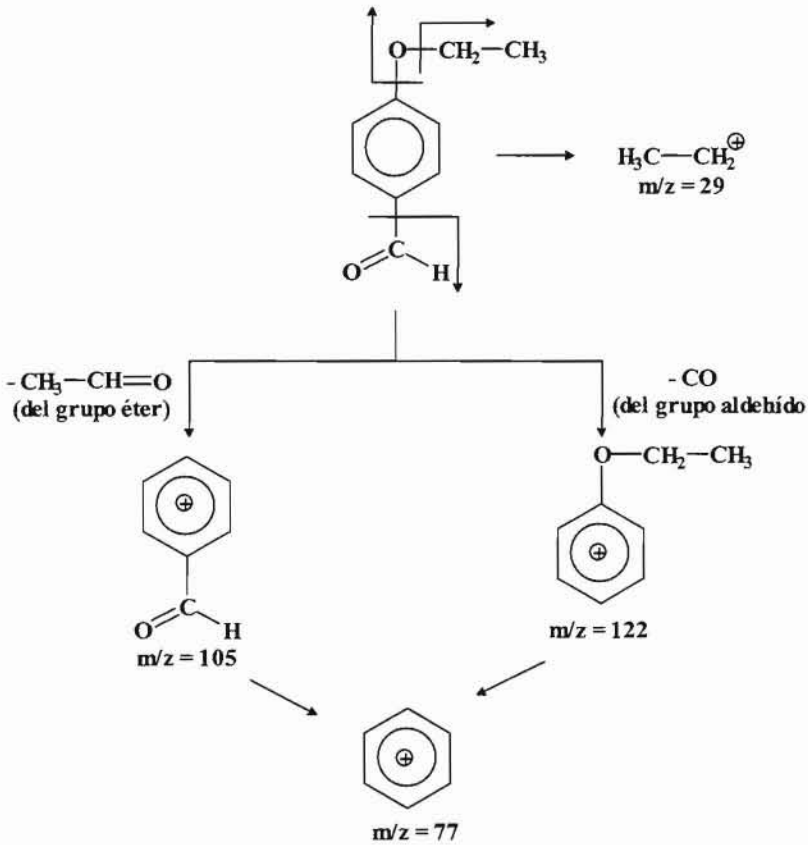
- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan cuatro señales:
Un triplete con una integral de 3 protones a $\delta = 1,3$ ppm que podría ser un grupo metilo (- CH₃).
Un cuartete con una integral de 2 protones a $\delta = 4,0$ ppm que puede corresponder a un grupo metilo (- CH₂ -) que por el desplazamiento químico que presenta debe estar unido a un oxígeno, y a otro elemento que lo desprotege como puede ser un anillo aromático. Esta señal junto con el triplete anterior podría corresponder a un grupo etilo.
Un doble doblete centrado a $\delta = 7,5$ ppm con un integral de 4 protones que es característico de un anillo aromático *para* disustituido.
Finalmente se observa un singulete a $\delta = 9,3$ ppm característico del protón del grupo aldehído.

En consecuencia la estructura propuesta es:



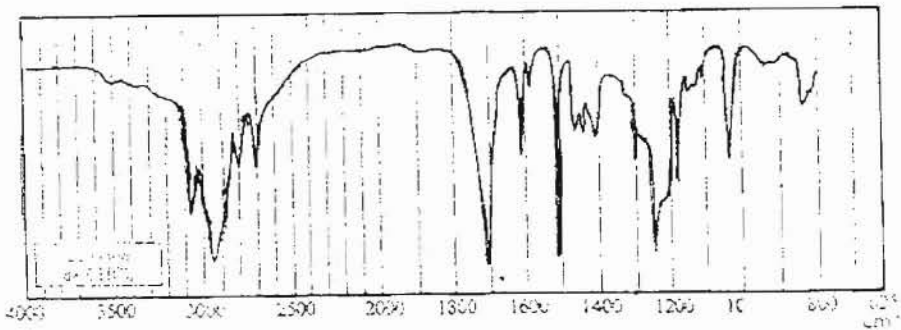
Espectro de Masas (EM).

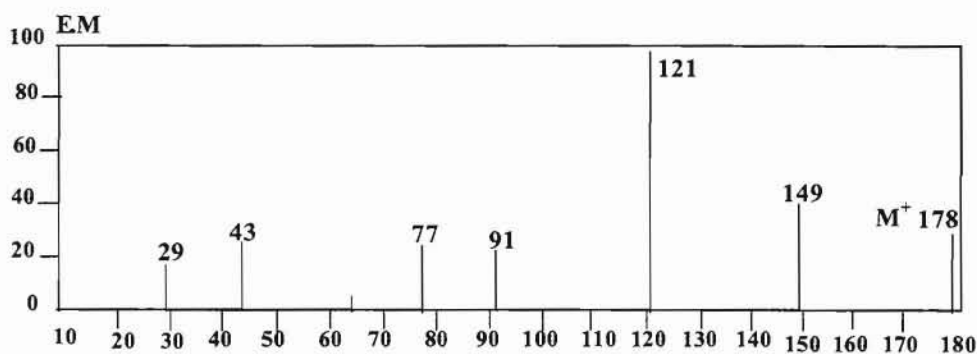
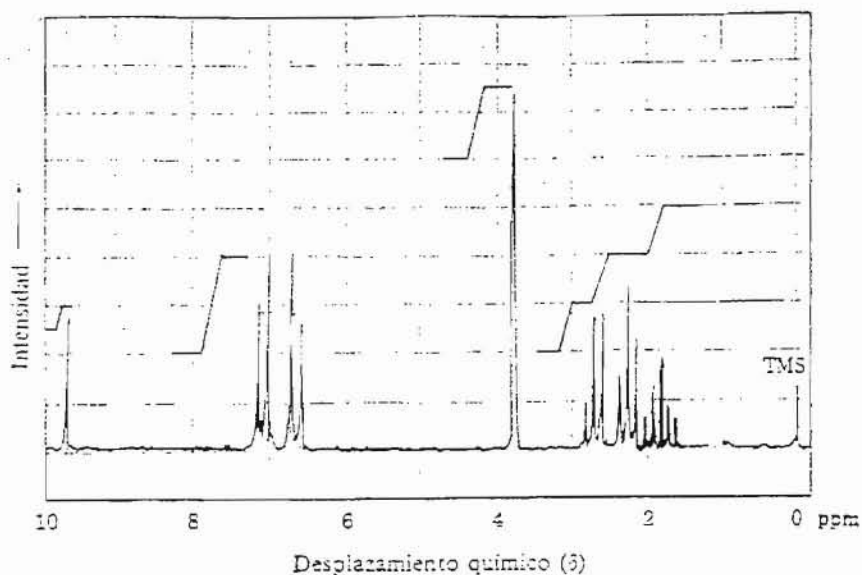
El esquema de fragmentación del espectro de masas sería:



--- ooo0ooo ---

6.- A partir de los datos espectroscópicos que se indican y teniendo en cuenta que la composición centesimal del compuesto orgánico es: **C: 74,16 %**; **H: 7,86 %** y **O: 17,98 %**, deducir la estructura de dicho compuesto.





Resolución:

Procedemos al cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{aligned}
 \text{C} : \frac{74,16}{12} &= 6,18 & \frac{6,18}{1,12} &= 5,5 \times 2 = 11 \\
 \text{H} : \frac{7,86}{1} &= 7,86 & \frac{7,86}{1,12} &= 7,0 \times 2 = 14 \\
 \text{O} : \frac{17,98}{16} &= 1,12 & \frac{1,12}{1,12} &= 1 \times 2 = 2
 \end{aligned}$$

Luego la fórmula empírica es: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Si observamos el espectro de masas se puede comprobar que el peso molecular es 178, por lo que la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica.

El número de insaturaciones será:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 11 + 2 - 14}{2} = 5$$

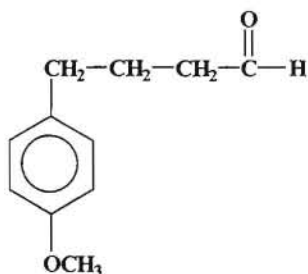
Espectro infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
 - 3100 cm^{-1} banda característica de la tensión de enlace C – H sobre doble enlace (- C = C -).
 - 2800-2700 cm^{-1} dos bandas características del enlace C – H del unido al grupo carbonilo, típico de los aldehídos.
 - 1705 cm^{-1} banda característica del grupo carbonilo.
 - 1600 cm^{-1} banda característica del doble enlace conjugado aromático.
 - 1200-1000 bandas características del enlace C – O.

Espectro $^1\text{H-RMN}$.

- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan cuatro señales:
 - Un quintuplete centrado a $\delta = 1,9$ ppm con una integral de 2 protones que correspondería a un grupo (- CH₂ -) que “ve” a cuatro protones.
 - Dos triplete a $\delta = 2,3$ ppm y $\delta 2,6$ ppm respectivamente con una integral de dos protones cada uno, que podrían corresponder a dos grupos (- CH₂ -). Estas dos señales “observan” al quintuplete, lo cual nos indica que este grupo deberá estar entre los dos indicados (lo que dan triplete), lo cuales a su vez estarán desprotegidos de diferente forma. Es decir, estas tres señales deberían corresponder al agrupamiento: - CH₂ – CH₂ – CH₂ – .
 - Un singulete a $\delta = 3,8$ ppm que es característico de un grupo metoxi (- OCH₃) sobre un anillo aromático. Los dos dobles dobletes centrados a $\delta = 7,3$ ppm son los típicos de los 4 protones aromáticos de un anillo *para* disustituido.
 - Finalmente el singulete correspondiente a un protón a $\delta = 9,5$ ppm es el que corresponde al protón del grupo aldehído.

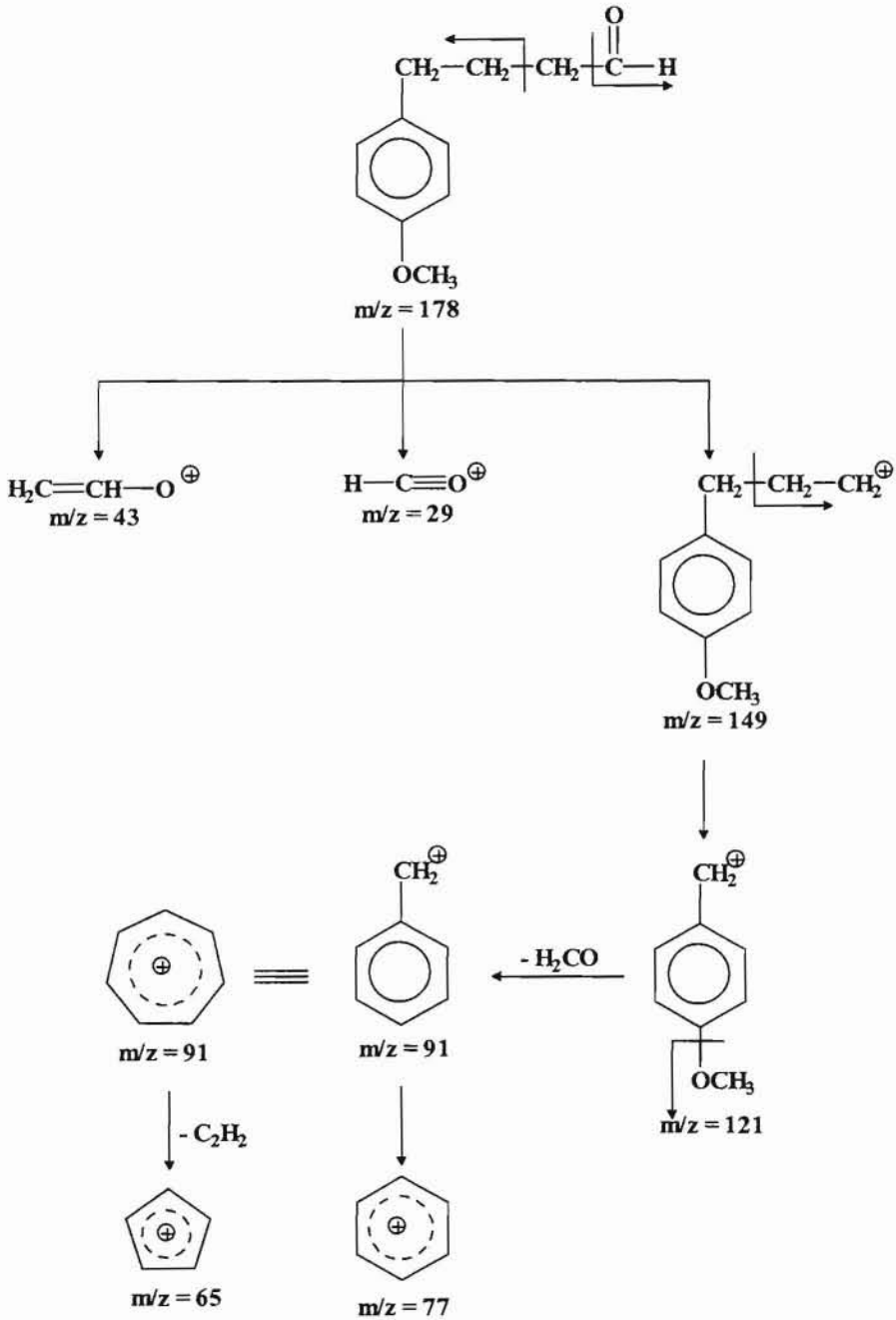
La estructura que se propone es:



4-(p-etoxifenil) butanal

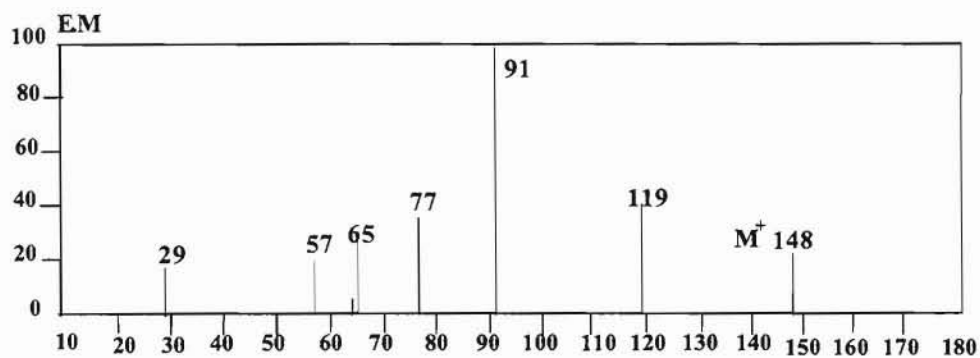
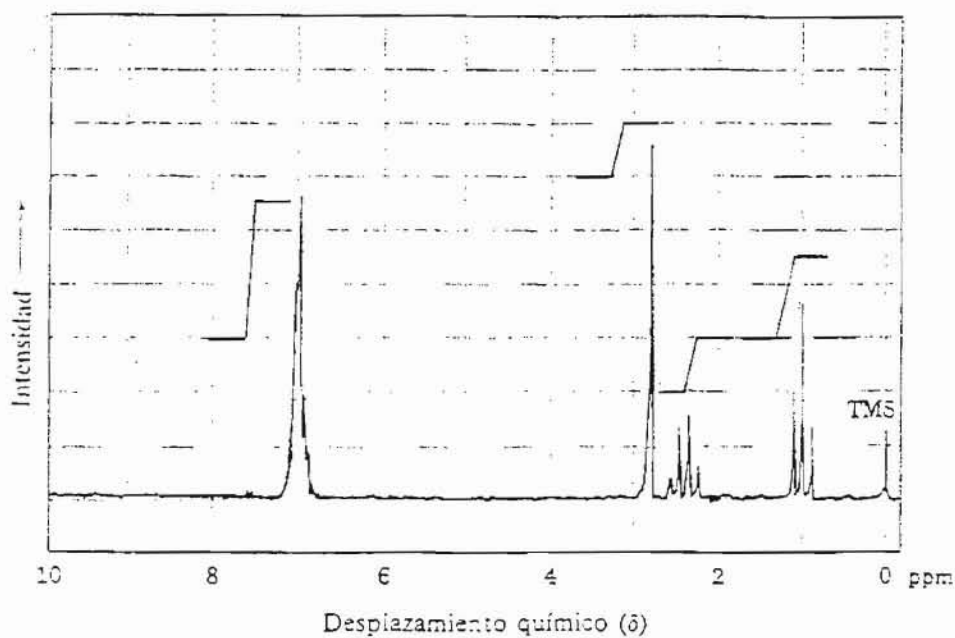
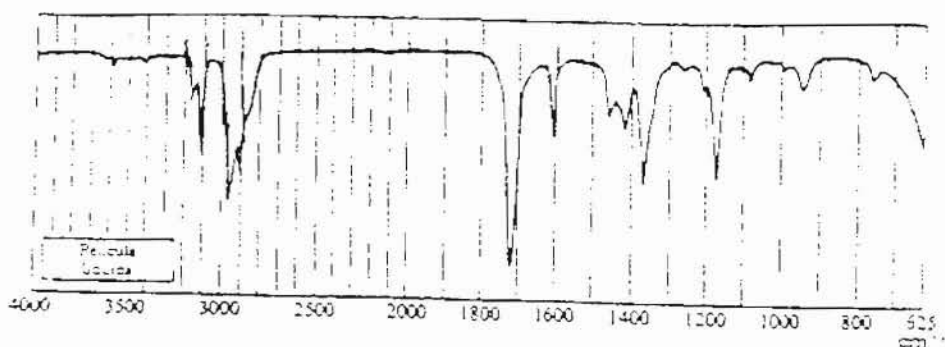
Espectro de Masas (EM).

El esquema de fragmentación del espectro de masas sería:



--- ooo0ooo ---

7.- Deducir de forma razonada la estructura del compuesto orgánico al que corresponden los datos espectroscópicos que se indican y sabiendo que su composición centesimal es: **C: 81,08 %**; **H: 8,11 %** y **O: 10,81 %**.



Resolución:

Procedemos al cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l}
 \text{C : } \frac{81,08}{12} = 6,75 \qquad \frac{6,75}{0,67} = 10 \\
 \text{H : } \frac{8,11}{1} = 8,11 \qquad \frac{8,11}{0,67} = 12 \\
 \text{O : } \frac{10,81}{16} = 0,67 \qquad \frac{0,67}{0,67} = 1
 \end{array}$$

En consecuencia la fórmula empírica será: $C_{10}H_{12}O$. Si observamos el espectro de masas se puede comprobar que el peso molecular es 148, por lo que la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica.

El número de insaturaciones es:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 10 + 2 - 12}{2} = 5$$

Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C – H sobre doble enlace (- C = C -).
1715 cm^{-1} banda característica del grupo carbonilo.
1600 cm^{-1} banda característica del doble enlace conjugado aromático.

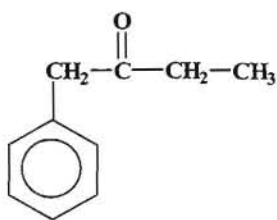
Espectro Ultravioleta (UV).

En el ultravioleta se observa la señal del anillo bencenoide y del grupo carbonilo.

Espectro ^1H -RMN.

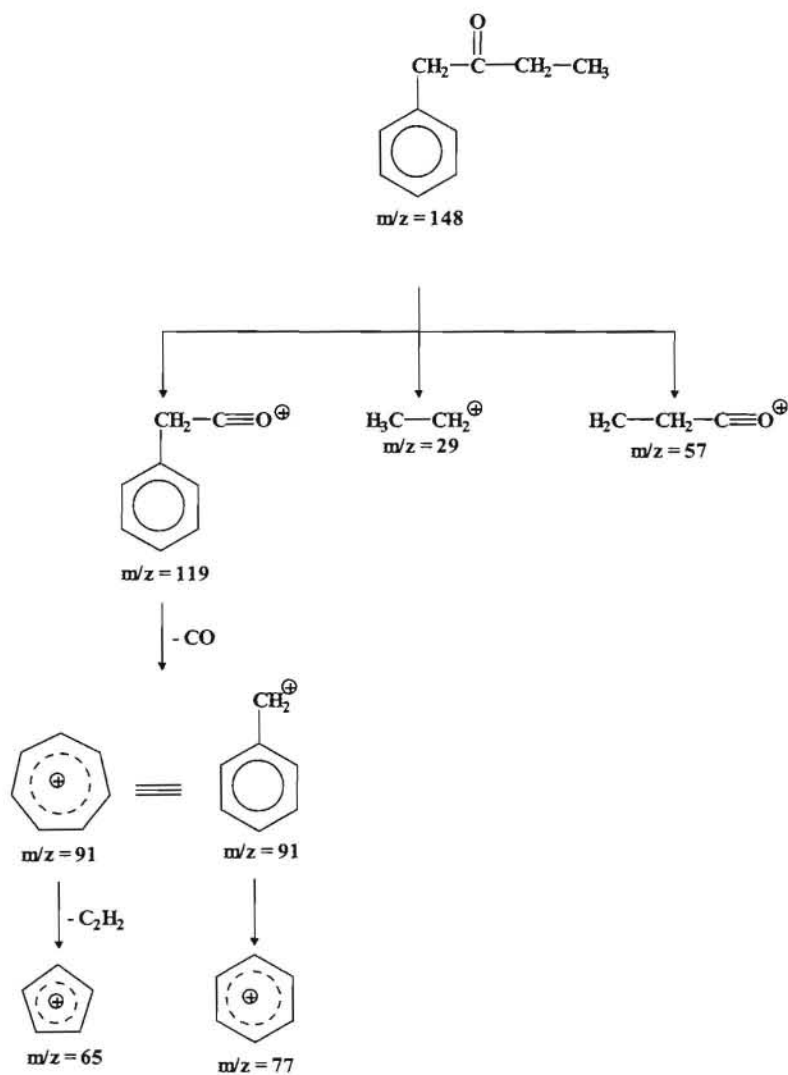
- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan las siguientes señales:
Un triplete centrado a $\delta = 1,00$ ppm y que integra a 3 protones, que correspondería a un grupo metilo (- CH_3).
Un cuartete con una integral de 2 protones, centrado a $\delta = 2,40$ ppm correspondiente a un grupo (- CH_2) que como “*observa*” al triplete anterior podemos concluir que estas dos señales corresponden a un grupo etilo. Por la posición en que aparece estará unida a un grupo carbonilo.
Un singulete ancho a $\delta = 3,70$ ppm con una integral de 2 protones que corresponderá a un grupo (- CH_2) que por estar a campo tan bajo nos indica que debe estar sobre el anillo aromático por un lado y por el otro unido a un carbonilo, ya que al estar como singulete nos indica que no tiene protones próximos.
Finalmente un singulete ancho a $\delta = 6,90$ ppm con una integral de 5 protones, lo cual es característica de un anillo aromático monosustituido.

En consecuencia con los datos señalados se propone como una posible estructura para el compuesto, la siguiente:



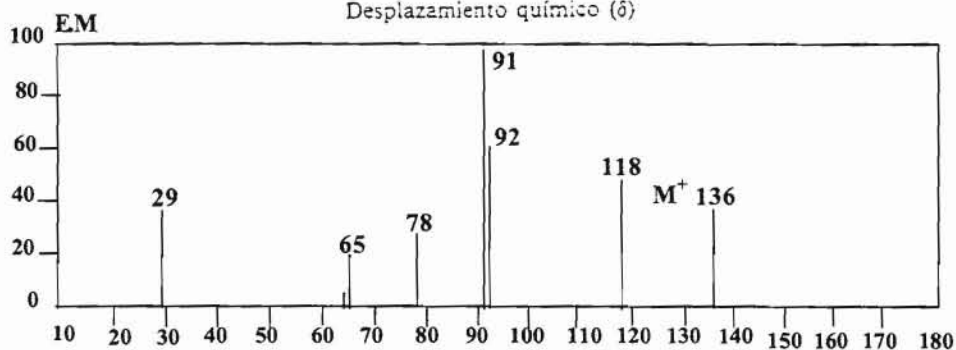
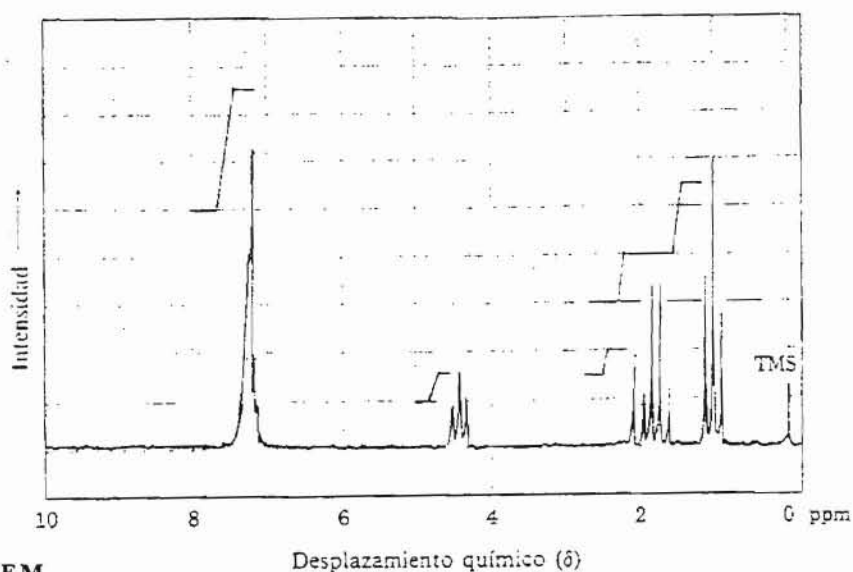
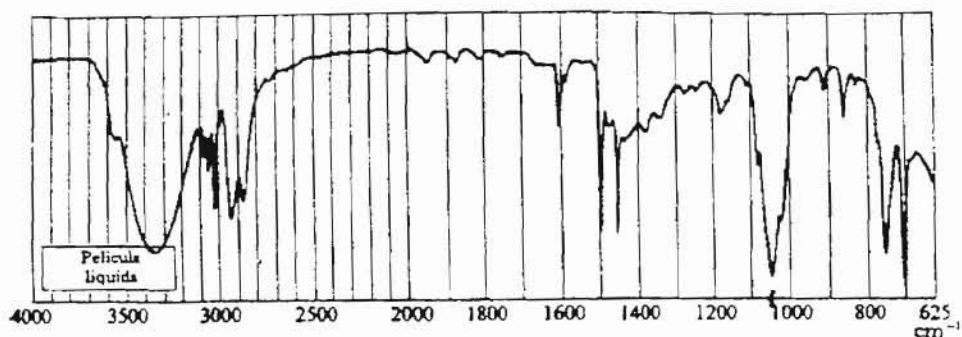
Espectro de Masas (EM).

El esquema de fragmentación del espectro de masas sería:



--- ooo0ooo ---

8.- A partir de los datos espectroscópicos que se indican deducir de forma razonada la estructura del compuesto orgánico al que corresponden, sabiendo que su composición centesimal es: C: 79,4 %; H: 8,8 % y O: 11,8 %.



Resolución:

Procedemos al cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l}
 \text{C} : \frac{79,4}{12} = 6,61 \quad \frac{6,61}{0,74} = 9 \\
 \text{H} : \frac{8,8}{1} = 8,80 \quad \frac{8,80}{0,74} = 12 \\
 \text{O} : \frac{11,8}{16} = 0,74 \quad \frac{0,74}{0,74} = 1
 \end{array}$$

La fórmula empírica será entonces: $C_9H_{12}O$. El espectro de masa nos indica que el peso molecular del compuesto es 136, por lo que la fórmula molecular es la indicada.

El número de insaturaciones será:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 9 + 2 - 12}{2} = 4$$

Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
3350 cm^{-1} banda ancha característica del grupo alcohol (- OH).
3100 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C – H sobre doble enlace (- C = C -).
1600 cm^{-1} banda característica del doble enlace conjugado aromático.
1200-1000 cm^{-1} banda característica del enlace C – O.

Espectro de 1H -RMN.

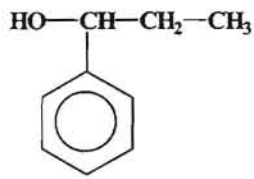
- En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones se observan cuatro señales:

Un triplete centrado a $\delta = 1,0$ ppm y con un integral correspondiente a 3 protones. Esta señal junto con el multiplete centrado a $\delta = 1,8$ ppm (2 protones) correspondería a un grupo etilo. Sobre este multiplete y a $\delta = 2,0$ ppm se observa un singulete que podría corresponder al protón del OH del alcohol.

A $\delta = 4,4$ ppm se observa un triplete con una integral correspondiente a un protón que “ve” a dos protones que podrían ser los del grupo, - CH_2 del grupo etilo. Si esto es así, la señal del metileno del grupo etilo debería aparecer como un quintuplete (ó multiplote) ya que estos protones verían a tres protones del metilo y a este protón. Podría ser entonces que ese pico estuviera tapado por la señal del protón del grupo OH del alcohol.

Finalmente se observa en la región de los protones aromáticos una señal a $\delta = 7,1$ ppm (5 protones) que correspondería a un anillo bencénico monosustituido.

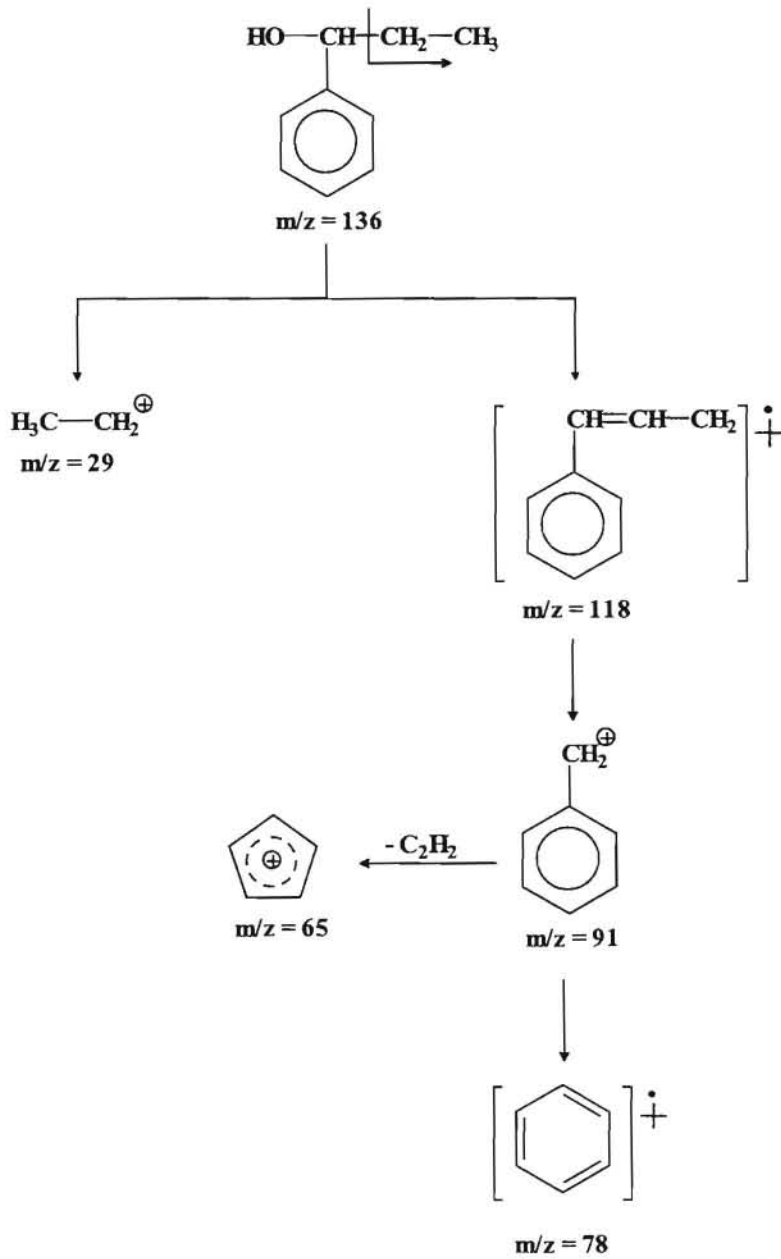
Por todo ello se propone como estructura, la siguiente:



1-fenil-1-propanol

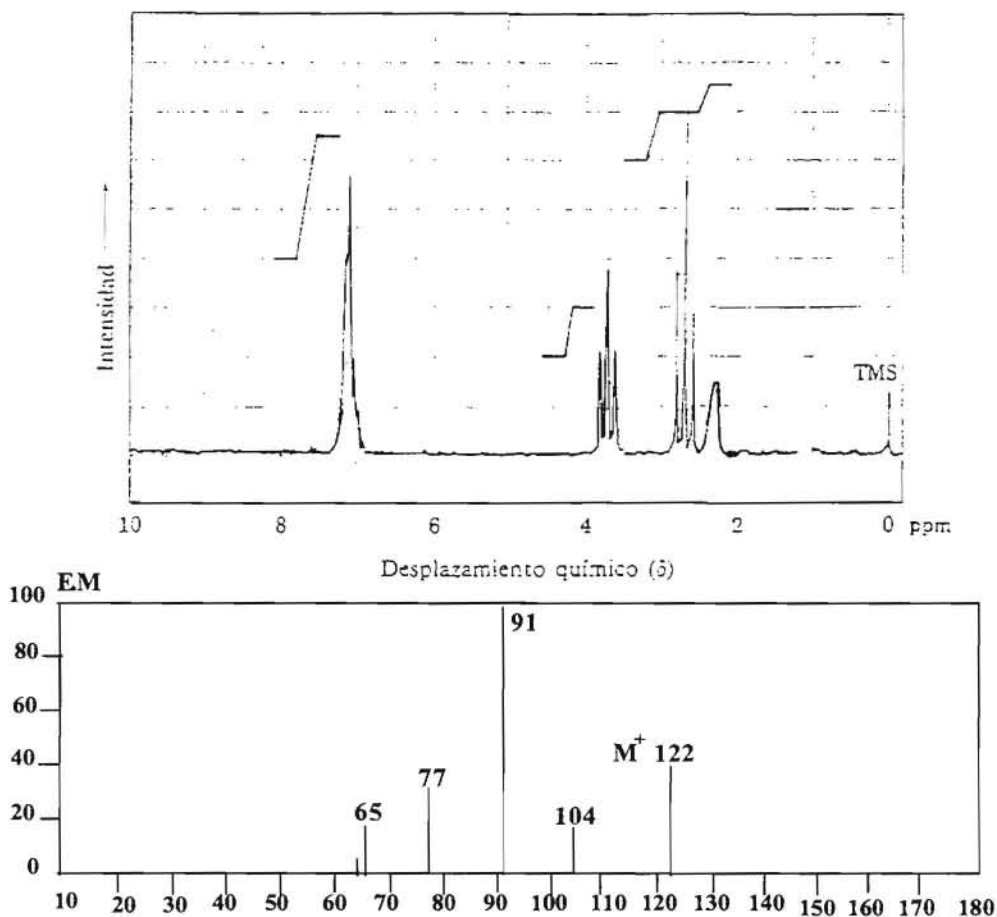
Espectro de Masa (EM).

El esquema de fragmentación del compuesto que se propone sería:



--- 0000000 ---

9.- Obtener la estructura del compuesto orgánico cuyos datos espectroscópicos se indican y cuya composición centesimal es: **C: 78,6 %**; **H: 8,3 %** y **O: 13,1 %**. En su espectro infrarrojo se observan una serie de bandas a 3350, 3050, 1600 y 1200-1000 cm^{-1} .



Resolución:

Realizamos el cálculo de la fórmula empírica:

$$\begin{array}{l} \text{C} : \frac{78,60}{12} = 6,55 \qquad \frac{6,55}{0,82} = 8 \\ \text{H} : \frac{8,30}{1} = 8,30 \qquad \frac{8,30}{0,82} = 10 \\ \text{O} : \frac{13,10}{16} = 0,82 \qquad \frac{0,82}{0,82} = 1 \end{array}$$

Luego la fórmula empírica sería: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, y teniendo en cuenta el dato del espectro de masas que nos indica que el peso molecular es 122, tendremos que la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica.

El número de insaturaciones será:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times 8 + 2 - 10}{2} = 4$$

Espectro Infrarrojo (IR).

- Las bandas que se observan en el espectro infrarrojo son:
3350 cm^{-1} banda ancha característica del grupo alcohol (- OH).
3050 cm^{-1} banda característica de la tensión del enlace C - H sobre doble enlace (- C = C -).
1600 cm^{-1} banda característica del doble enlace conjugado aromático.
1200-1000 cm^{-1} bandas características del enlace C - O.

Espectro $^1\text{H-RMN}$.

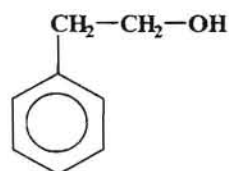
- En el espectro de resonancia magnética de protones se observan cuatro señales:

A $\delta = 2,4$ ppm se observa un singulete ancho correspondiente a un protón que en este caso sería el protón del grupo OH del alcohol. La siguiente señal es un triplete que integra a 2 protones y que esta centrado a $\delta = 2,75$ ppm y que por el lugar en que aparece a campo bajo debe ser un CH_2 sobre el anillo aromático.

El otro triplete también con una integral de 2 protones a $\delta = 3,7$ ppm deberá corresponder a un CH_2 que por el grado de desprotección que presenta deberá estar unido al oxígeno del grupo OH.

Finalmente una señal en forma de singulete ancho que integra a 5 protones situada a $\delta = 7,2$ ppm debe corresponder a los cinco protones de un benceno monosustituido.

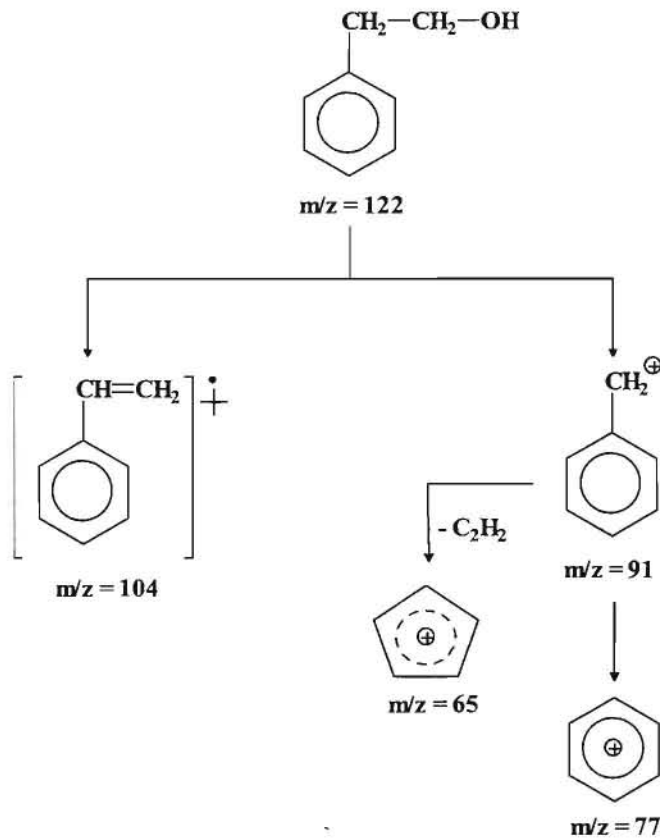
Por todo ello la estructura propuesta sería:



2-fenil-etanol

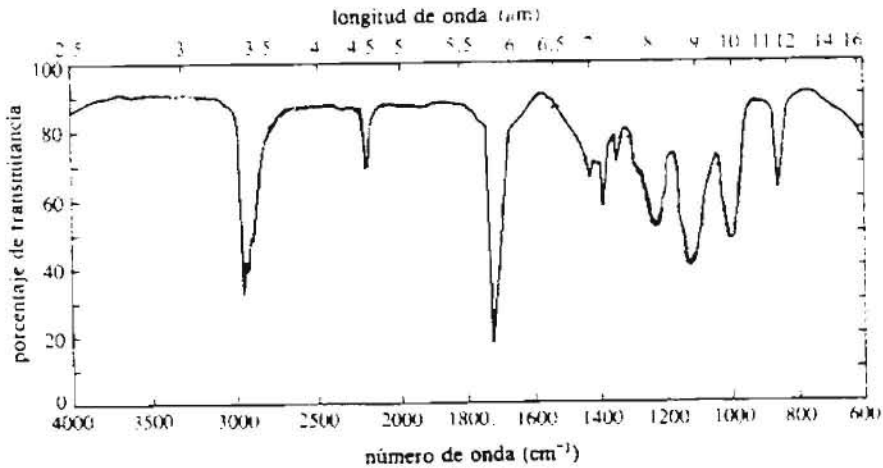
Espectro de Masas (EM).

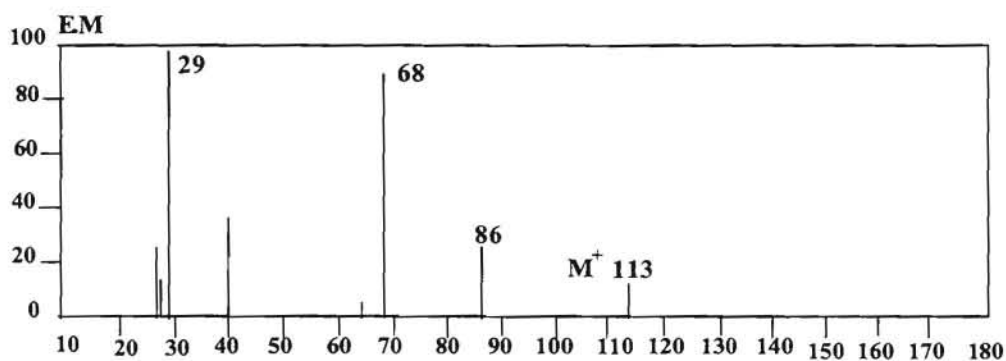
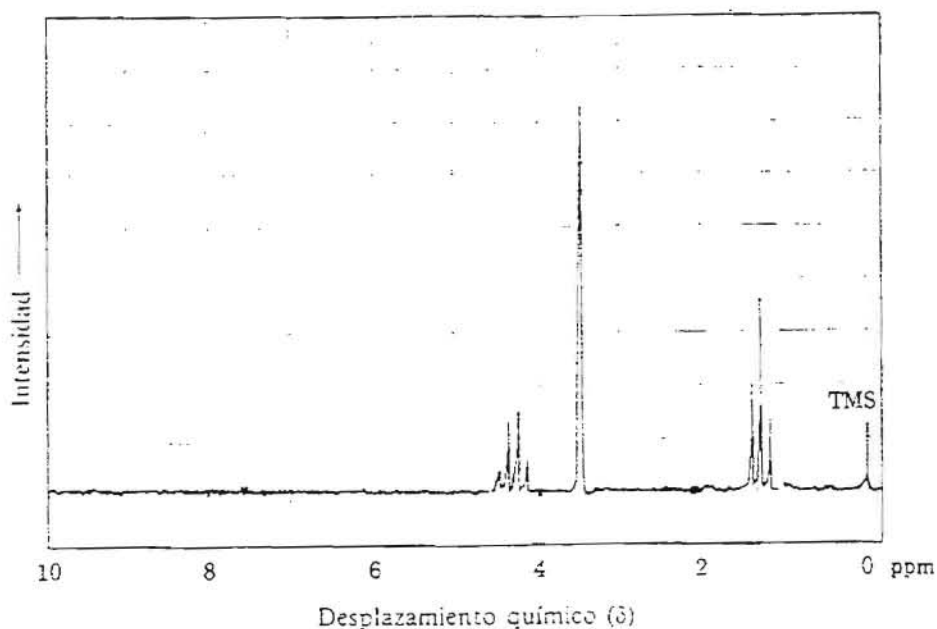
El esquema de fragmentación correspondiente a este compuesto sería:



--- 0000000 ---

10.- Deducir razonadamente la estructura del compuesto orgánico al que corresponde los datos espectroscópicos que se indican y sabiendo que su composición centesimal es: **C: 53,10 %; H: 6,20 %; O: 28,32 % y N: 12,38 %.**





Resolución:

Procedemos a realizar el cálculo de la fórmula empírica:

$$C : \frac{53,10}{12} = 4,425 \quad \frac{4,425}{0,88} = 5$$

$$H : \frac{6,20}{1} = 6,20 \quad \frac{6,20}{0,88} = 7$$

$$O : \frac{28,32}{16} = 1,77 \quad \frac{1,77}{0,88} = 2$$

$$N : \frac{12,38}{14} = 0,88 \quad \frac{0,88}{0,88} = 1$$

Luego la fórmula empírica es: $C_5H_7O_2N$. Si observamos el espectro de más se puede comprobar que el peso molecular es 113, por lo que la fórmula molecular coincide con la fórmula empírica.

El número de insaturaciones será:

$$\text{n}^\circ \text{ de insaturaciones} = \frac{2 \times (5+0,5) + 2 - 7}{2} = 3$$

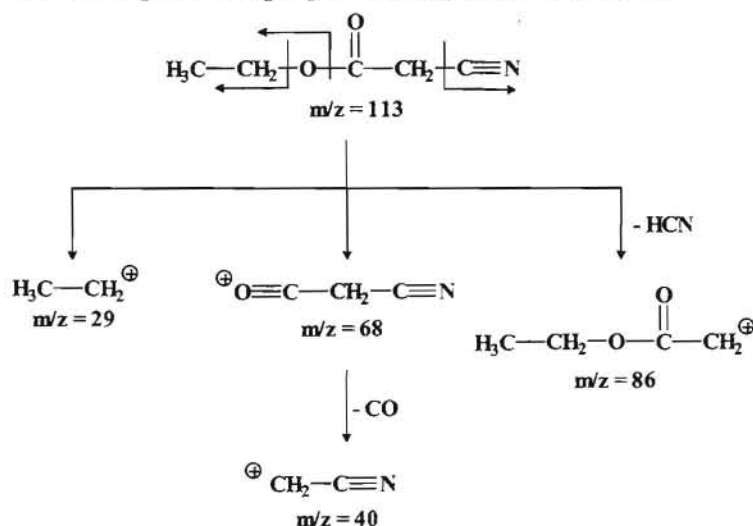
Espectro Infrarrojo (IR).

- En el espectro infrarrojo se observan las siguientes bandas características:
2.190 cm^{-1} banda característica de un triple enlace. Al no observarse ninguna señal alrededor de los 3300 cm^{-1} que podría indicar un enlace C – H sobre un triple enlace, podemos deducir que se trata de un triple enlace – C \equiv N.
1750 cm^{-1} banda característica del grupo carbonilo, que por la posición que presenta y al no observarse ninguna otra banda que sugiera otro grupo funcional, nos permite suponer que se trata de un grupo éster.

Espectro ^1H -RMN.

- En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones se observan tres señales:
Un triplete a $\delta = 1,35$ ppm, que integra a tres protones y que correspondería a un grupo metilo (- CH₃).
Un cuartete centrado a $\delta = 4,30$ ppm (2 protones) que correspondería a un grupos (- CH₂ -). Por su posición indica que esta bastante desprotegido, lo cual podría deberse al grupo éster con este grupo unido al oxígeno. Esta señal junto con la anterior nos indicaría que se trata de un grupo etilo.
Un singlete a $\delta = 3,37$ ppm que integra a 2 protones, que correspondería a un grupo (- CH₂ -) que asimismo esta también bastantes desprotegido. Al no presentar desdoblamiento nos indica que no “ve” a ningún protón.

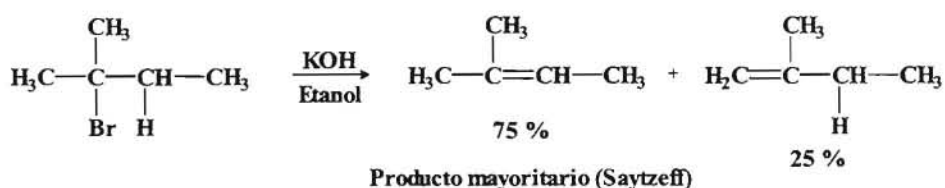
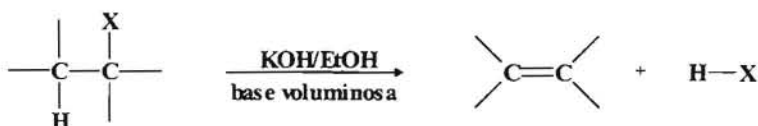
De acuerdo con estos datos podemos proponer la siguiente estructura:



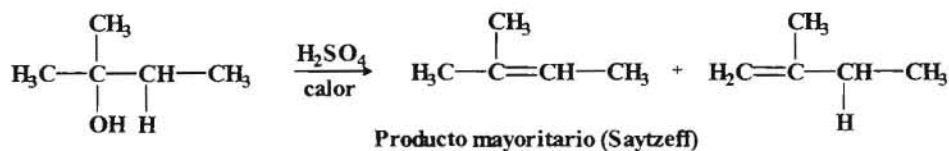
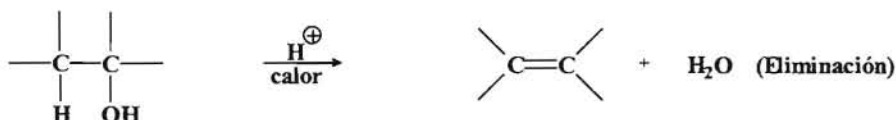
APÉNDICE A

REACCIONES DE SÍNTESIS DE LOS ALQUENOS

1.- Deshidrohalogenación de haluros de alquilo.

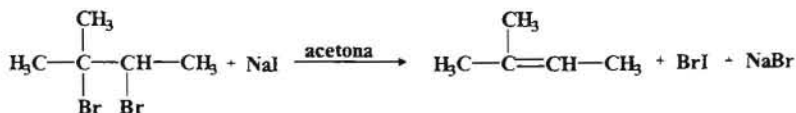
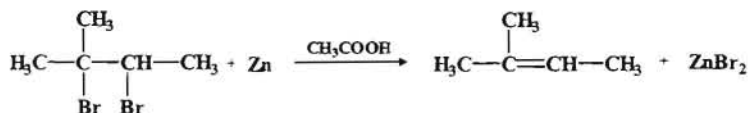
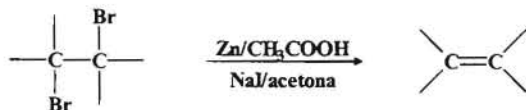


2.- Deshidratación de alcoholes.



Estas reacciones tienen lugar a través de un carbocatión como intermediario, por lo que hay que tener en cuenta la posibilidad de transposiciones de Warner-Meerwein.

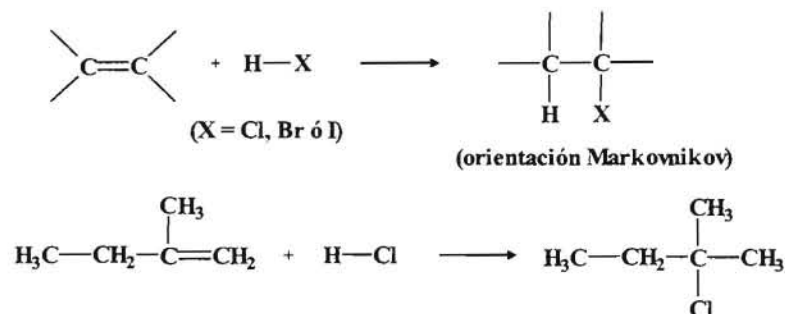
3.- Deshalogenación de dibromuros vecinales



RESUMEN DE LAS REACCIONES DE LOS ALQUENOS

1.- Adiciones electrofílicas.

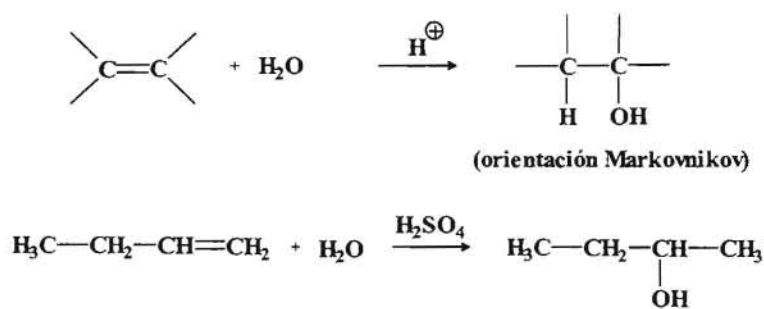
♦ Adición de haluros de hidrógeno.



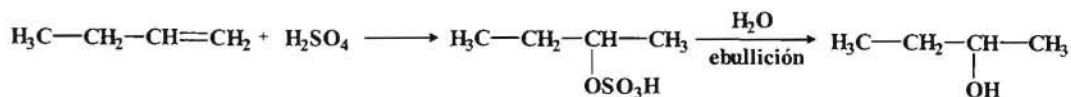
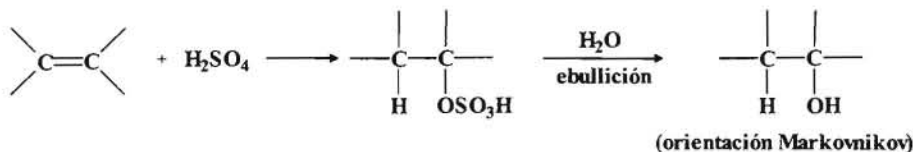
En el caso del HBr dependiendo de las condiciones de reacción se puede dar la Orientación anti-Markovnikov.



♦ Hidratación catalizada por ácido.

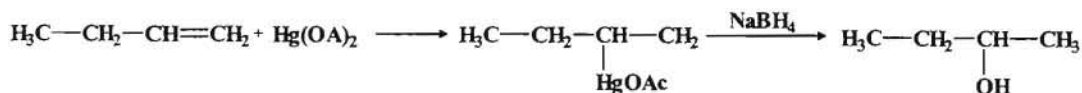
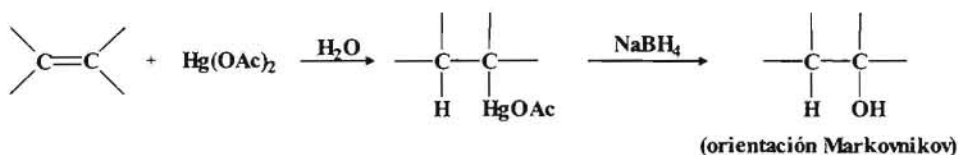


◆ *Adición de ácido sulfúrico.*

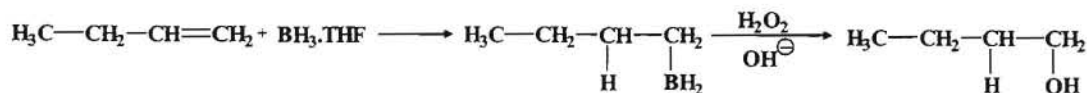
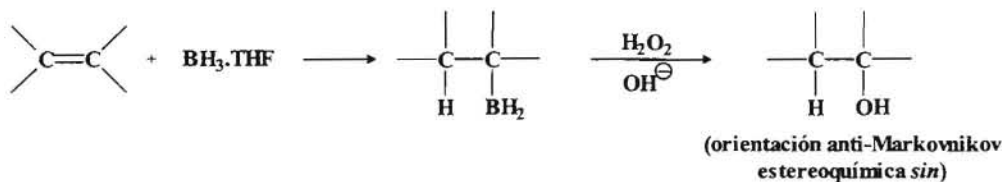


Hay que tener en cuenta que todas estas reacciones de adición tienen lugar a través de un carbocatión como intermediario de reacción, por lo cual se debe considerar la posibilidad que se produzca una **Transposición de Warner-Meerwein**.

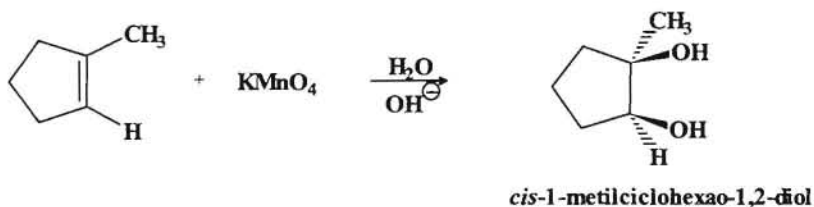
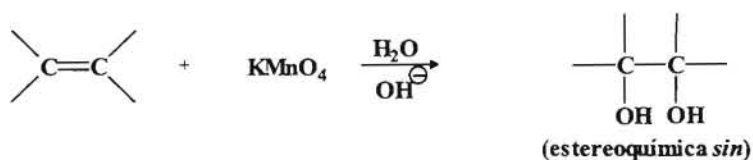
◆ *Oximercuriación-desmercuriación.*



◆ *Hidroboración + oxidación.*



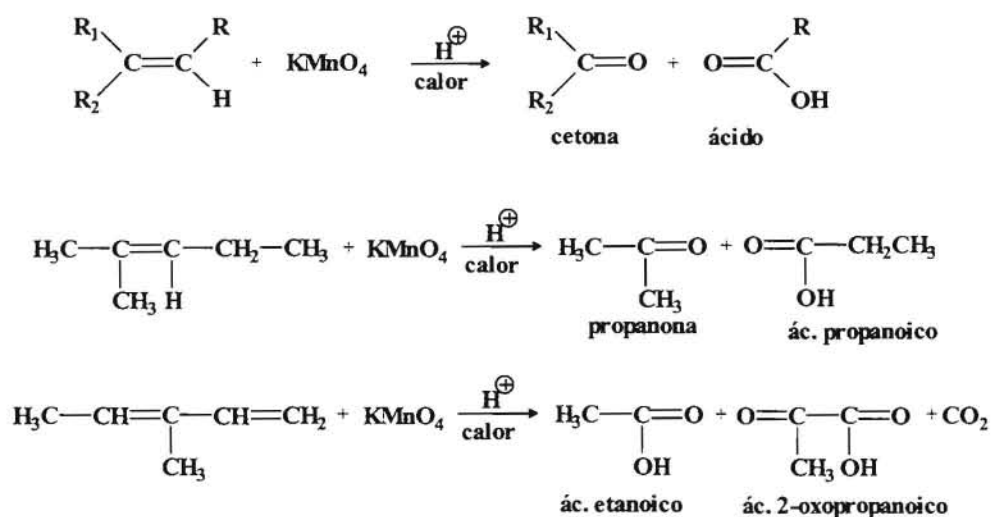
4.- Hidroxilación *sin*.



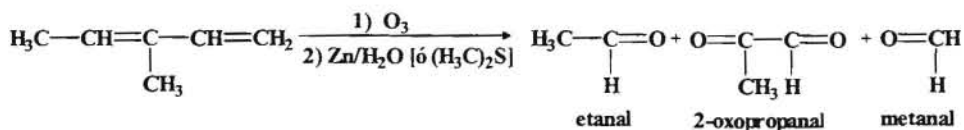
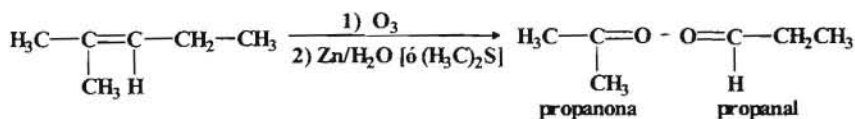
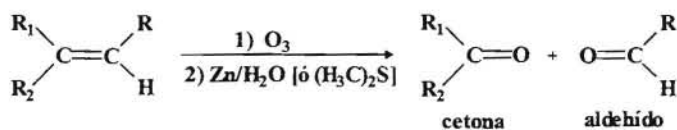
También se puede llevar a cabo la hidroxilación empleando OsO_4 y H_2O_2 realizándose la reacción con estereoquímica *sin* pero tiene el inconveniente de que este reactivo es más caro además de ser tóxico.

5.- Ruptura oxidativa de alquenos.

♦ Reacción con KMnO_4 .



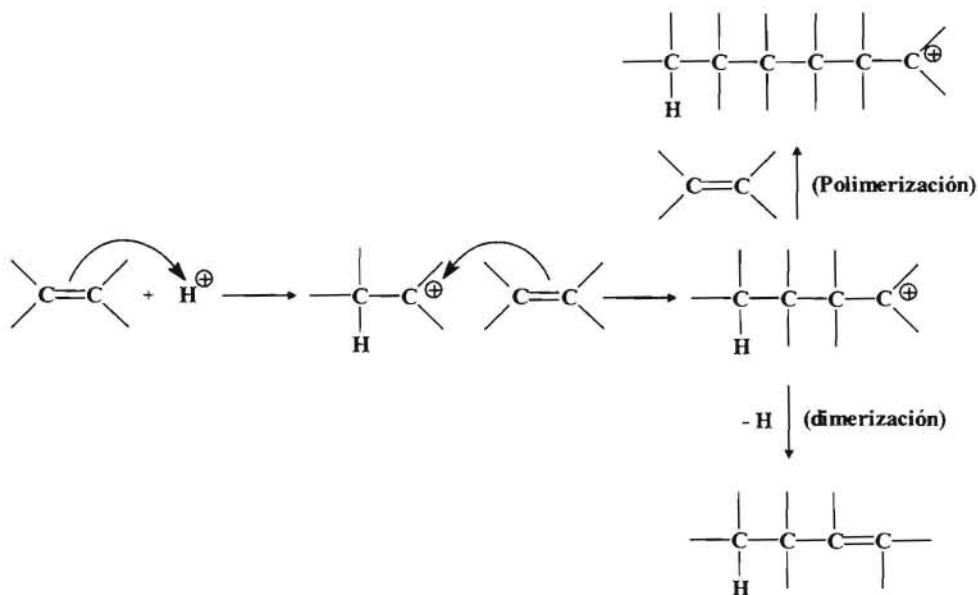
◆ *Ozonolisis*



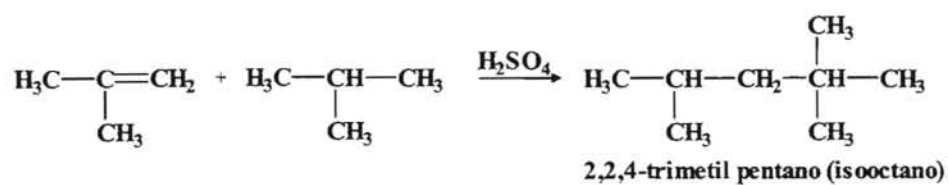
Si la ozonolisis se realiza en un medio oxidante (H_2O_2) en lugar de en medio reductor (Zn/H_2O ó $(H_3C)_2S$) en lugar del aldehído se obtendrá un ácido carboxílico.

6.- **Otras reacciones.**

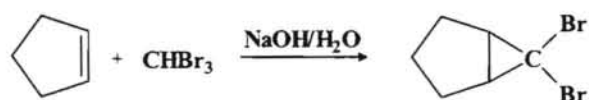
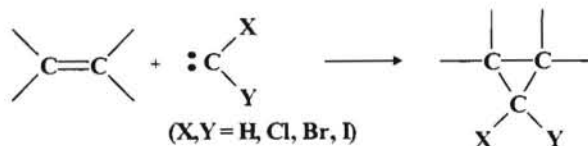
◆ *Dimerización y (polimerización).*



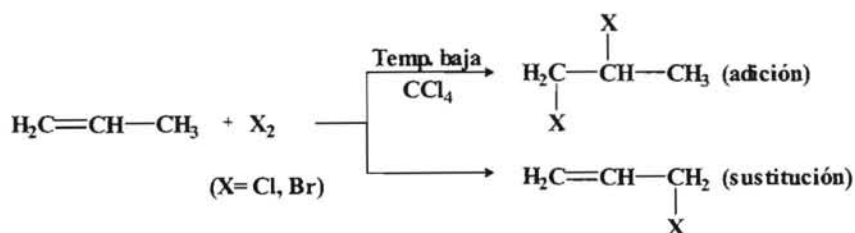
♦ Alquilación



♦ Adición de carbenos: Formación de ciclopropanos.

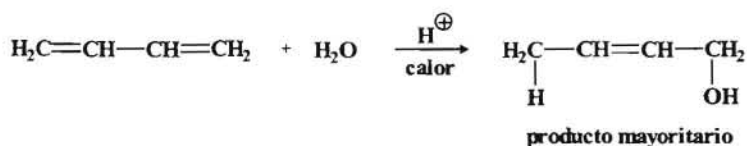
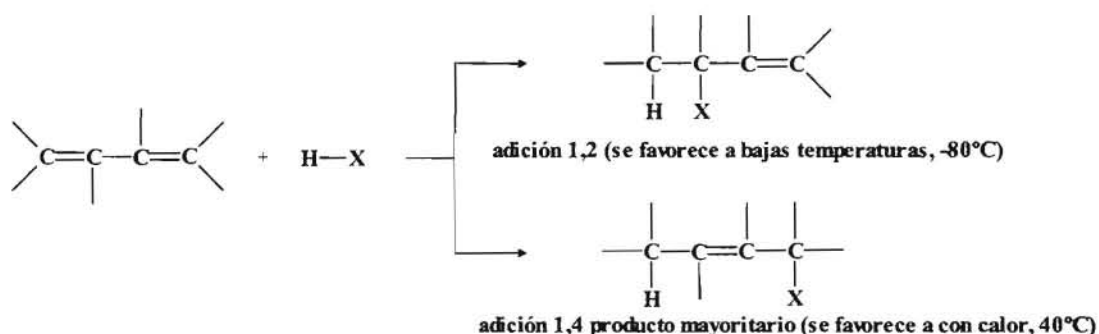


♦ Sustitución alílica.

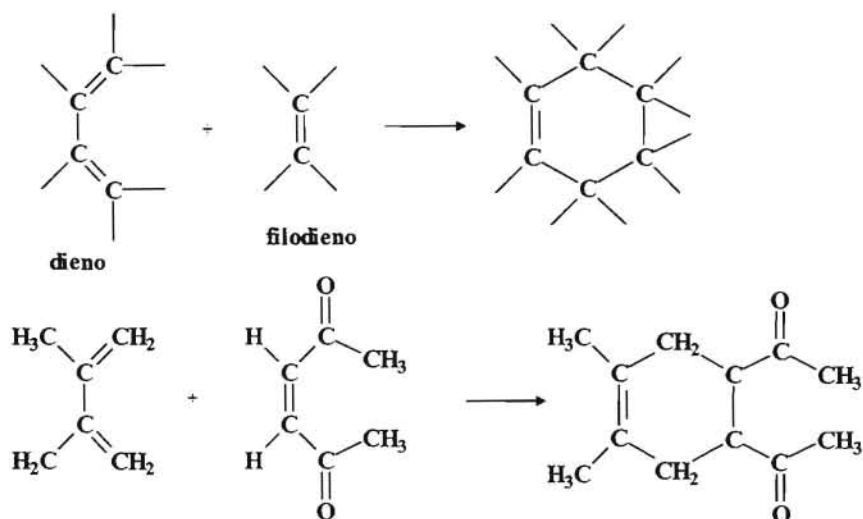


REACCIONES DE LOS DIENOS CONJUGADOS

◆ Reacciones de adición.



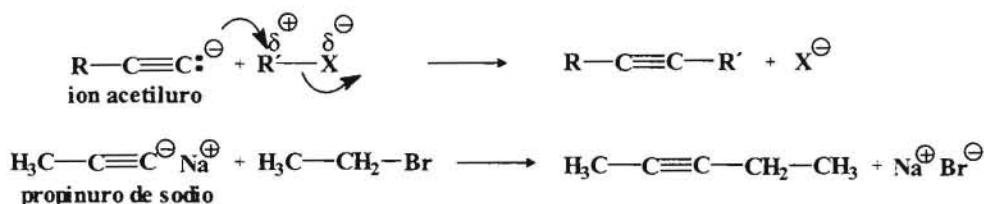
◆ Reacción Diels-Alder.



Para que la reacción tenga lugar, el dieno tiene que estar en configuración *cis*. La reacción se favorece cuando los sustituyentes del dieno son grupos alquilo y en el filodieno hay grupos que atraigan electrones (carbonilo, oxígeno, etc.).

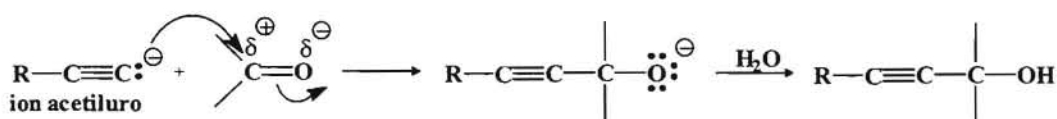
REACCIONES DE SÍNTESIS DE LOS ALQUINOS

1.- Mediante la alquilación de iones acetiluro.

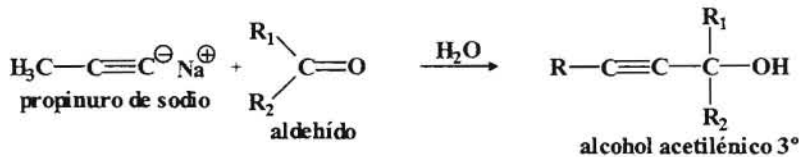
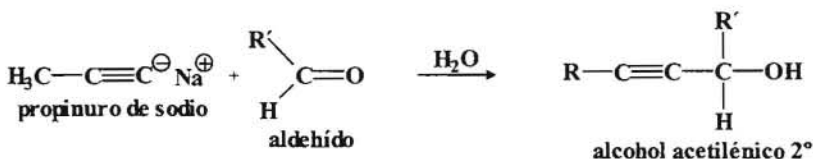
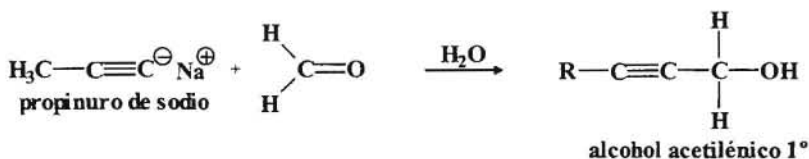


Esta reacción solo tiene un rendimiento aceptable cuando el haluro de alquilo es primario (no está impedido), ya que si se estorba el ataque del ion acetiluro atacaría sobre un protón produciéndose una eliminación.

2.- Mediante el ataque de iones acetiluro sobre grupos carbonilo y epóxidos.



Dependiendo del tipo de compuesto carbonílico tendremos un alcohol primario secundario o terciario.

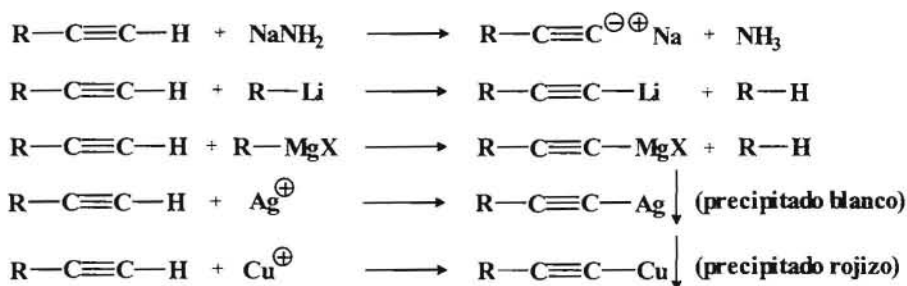


Mediante el ataque a epóxidos se obtienen alcoholes acetilénicos 1° con dos átomos de carbono más en la cadena carbonada.

RESUMEN DE REACCIONES DE LOS ALQUINOS

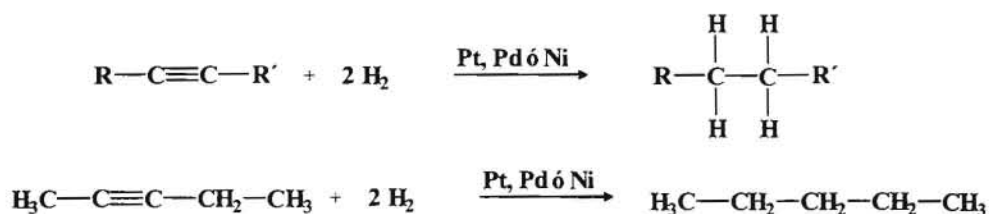
1.- Formación de iones acetiluros (alquinuros).

Los alquinos terminales son capaces de reaccionar con NaNH_2 y compuestos organometálicos para dar lugar a acetiluros de sodio, litio y magnesio. También reacciona con soluciones de metales pesados como Ag y Cu dando acetiluros cuya principal característica es que forman precipitados, blanco (Ag) y rojizo (Cu).



2.- Reacciones de adición sobre el doble enlace.

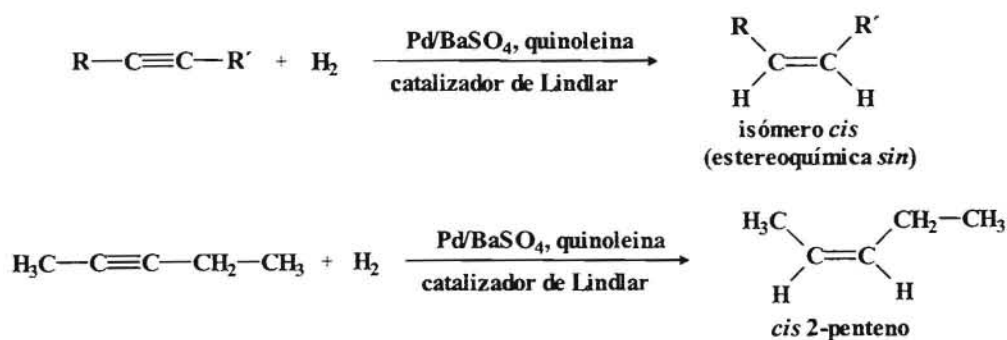
◆ Reducción a alcanos.



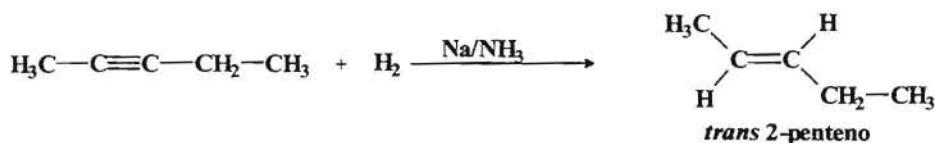
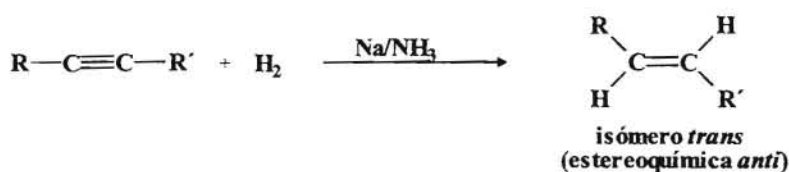
◆ Reducción a alquenos.

Para detener la adición de hidrógeno en la fase de alqueno se puede proceder de dos formas:

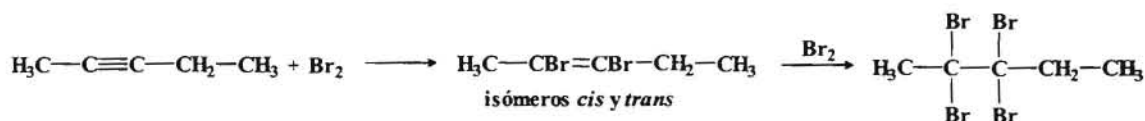
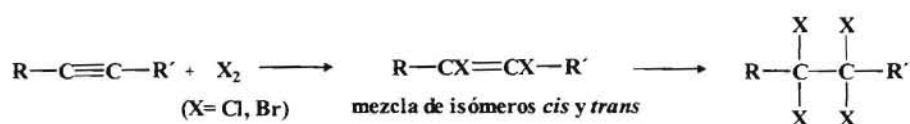
1.- Utilizando un catalizador de Pd cubierto con BaSO_4 y envenenado con quinoleína, el cual recibe el nombre de **catalizador de Lindlar**.



2.- Cuando la reducción a alqueno se lleva a cabo con sodio metálico en presencia de amoníaco se obtiene el alqueno **trans**.

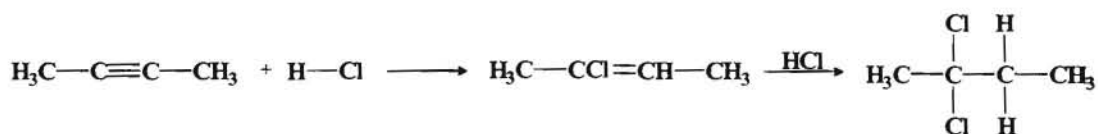
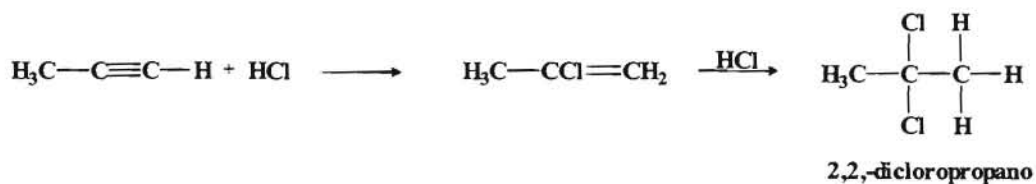
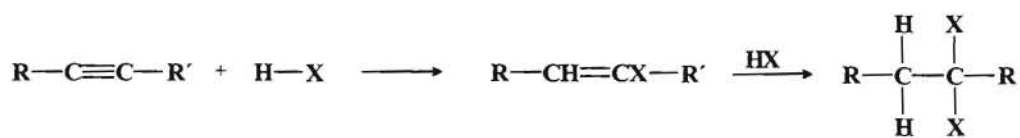


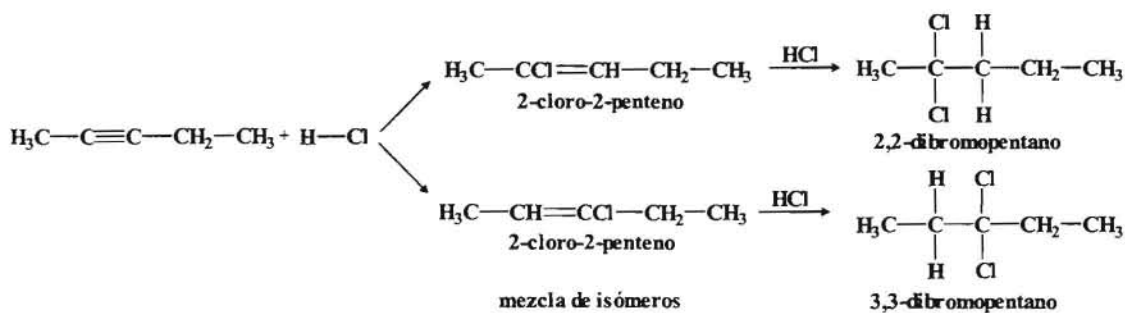
◆ **Adición de halógenos.**



◆ **Adición de haluros de hidrógeno.**

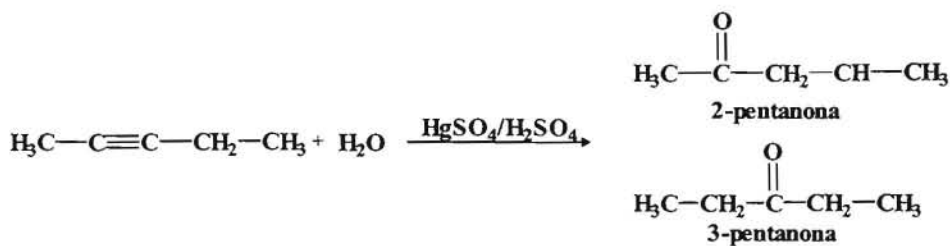
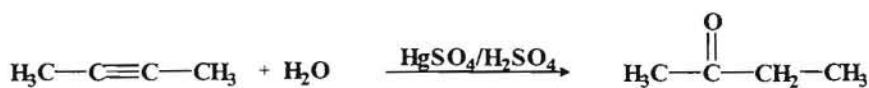
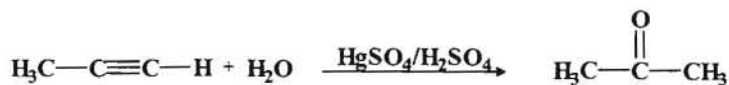
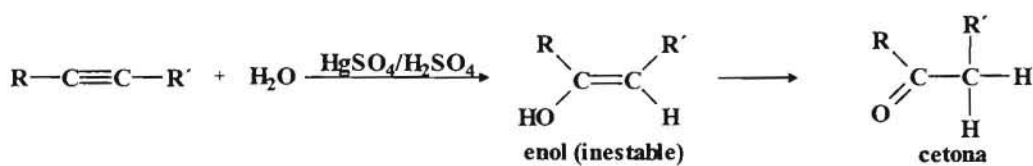
La adición de HX sigue la regla de Markovnikov, y al igual que sucedía en los alquenos con HBr y en presencia de peróxidos se produce una adición anti-Markovnikov.





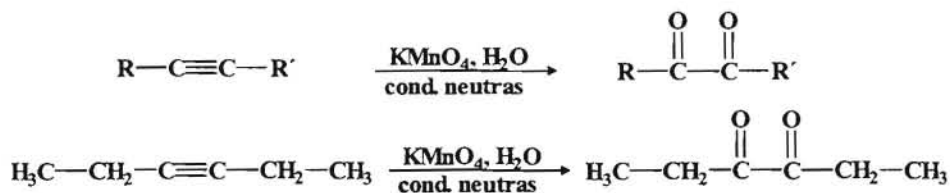
◆ **Hidratación de alquinos.**

1.-Adición de agua catalizada por $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.



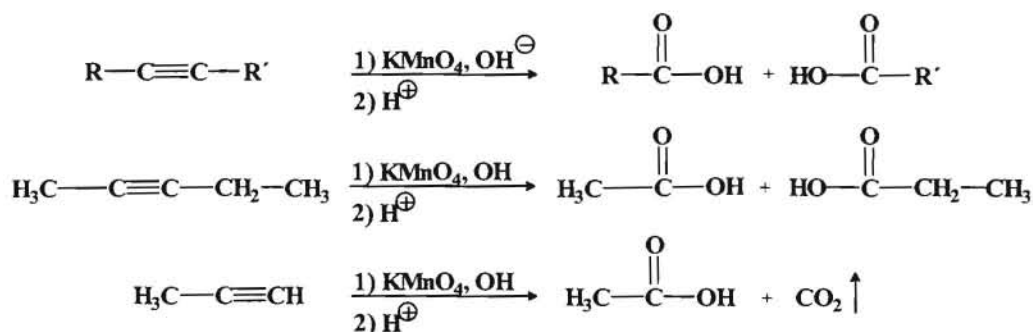
3.- **Oxidación de alquinos.**

◆ **Oxidación a α -dicetonas.**

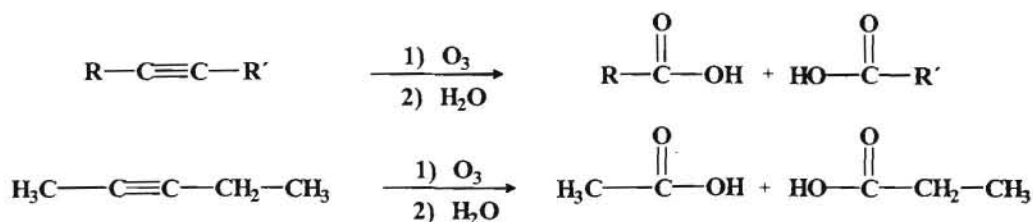


◆ **Ruptura oxidativa.**

a) Con KMnO_4 en condiciones alcalina, seguido de acidulación.

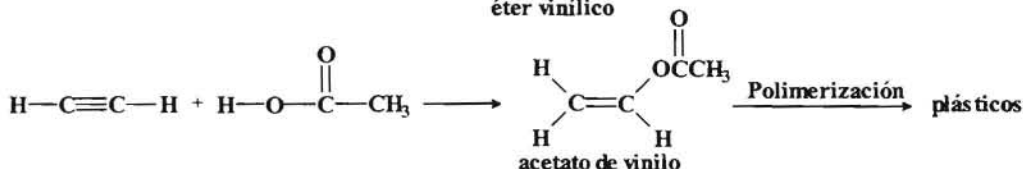
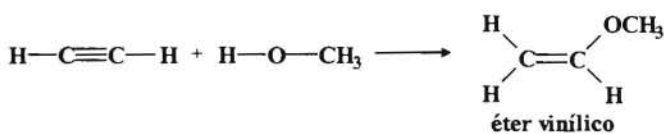
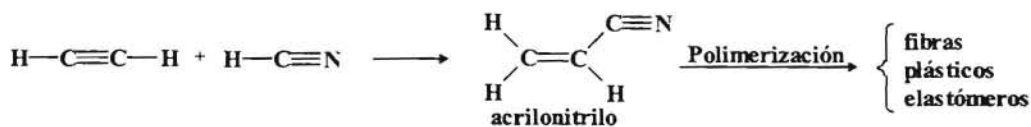
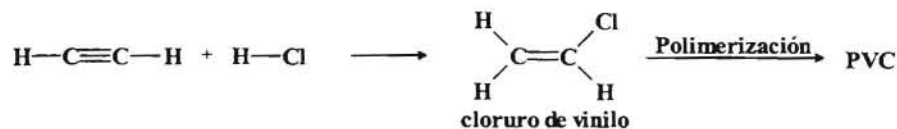
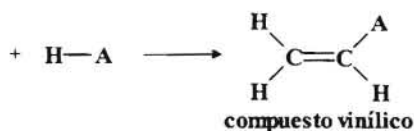


b) **Ozonólisis.** Se obtienen productos semejantes a los obtenidos empleando el KMnO_4 .



4.- **Otras reacciones.**

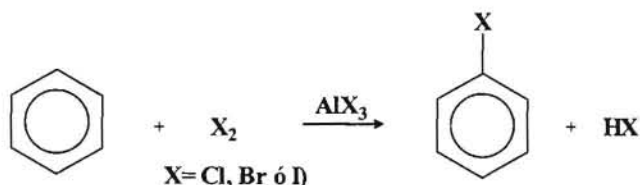
◆ **Vinilación.** El acetileno (etino) es capaz de reaccionar con compuestos que tienen un hidrógeno ácido del tipo $\text{H}-\text{A}$, dando lugar a los llamados **compuestos vinílicos** que constituyen monómeros de gran aplicación industrial



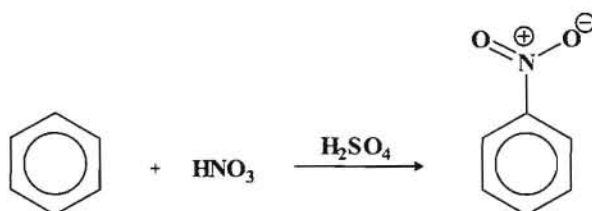
REACCIONES DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

1.- *Sustitución electrofílica aromática.* Constituye la reacción más característica del anillo aromático. Dependiendo del electrófilo que se incorpora al anillo aromáticos tenemos:

a) *Halogenación.*

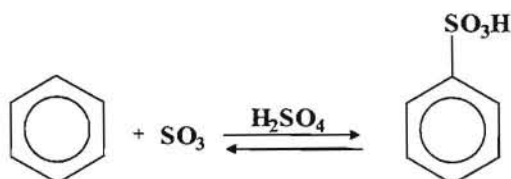


b) *Nitración.*

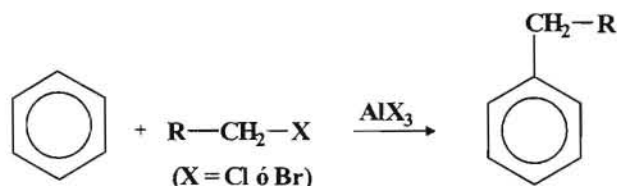


(en este caso el grupo electrófilo que se une al anillo es el grupo NO_2)

c) *Sulfonación.*

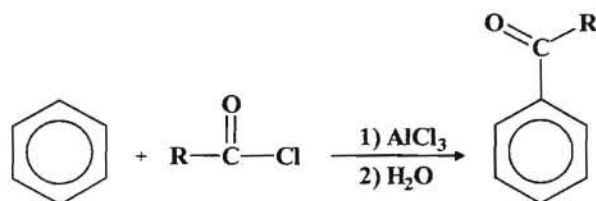


d) *Alquilación de Friedel-Crafts.*



Recordar que como la reacción de alquilación tiene lugar a través de carbocationes se pueden producir transposiciones.

e) *Acilación de Friedel-Crafts.*



f) *Reacciones de derivados del benceno (Efecto de la orientación).*

En las reacciones de los derivados bencénicos la posición donde reacciona el electrófilo vendrá determinada por el carácter del grupo ya presente en el anillo aromático y que resumimos a continuación:

Carácter activante y orientador orto-para : $-\text{R}$; $-\text{OR}$; $-\text{OH}$; $-\text{NR}_2$ y $-\text{O}^-$.

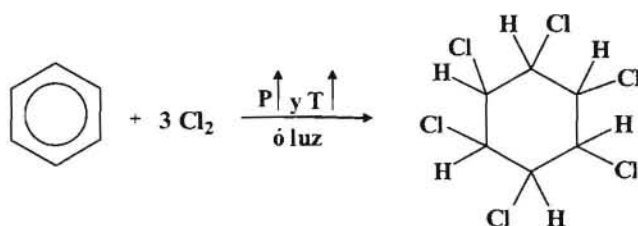
Carácter desactivante y orientador meta : $-\text{NO}_2$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NR}_3^+$ y $-\text{CO-R}$.

Carácter desactivante y orientador orto-para : $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$.

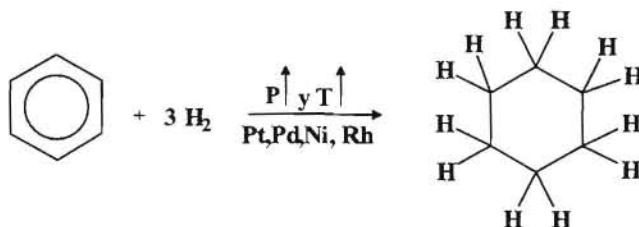
Además hay que tener en cuenta el efecto estérico del grupo sobre el anillo aromático.

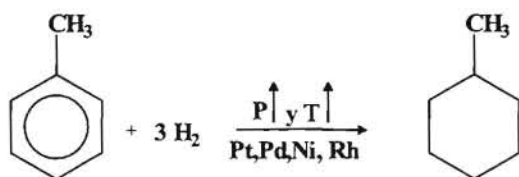
2.- Reacciones de adición.

a) *Cloración.*

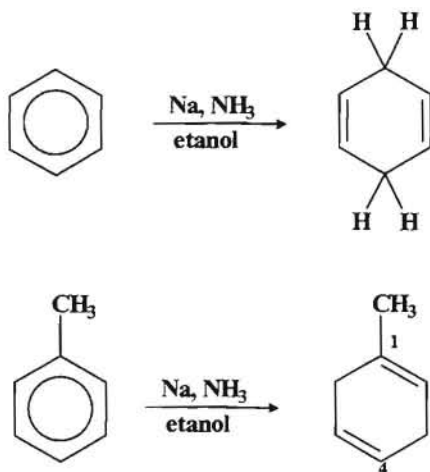


b) *Hidrogenación.*



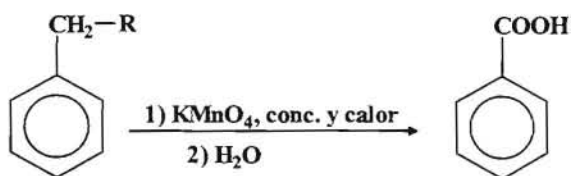


c) *Reacción de Birch.*



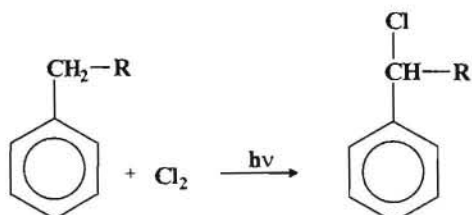
3.- Reacciones de los alquilbencenos.

a) *Oxidación.*

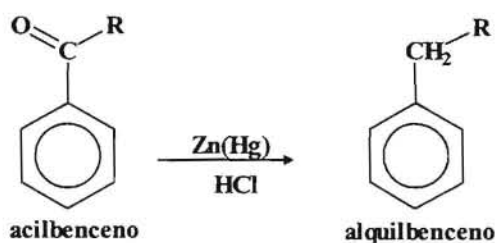


Recordar que para que la oxidación se lleve a cabo debe de haber un hidrógeno sobre el carbono bencílico.

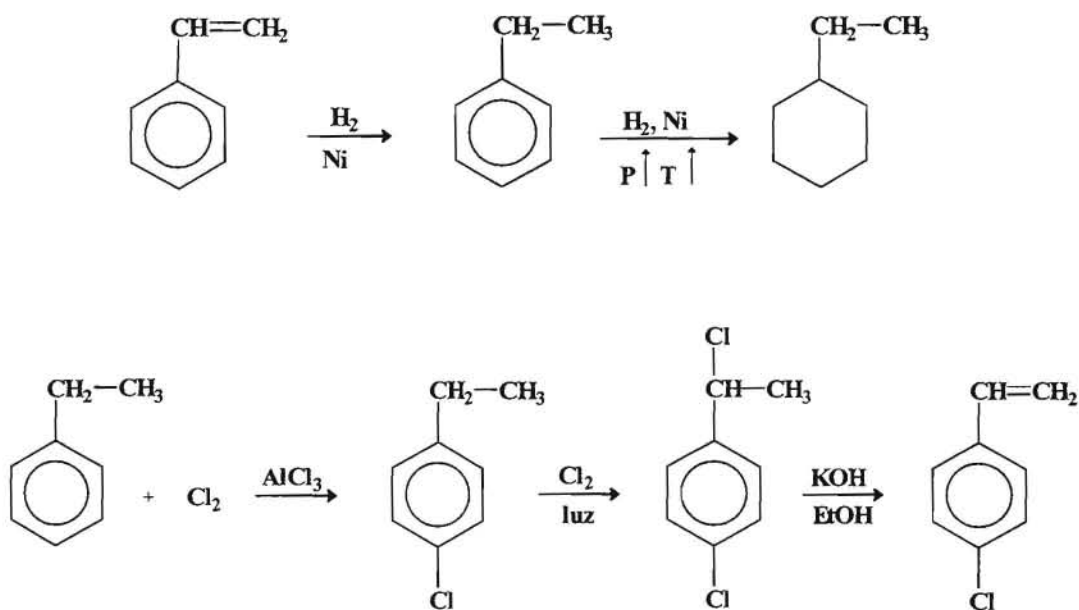
b) *Halogenación.*



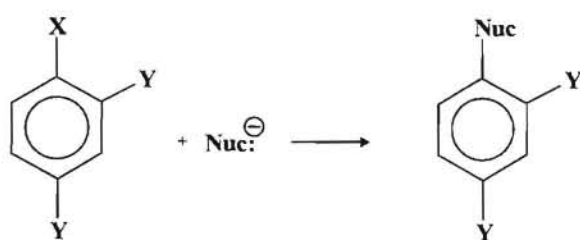
c) Reducción de acilbencenos a alquilbencenos (Reducción de Clemmensen).



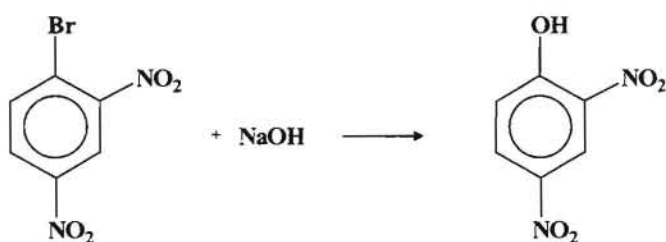
4.- **Reacciones de los alquencilbencenos.** Cuando sobre el anillo aromático tenemos una cadena insaturada (doble enlace), hay que tener en cuenta que entonces tendremos dos centros de reacción, uno será el anillo aromático y otro el doble enlace. En condiciones normales el primero en reaccionar para las reacciones de adición será el doble enlace ya que la reacción sobre el anillo aromático requiere condiciones más enérgicas al estar estabilizado por resonancia. Por ello podemos decir que los alquencilbencenos experimentan reacciones de sustitución en el anillo y de adición en la cadena.



5.- Sustitución nucleófila aromática. Los nucleófilos desplazan fácilmente a los iones haluro de los haluros de arilo cuando hay grupos atrayentes de electrones (desactivantes) en las posiciones orto ó para con respecto al haluro.



(X = Cl ó Br)
(Y = grupo que atrae electrones)



REACTIVIDAD Y ORIENTACIÓN EN BENCENO MONOSUSTITUIDO

Tabla I (Isómeros de C₆H₄ Y(NO₂) en %)

Y	Orto	Para	Orto+para	meta
- OH	50-55	45-50	100	residuos
- NHCOCH ₃	19	79	98	2
- CH ₃	58	38	96	4
- F	12	88	100	residuos
- Cl	30	70	100	residuos
- Br	38	62	100	residuos
- I	41	59	100	residuos
- N(CH ₃) ⁺ ₃	0	0	0	100
- NO ₂	6,4	0,3	6,7	93,3
- CN	Residuos	Residuos	11,5	88,5
- COOH	21	7	28	72
- CHO	Residuos	Residuos	21	79

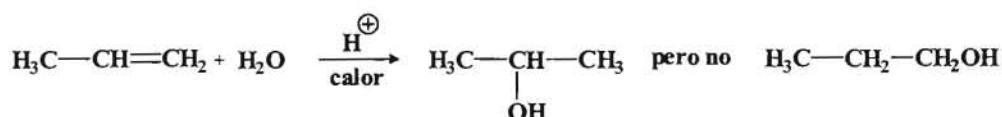
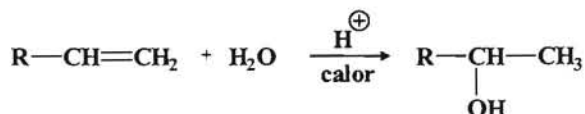
Tabla II (Tolueno)

Reacciones	Orto	Para	Meta
Nitración	58 %	38 %	4 %
Sulfonación	32%	62%	6 %
Bromación	33%	67%	residuos

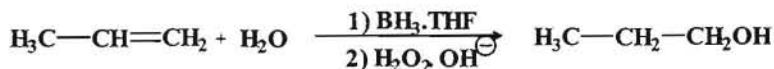
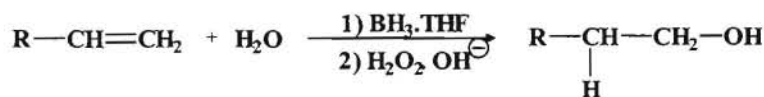
REACCIONES DE SÍNTESIS DE ALCOHOLES

1.- A partir de los alquenos.

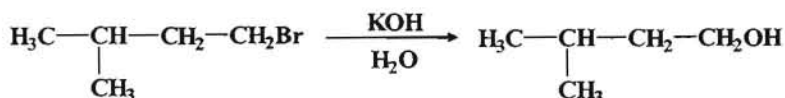
- a) *Hidratación de alquenos.* Al tratar el tema de los alquenos vimos que se pueden obtener alcoholes por hidratación de los mismos, teniendo en cuenta que por este procedimiento se obtienen alcoholes de acuerdo con la regla de Markovnikov.



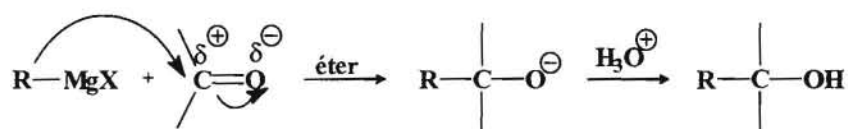
- b) *Hidroboración seguida de oxidación.* Mediante este procedimiento se pueden tener alcoholes anti-Markovnikov.



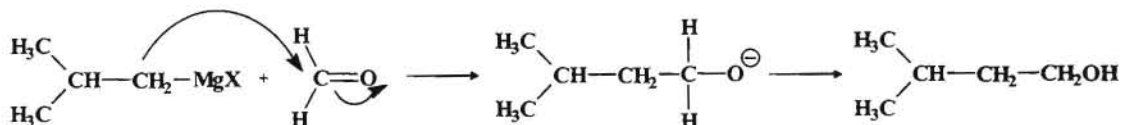
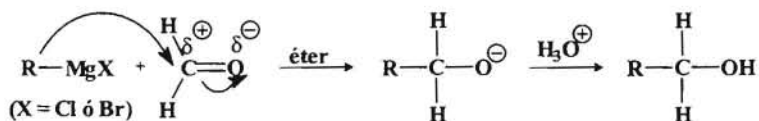
- 2.- *A partir de haluros de alquilo.* Este proceso tiene lugar mediante una sustitución nucleofílica. En los haluros primarios y algunos secundarios tiene lugar mediante una $\text{S}_{\text{N}}2$. Mientras que en los haluros de alquilo terciarios tiene lugar mediante una $\text{S}_{\text{N}}1$.



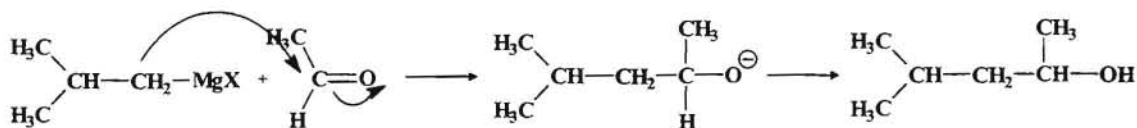
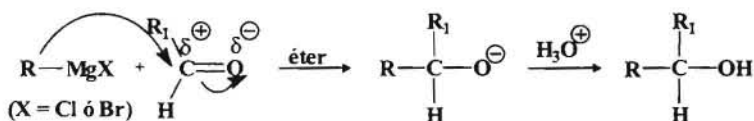
- 3.- *Reacción de adición nucleofílica de reactivos de Grignard al grupo carbonilo y epóxidos.* Los reactivos nucleofílicos se pueden adicionar al grupo carbonilo (aldehidos, cetonas y derivados de ácido) así que como a epóxidos (óxido de etileno) dando lugar a alcoholes.



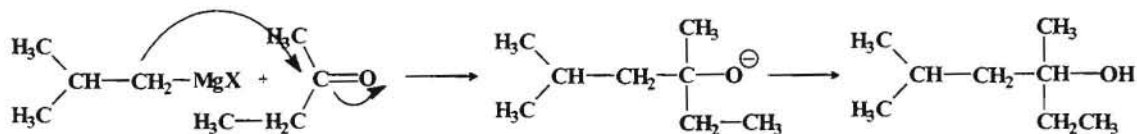
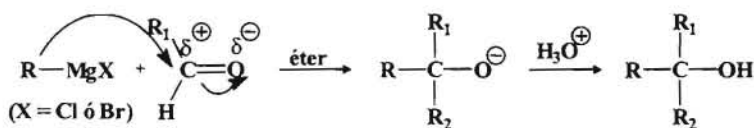
a) *Alcoholes primarios*. Cuando la adición se lleva a cabo sobre el metanal.



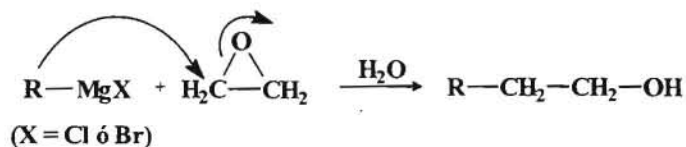
b) *Alcoholes secundarios*. Cuando la adición se lleva a cabo sobre cualquier otro aldehído.

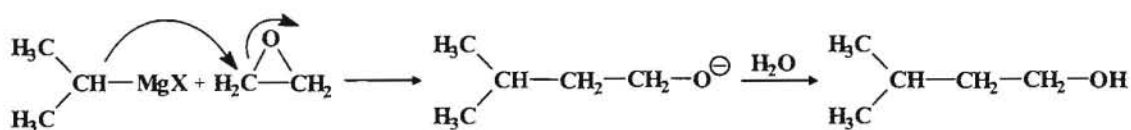


c) *Alcoholes terciarios*. Cuando la adición se lleva a cabo sobre una cetona.

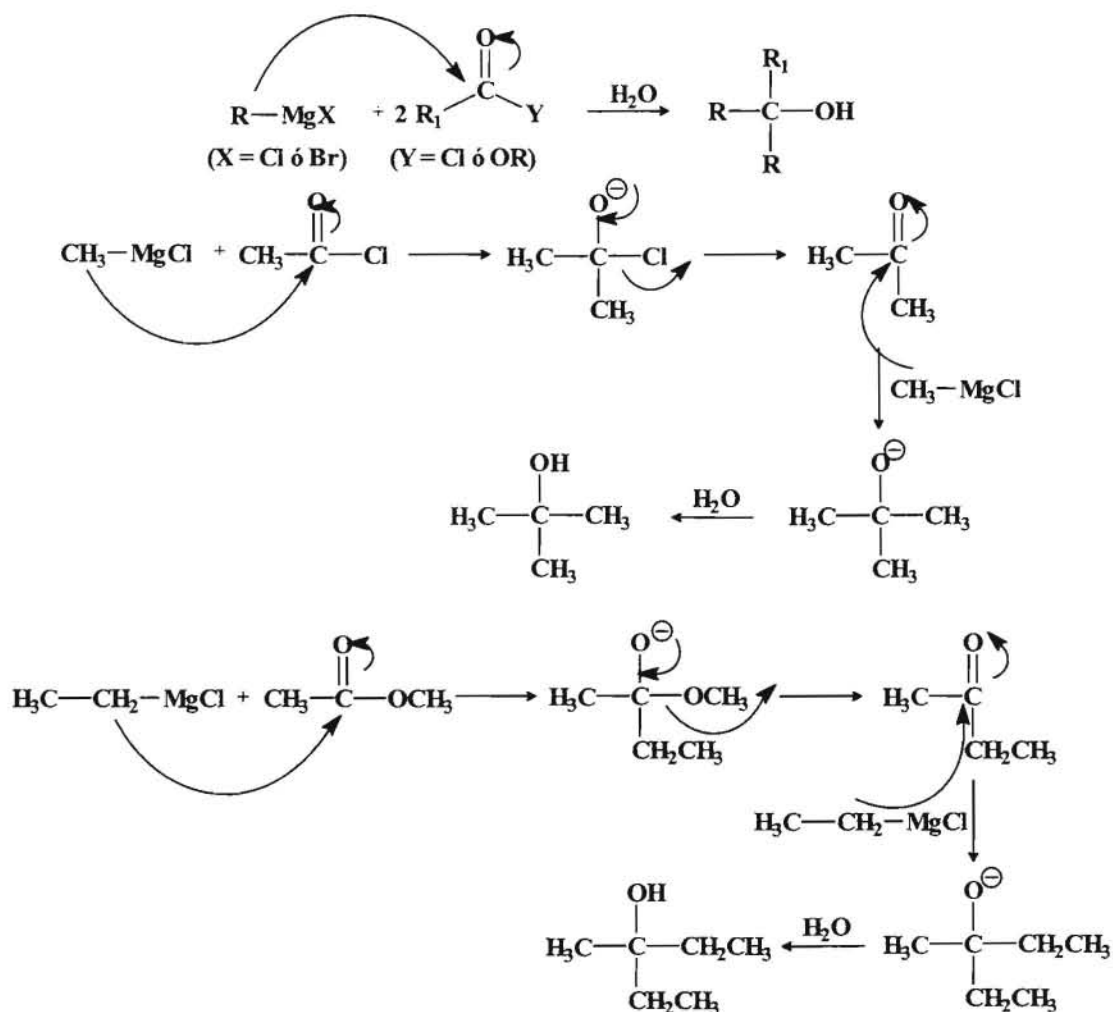


d) *Reacciones con epóxidos*. Dan lugar a la formación de alcoholes primarios.



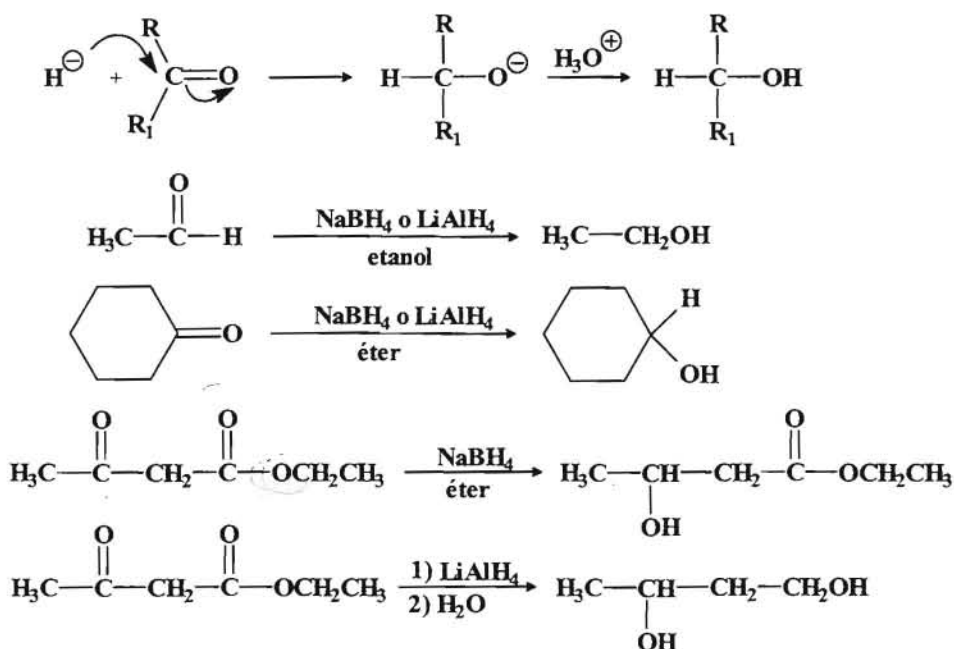


e) *Reacciones con derivados de ácido (haluros y ésteres)*. Los reactivos de Grignard reaccionan con estos derivados de ácido dando alcoholes terciarios. La reacción transcurre con un cetona como intermedio por lo que se requieren dos equivalentes de reactivo de Grignard por cada equivalente de ácido.

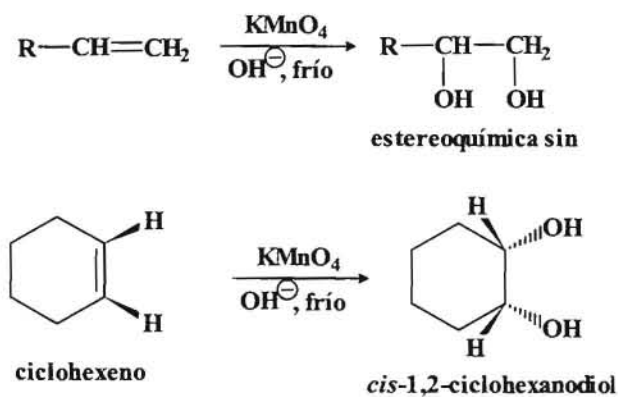


4.- *Reducción de compuestos carbonílicos*. Para la reducción de los compuestos carbonílicos se suelen emplear hidruros como el NaBH_4 que es muy selectivo y no reduce los ácidos o ésteres o el LiAlH_4 que es un reactivo más energético y reduce también los ácidos, ésteres y otros derivados de ácido.

Normalmente los aldehídos se reducen a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios. Los ácidos y ésteres se reducen a alcoholes primarios.

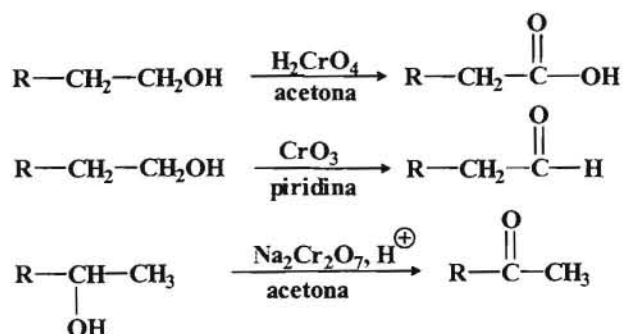


5.- **Reacción de alquenos con KMnO_4 para dar dioles.** Los alquenos reaccionan con el KMnO_4 en medio alcalino, diluido y en frío para dar dioles vecinales (glicoles). También se puede emplear OsO_4 en H_2O_2 .



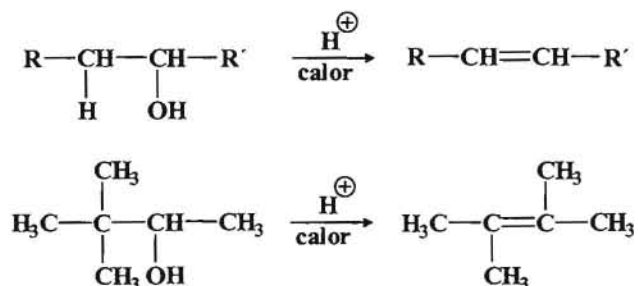
REACCIONES DE LOS ALCOHOLES

1.- **Reacciones de oxidación.** Los alcoholes primarios se reducen a ácidos carboxílicos cuando se emplean oxidantes enérgicos como el $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o H_2CrO_4 , mientras que los alcoholes secundarios se oxidan a cetonas. Para reducir los alcoholes primarios a aldehídos se emplea el reactivo de Collins ($\text{CrO}_3 + \text{piridina}$) o una variante del mismo CCP (CloroCromato de Piridinio, $\text{CrO}_3 + \text{piridina} + \text{HCl}$).



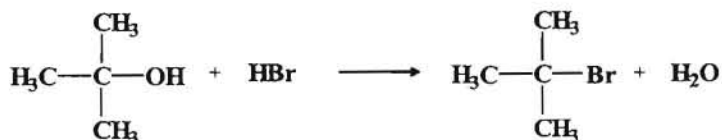
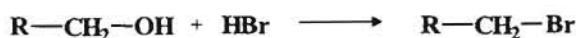
2.- **Reacciones que implican la ruptura del enlace entre el carbono y el grupo OH.**

a) *Deshidratación de alcoholes.*

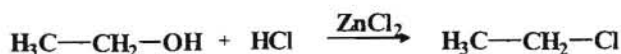


(Recordar que la deshidratación de un alcohol dará el alqueno más sustituido según la regla de Saitzev y que la reacción de deshidratación transcurre por medio de carbocationes y puede haber transposiciones)

b) *Reacciones con HBr y HCl.* Los alcoholes reaccionan con los ácidos hidrácidos para dar haluros de alquilo. Esta reacción está favorecida ($\text{S}_{\text{N}}1$) para los alcoholes terciarios y algunos secundarios. El rendimiento disminuye cuando se pasa a los alcoholes primarios ($\text{S}_{\text{N}}2$).

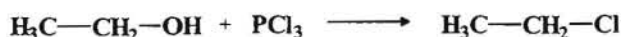


Algunas veces para que el HCl reaccione con alcoholes primarios y algunos secundarios se necesita la presencia de un ácido de Lewis como el ZnCl_2 .



A la mezcla HCl/ZnCl_2 se le denomina *Reactivo de Lucas* y se puede utilizar como un ensayo para determinar que tipo de alcohol se trata. Los alcoholes 3° reaccionan inmediatamente, los alcoholes 2° tardan 2-5 minutos en reaccionar. Los alcoholes 1° reaccionan muy lentamente y pueden tardar horas.

- c) *Reacciones con los haluros de fósforo.* Los alcoholes reaccionan con los haluros de fósforo para dar haluros de alquilo. Esta reacción está condicionada por el impedimento estérico y da buenos rendimientos preferentemente con alcoholes 1° y 2°.

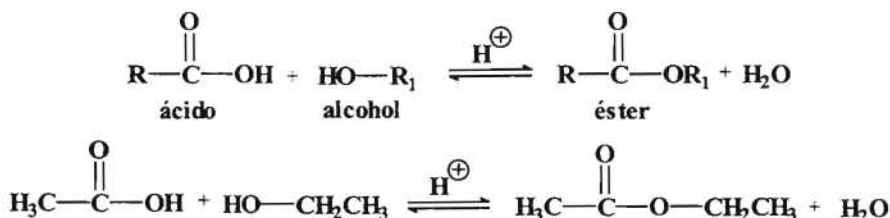


- d) *Reacción de los alcoholes con SOCl_2 .*

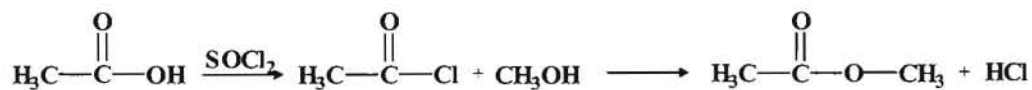


3.- Reacciones que implican la ruptura del enlace entre el oxígeno y el hidrógeno del grupo hidroxilo.

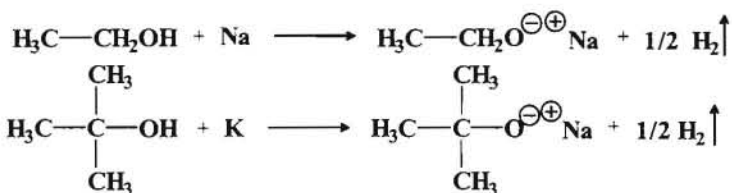
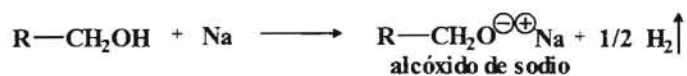
- a) *Reacciones de esterificación de Fischer.*



Esta reacción tiene el inconveniente de que se trata de un equilibrio pero se puede favorecer la formación del éster transformando el ácido en un cloruro de ácido.



a) *Reacciones con metales para formar alcóxidos.*

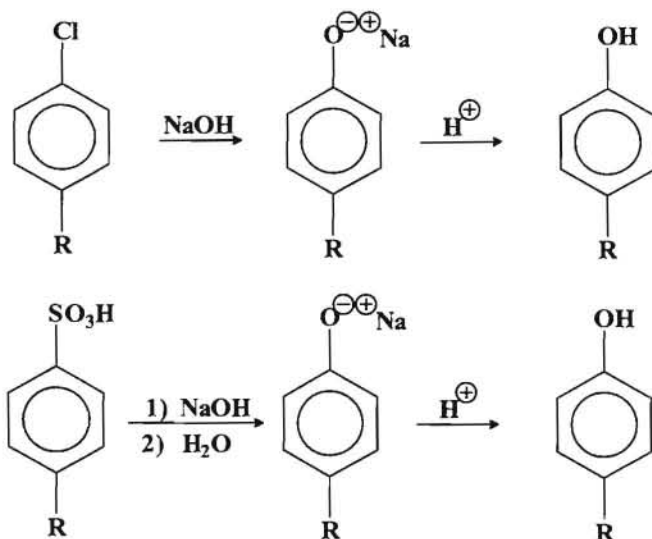


----- 0000000 -----

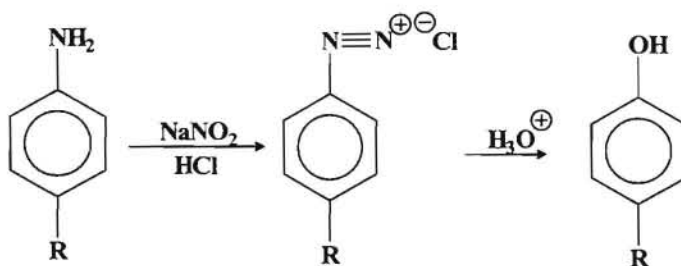
REACCIONES DE SÍNTESIS DE FENOLES

1.- Reacciones de síntesis de los Fenoles.

a) Fusión alcalina.



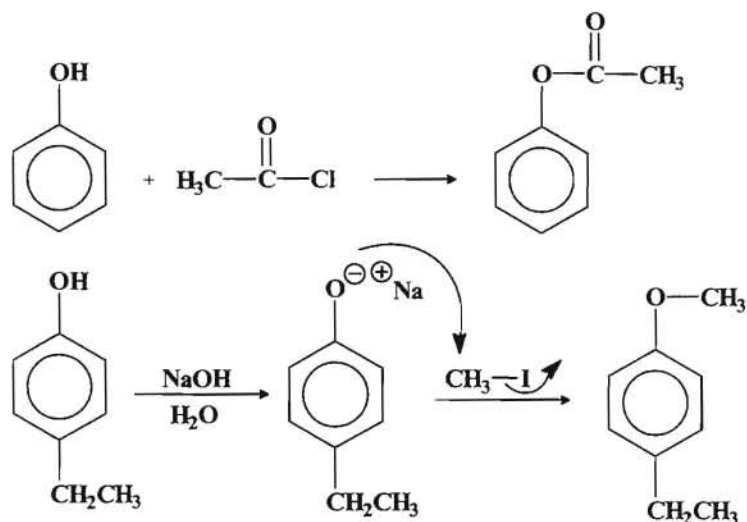
b) Hidrólisis de Sales de diazonio.



----- ooo0ooo -----

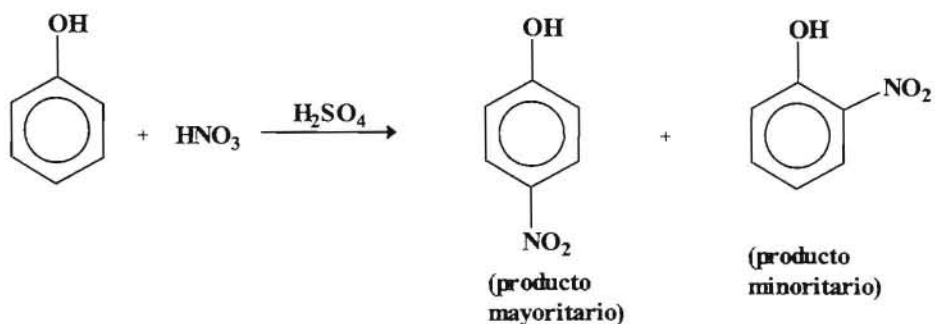
REACCIONES DE LOS FENOLES

1.- *Reacciones como alcohol.* Los alcoholes experimentan algunas reacciones de los alcoholes alifáticos como la esterificación y la formación de éteres (síntesis de Williamson).

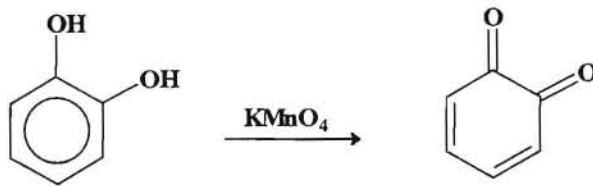
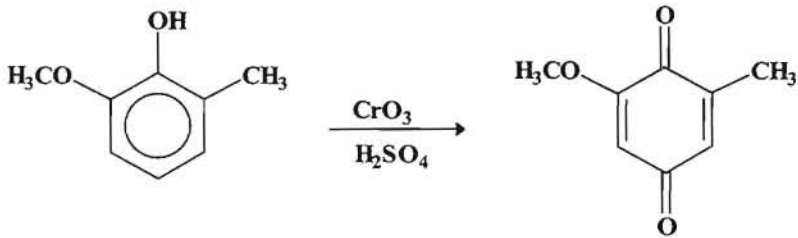
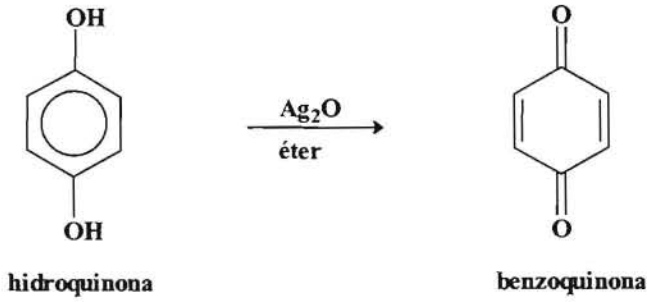


Sin embargo los fenoles no sufren las reacciones de eliminación de los alcoholes alifáticos, es decir, los fenoles no se deshidratan.

2.- *Reacciones como aromático.* Los fenoles experimentan las reacciones típicas de los compuestos aromáticos, como nitración, halogenación, sulfonación, alquilación y acilación de Friedel y Crafts (la acilación compite con la esterificación por eso el rendimiento es bajo). Hay que tener en cuenta que el OH del fenol es un activante y orientador *orto-para*.



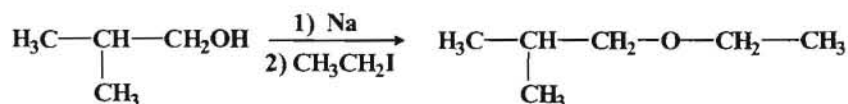
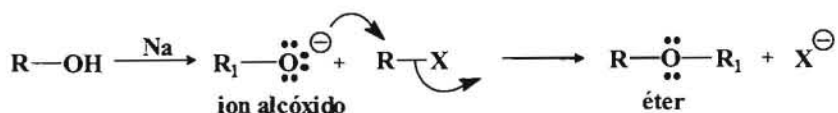
3.- *Reacciones de oxidación.* Las reacciones de oxidación de los fenoles da lugar a la formación de *2,5-ciclohexadieno-1,4-diona (quinonas)* y es característica de los mismo.



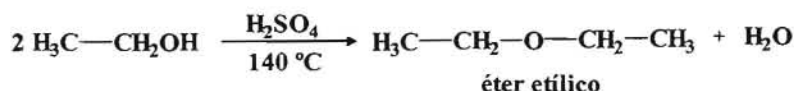
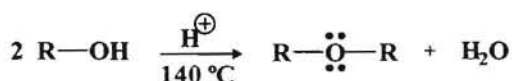
----- ooo0ooo -----

REACCIONES DE SÍNTESIS DE ÉTERES Y EPÓXIDOS

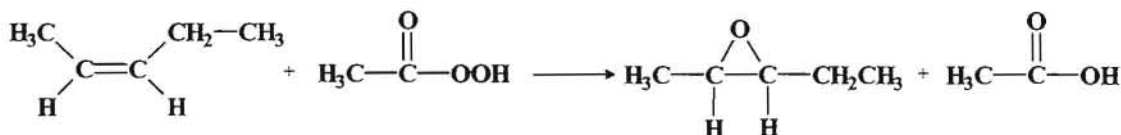
1.- Síntesis de Williamson.



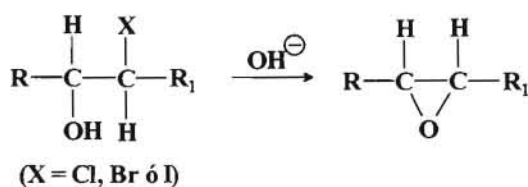
2.- *Deshidratación bimolecular de alcoholes.* Este proceso está limitado por la temperatura que no debe ser muy alta y el alcohol debe ser primario no impedido, ya que si la temperatura es elevada o el alcohol está impedido se produce una eliminación (se forma alqueno) y no una sustitución.

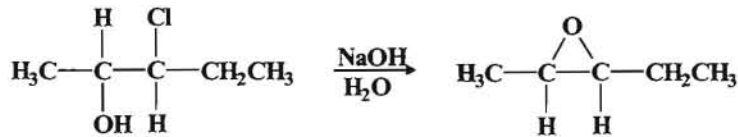


3.- Reacciones de los alquenos con los peroxoácidos.



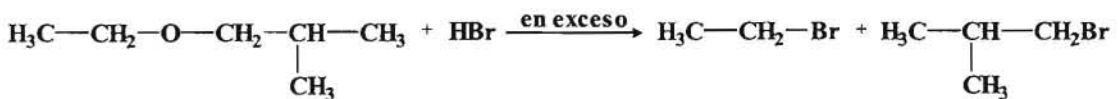
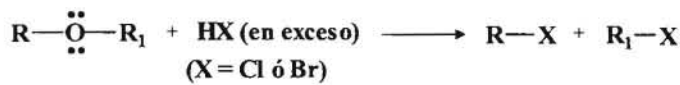
4.- Desplazamiento de las halohidrinas.



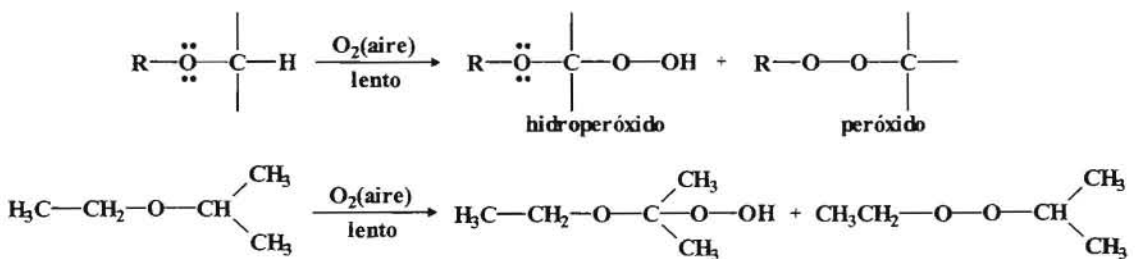


REACCIONES DE LOS ÉTERES

1.- **Reacción con los ácidos hidrácidos HCl y HBr.** Los éteres reaccionan con HCl y HBr para dar los correspondientes cloruros o bromuros de alquilo. En el caso de que uno de los grupos del éter sea el fenilo (fenil éter) se obtiene haluro de alquilo y fenol, pero el fenol no reacciona para dar haluro.



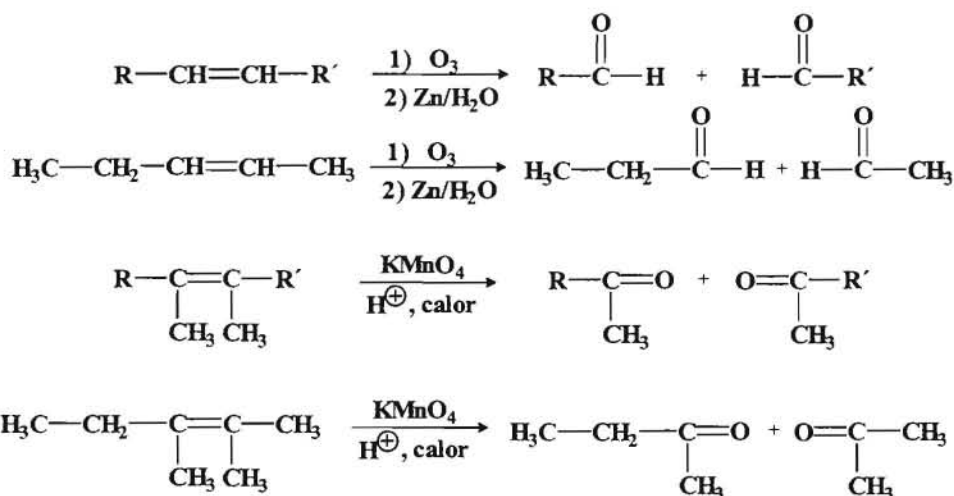
4.- **Reacciones de autooxidación.** En presencia del oxígeno del aire los éteres se oxidan lentamente para dar hidropéroxidos y péroxidos de alquilo.



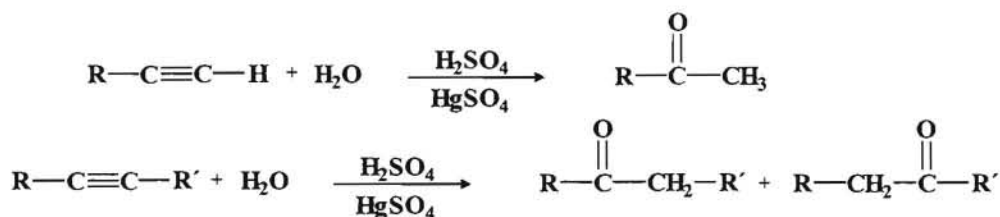
5.- **Reacciones de epóxidos con reactivos de Grignard.** Ya vimos anteriormente como se produce la reacción que da lugar a la formación de alcoholes.

REACCIONES DE SÍNTESIS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

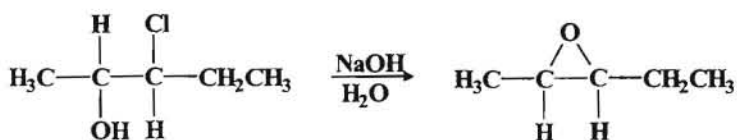
1.- **Reacciones de ruptura oxidativa de los alquenos.** La ozonólisis de los alquenos y la oxidación con KMnO_4 en condiciones enérgicas (medio ácido, concentrado y caliente) da lugar a la formación de aldehídos y cetonas.



2.- **Hidratación de alquinos.** La hidratación de los alquinos terminales da lugar a la obtención de metilcetonas. Si el alquino es interno se puede obtener una mezcla de cetonas.

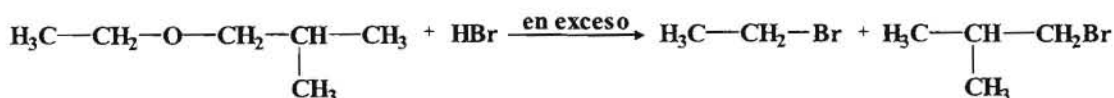
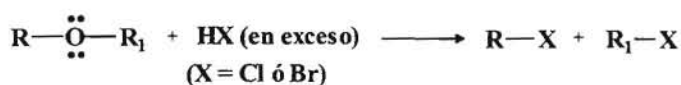


3.- **Acilación de Friedel y Crafts.** Es un método para obtener cetonas aromáticas. Tiene la limitación de que solo actúa en el benceno, halobencenos o derivados activados del benceno y no se pueden emplear derivados muy desactivados del benceno. Si se quiere introducir el grupo formilo (aldehído) hay que recurrir a la *Reacción de Gatterman-Koch*.

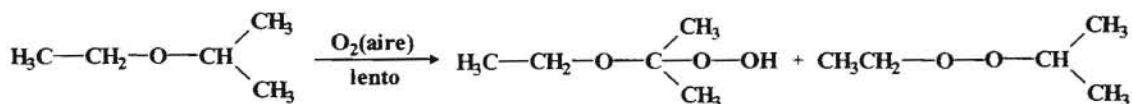
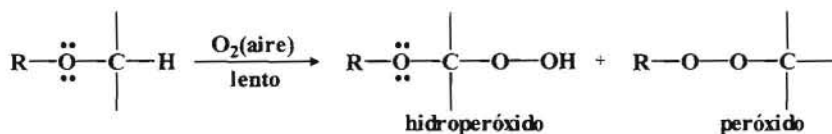


REACCIONES DE LOS ÉTERES

1.- **Reacción con los ácidos hidrácidos HCl y HBr.** Los éteres reaccionan con HCl y HBr para dar los correspondientes cloruros o bromuros de alquilo. En el caso de que uno de los grupos del éter sea el fenilo (fenil éter) se obtiene haluro de alquilo y fenol, pero el fenol no reacciona para dar haluro.



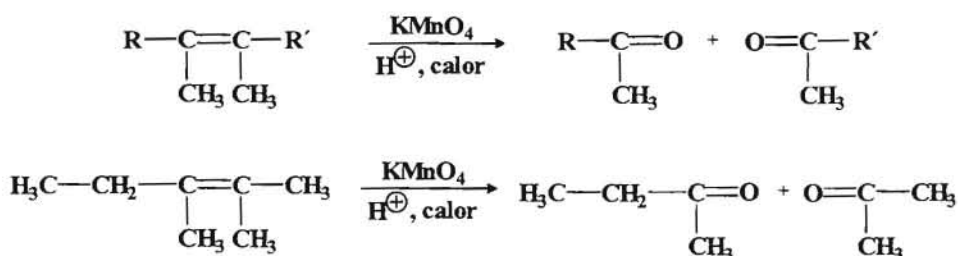
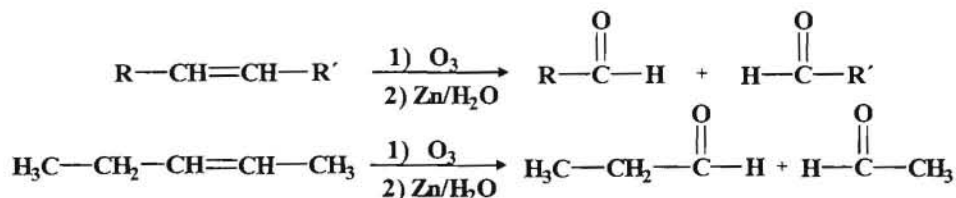
4.- **Reacciones de autooxidación.** En presencia del oxígeno del aire los éteres se oxidan lentamente para dar hidroperóxidos y peróxidos de alquilo.



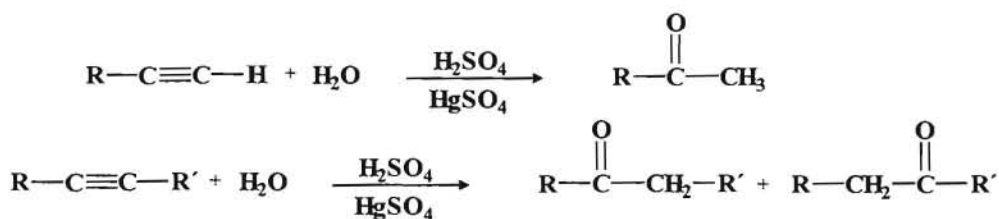
5.- **Reacciones de epóxidos con reactivos de Grignard.** Ya vimos anteriormente como se produce la reacción que da lugar a la formación de alcoholes.

REACCIONES DE SÍNTESIS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

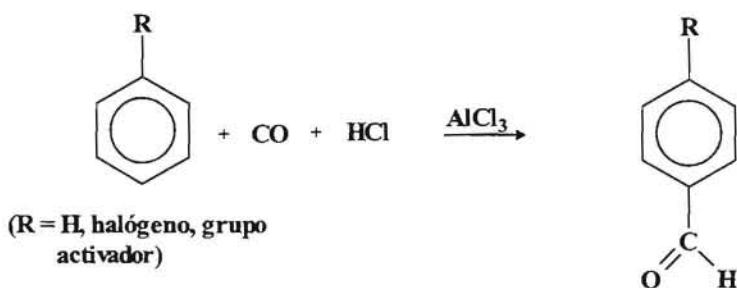
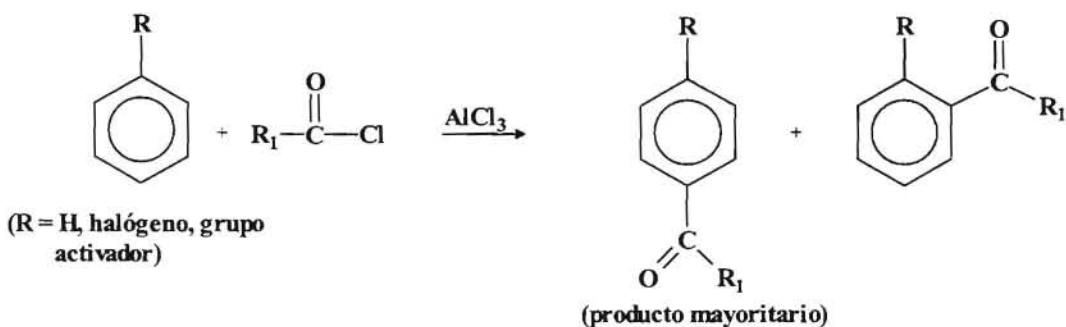
1.- **Reacciones de ruptura oxidativa de los alquenos.** La ozonólisis de los alquenos y la oxidación con KMnO_4 en condiciones energéticas (medio ácido, concentrado y caliente) da lugar a la formación de aldehídos y cetonas.



2.- **Hidratación de alquinos.** La hidratación de los alquinos terminales da lugar a la obtención de metilcetonas. Si el alquino es interno se puede obtener una mezcla de cetonas.

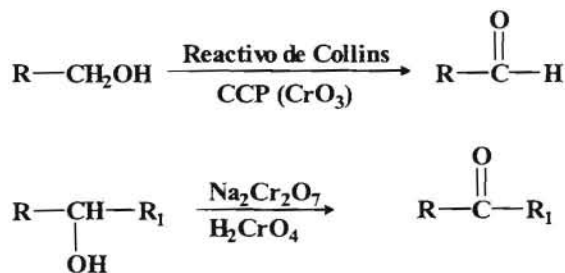


3.- **Acilación de Friedel y Crafts.** Es un método para obtener cetonas aromáticas. Tiene la limitación de que solo actúa en el benceno, halobencenos o derivados activados del benceno y no se pueden emplear derivados muy desactivados del benceno. Si se quiere introducir el grupo formilo (aldehído) hay que recurrir a la *Reacción de Gatterman-Koch*.

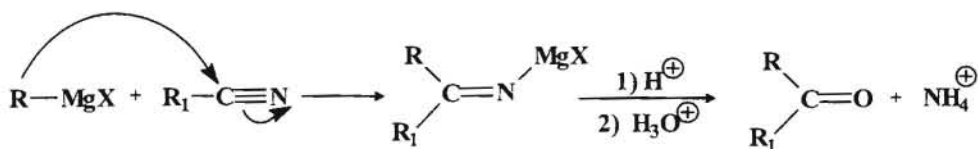


Síntesis de Gatterman-Koch

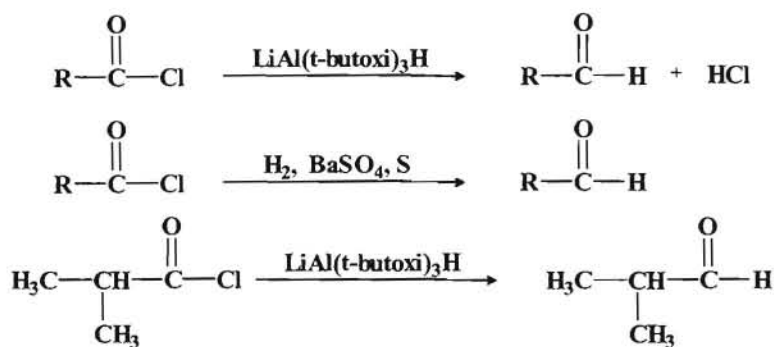
4.- **Reacciones de Oxidación de los Alcoholes.** La oxidación de alcoholes primarios con oxidantes suaves permite la obtención de aldehídos. Asimismo la oxidación de alcoholes secundarios da lugar a cetonas.



5.- **Síntesis de cetonas a partir de los nitrilos.**

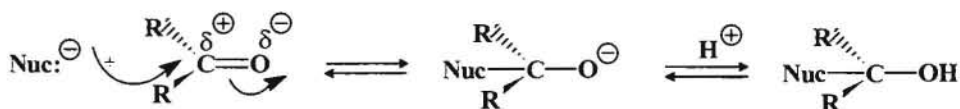


6.- **Reducción de cloruros de ácido para obtener aldehídos.** Esta reducción se lleva a cabo empleando un hidruro específico, el $\text{LiAl}(\text{t-butoxi})_3\text{H}$ o también mediante la *Reducción de Rosenmund* donde la reducción tiene lugar mediante un catalizador tipo Lindlar para hidrogenar los alquinos a alquenos.

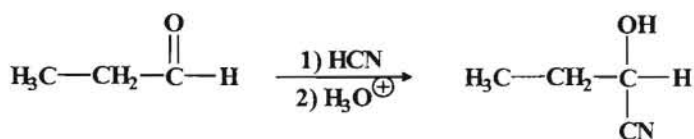
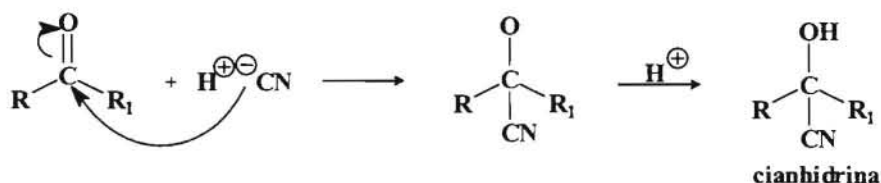
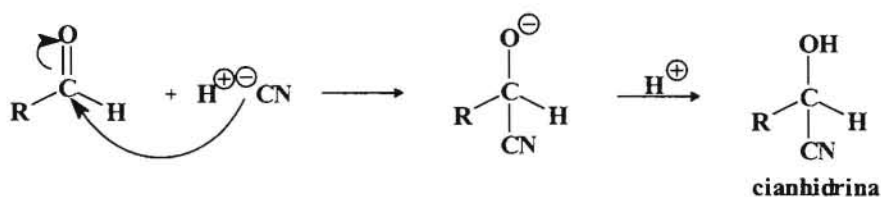


REACCIONES DE LOS ALDEHÍDOS Y LAS CETONAS

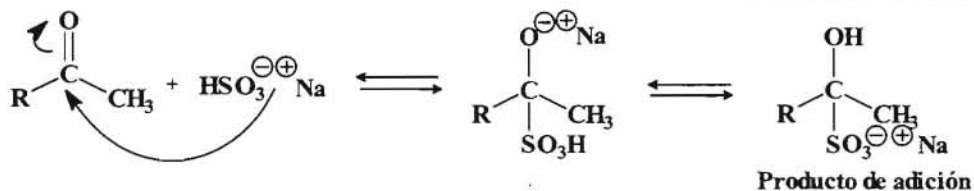
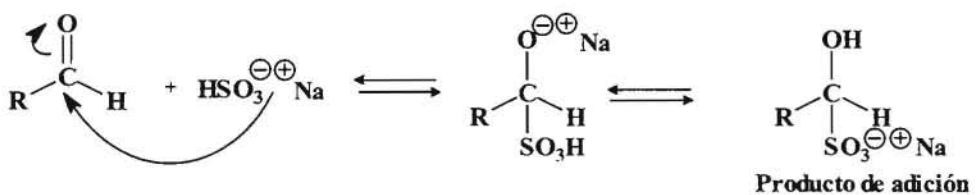
La reacción más características de los aldehídos y las cetonas es la **Adición Nucleofílica sobre el carbonilo**.



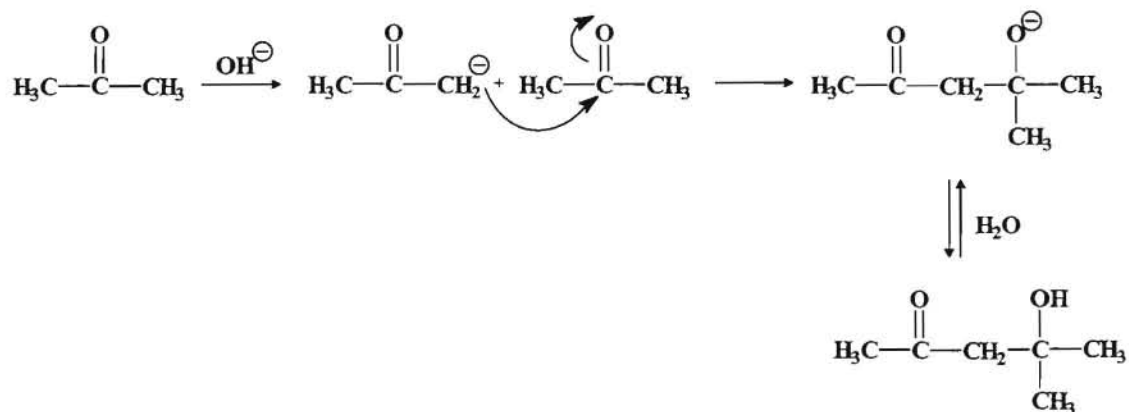
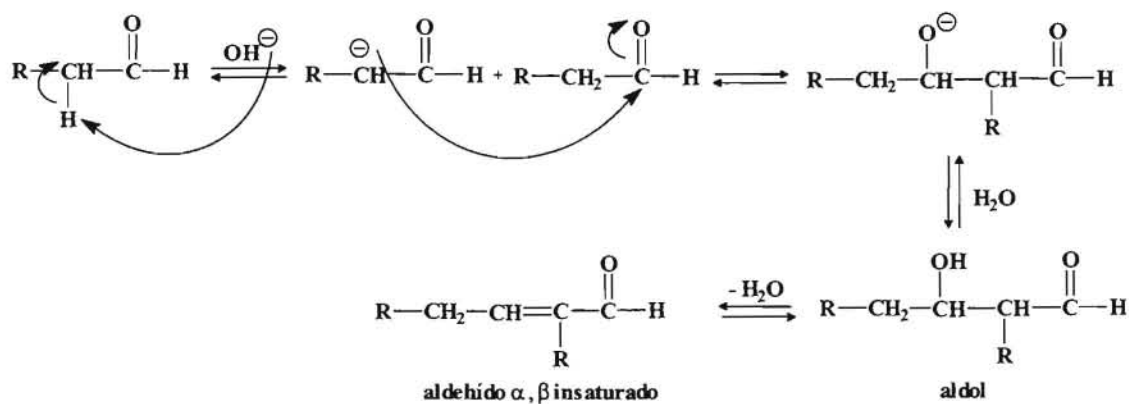
1.- Formación de cianhidrinas o cianohidrinas.



2.- **Reacción con bisulfito**. Esta reacción la experimentan la mayoría de los aldehídos y las metilcetonas. El producto resultante es un producto de adición que cristaliza por lo cual se utiliza para separar aldehídos y cetonas, ya que por simple hidrólisis se recupera el aldehído o la cetona.

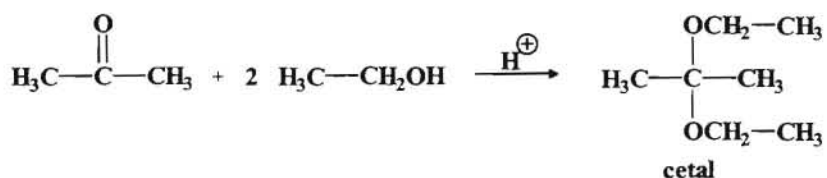
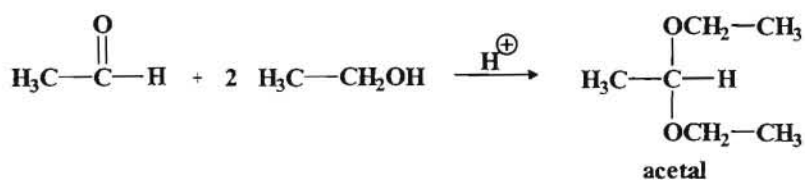
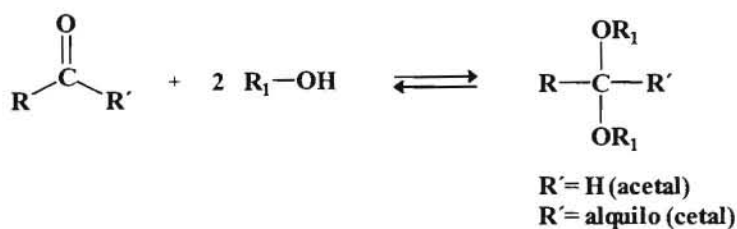


3.- **Adición aldólica.** Los aldehídos y cetonas con hidrógenos α en presencia de una base diluida (NaOH al 10%) a temperatura ambiente o inferior pierden un protón dando lugar a un nucleófilo que puede atacar al grupo carbonilo de otra molécula de aldehído o cetona dando lugar a un **aldol**. Si aldol experimenta una deshidratación entonces tenemos una **Condensación aldólica**.

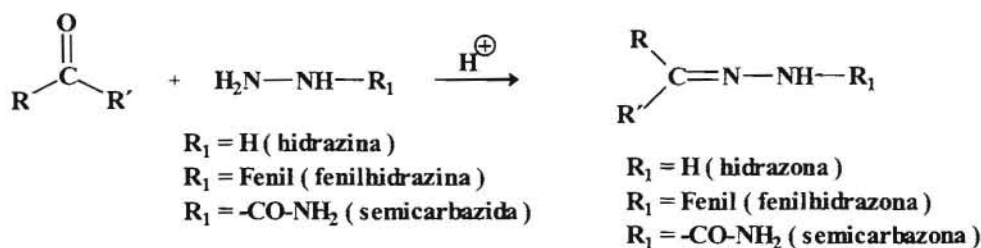
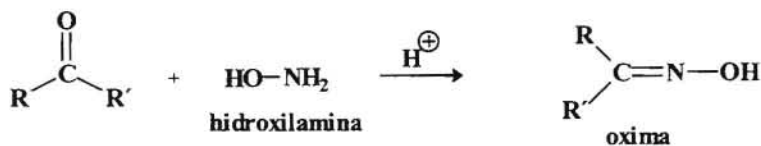
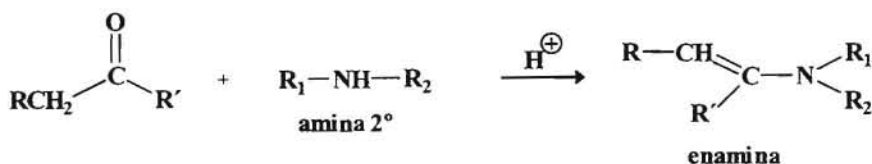
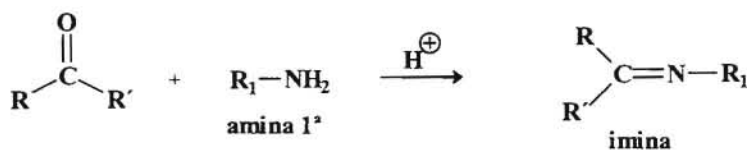


Cuando en la adición aldólica intervienen dos aldehídos o cetonas distintos se denomina **adición aldólica cruzada ó mixta**, pudiéndose formar cuatro compuestos. Las adiciones mixtas que tienen interés son aquellas en las que uno de los compuestos no tiene hidrógenos α , ya que entonces solo se forma un compuesto. También se puede formar un compuesto minoritario resultado de la adición aldólica del compuesto con hidrógeno α , aunque la cantidad se puede considerar despreciable.

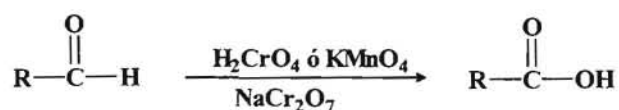
4.- **Formación de acetales(ó cetales).** Los aldehídos y las cetonas pueden reaccionar con los alcoholes en presencia de ácido (HCl) dando lugar a la formación de **acetales** y **cetales** respectivamente.



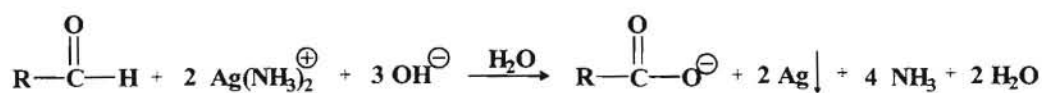
5.- **Reacciones de condensación con derivados nitrogenados.**



6.- Reacciones de oxidación.

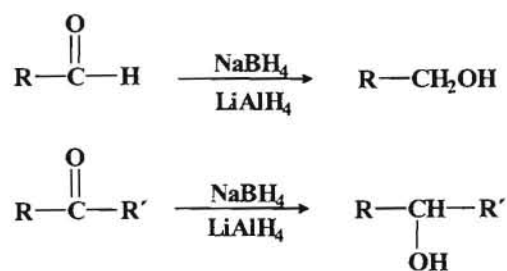


Un caso especial de oxidación de los aldehídos es la *Reacción de Tollens*, también conocida como *Ensayo de Tollens*, donde como oxidante se emplea el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, siendo un ensayo específico de los aldehídos, lo que nos permite determinar la presencia de un aldehído en una muestra.



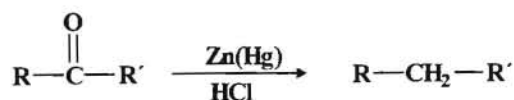
El *Reactivo de Fehling* consiste en un proceso similar empleando un tartrato de Cu(I) que da lugar a un precipitado de color rojo ladrillo debido al precipitado de Cu.

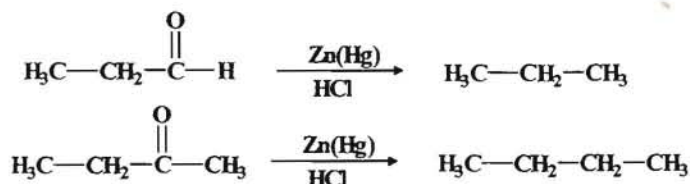
7.- *Reacciones de reducción*. Mediante el empleo de hidruros como el NaBH_4 y LiAlH_4 los aldehídos se reducen a alcoholes primarios y las cetonas a alcoholes secundarios. La diferencia entre ambos hidruros es que el NaBH_4 solo reduce a los aldehídos y cetonas, mientras que el LiAlH_4 es más enérgico y puede reducir ésteres y cloruros de ácido a alcoholes secundarios.



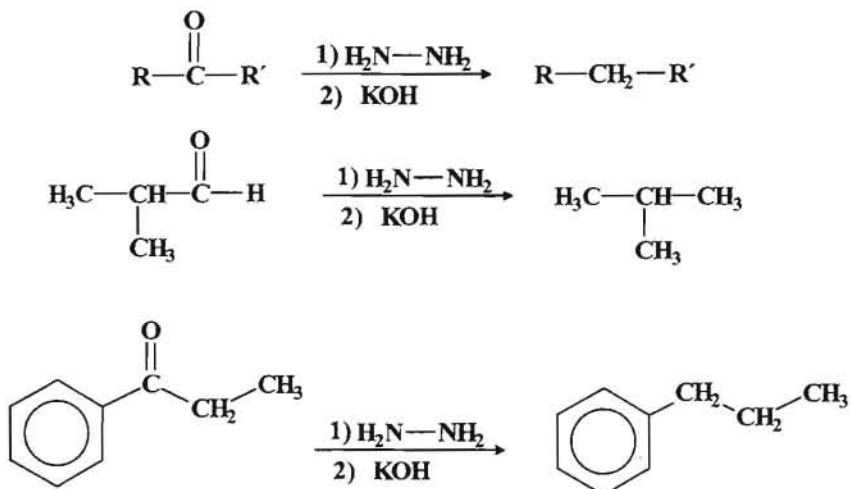
Los aldehídos y cetonas se pueden reducir a alcanos mediante las siguientes reacciones:

Reducción de Clemmensen.



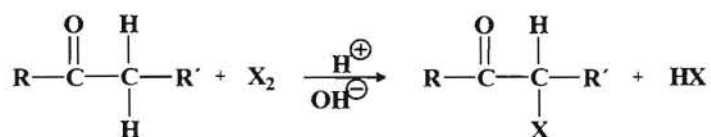


Reducción de Wolf-Kischner.

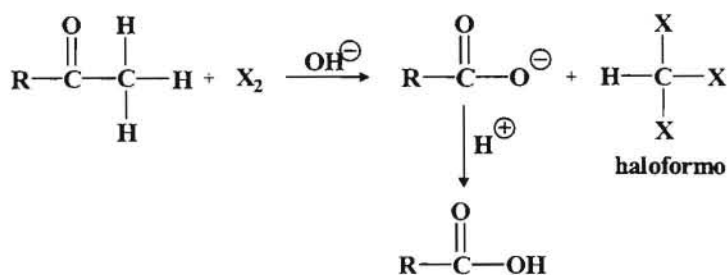


La única diferencia que existe entre estos dos procesos es que uno tiene lugar en medio ácido y el otro en medio básico.

8.- *Reacción de halogenación de las cetonas.* Cuando se hace reaccionar una cetona con halógeno en medio ácido o básico se procede a la halogenación en el carbono α .

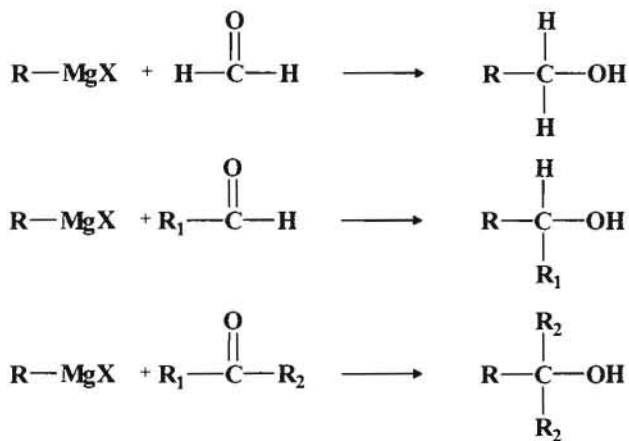


Las metilcetonas experimentan una triple halogenación cuando reaccionan con el halógeno en medio básico.



Esta reacción es específica de las metilcetonas y se conoce también con el nombre de *Ensayo del haloformo*.

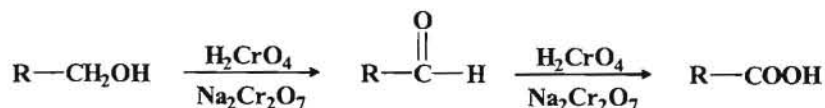
9.- **Reacciones con los Reactivos de Grignard.** Ya vimos al estudiar los alcoholes que los aldehídos y cetonas reaccionan con los reactivos de Grignard dando lugar a alcoholes. Si el aldehído es el etanol obtendremos un alcohol 1°, si es cualquier otro aldehído se obtiene un alcohol 2° y si se trata de una cetona el alcohol es 3°.



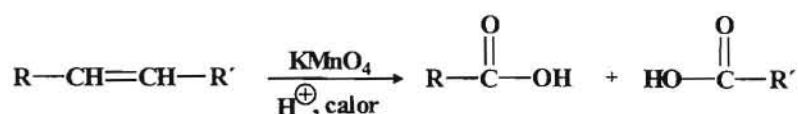
----- 0000000 -----

REACCIONES DE SÍNTESIS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

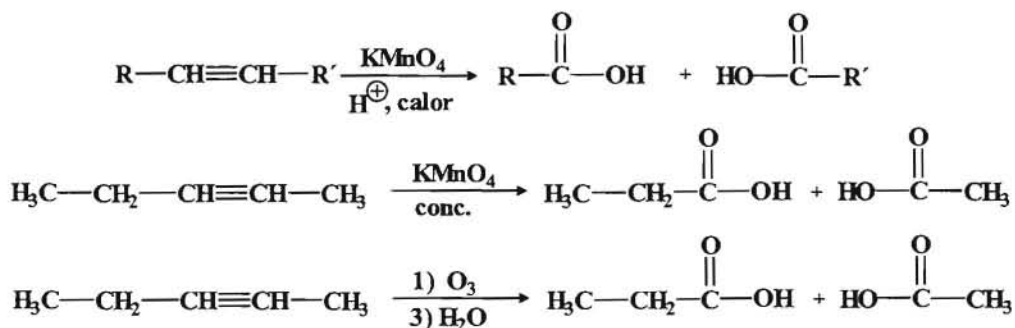
1.- *Oxidación de los alcoholes primarios y aldehídos.* En los temas anteriores ya se ha estudiado la oxidación de alcoholes primarios que mediante oxidantes fuertes se oxidan al ácidos al igual que los aldehídos-



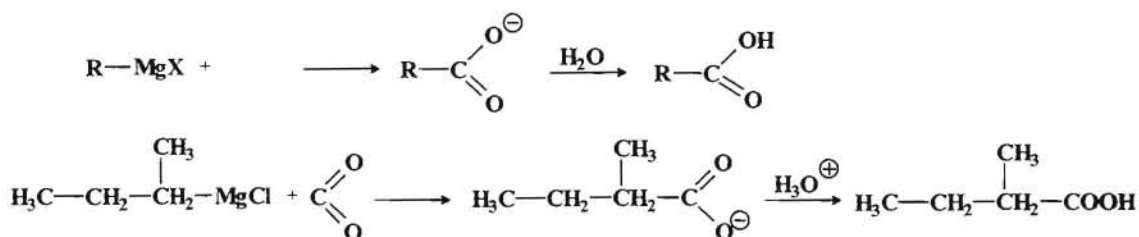
2.- *Ruptura oxidativa de los alquenos con KMnO_4 en condiciones energéticas.* La reacción de un alqueno con KMnO_4 en condiciones energéticas (medio ácido concentrado y caliente) da un ácido.



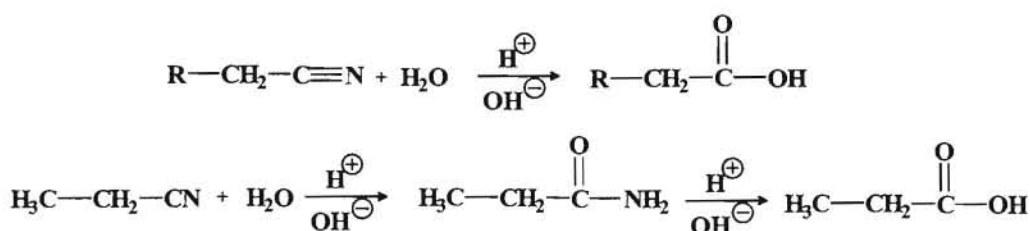
3.- *Ruptura oxidativa del alquinos con KMnO_4 o mediante ozonolisis.* La ruptura oxidativa de los alquinos da lugar a la formación de ácidos.



4.- *Carboxilación de los Reactivos de Grignard.* Los reactivos de Grignard reaccionan con el CO_2 para dar los correspondientes ácidos carboxílicos.

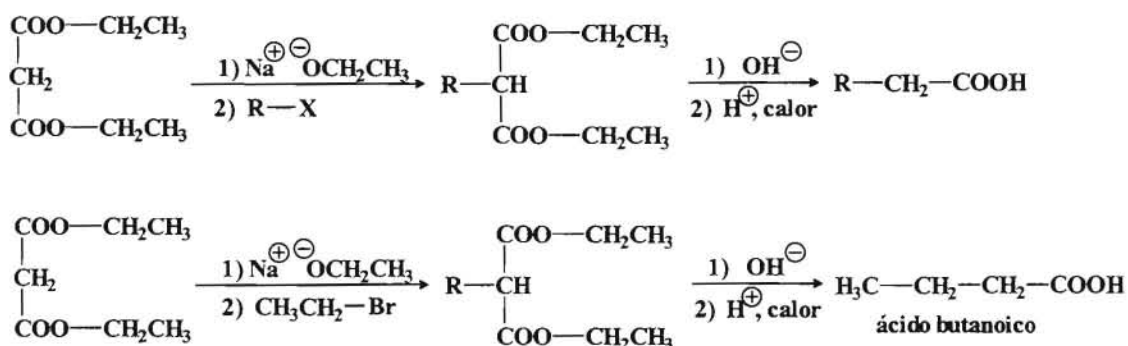


4.- *Hidrólisis de los nitrilos.*



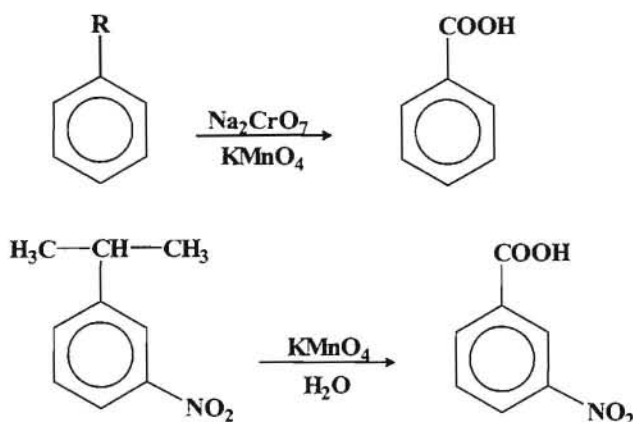
5.- Otras reacciones de obtención de ácidos que se estudiaron con los aldehídos y cetonas son la *Reacción de haloformo* y la *Reacción de Tollens* que son reacciones de oxidación.

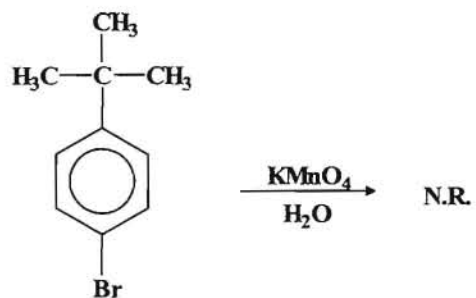
6.- *Síntesis Malónica.* Permite la obtención de ácido carboxílicos a partir del malonato de etilo (éster etílico del ácido propanodicarboxílico).



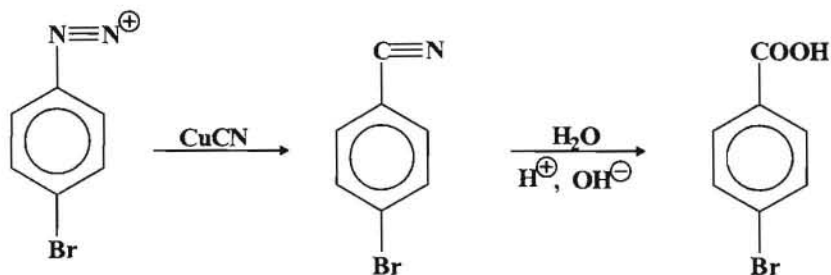
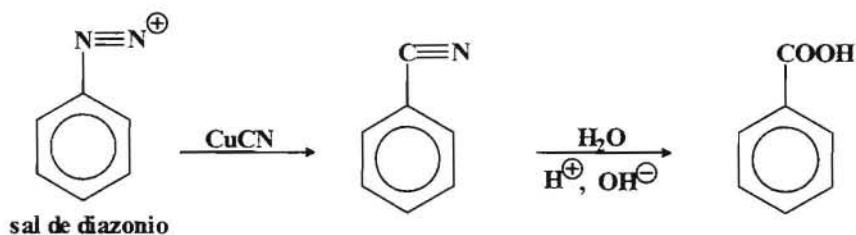
Los ácidos aromáticos se pueden obtener por los siguiente procesos:

7.- *Oxidación de alquibencenos.* Los compuestos aromáticos con hidrógeno bencílico se pueden oxidar a ácido benzoico empleando oxidantes fuertes.





8.- *A partir de las sales de diazonio.* Cuando se hace reaccionar las sales de diazonio con CuCN se obtiene nitrilos aromáticos que por hidrólisis dan el correspondiente ácido carboxílico.

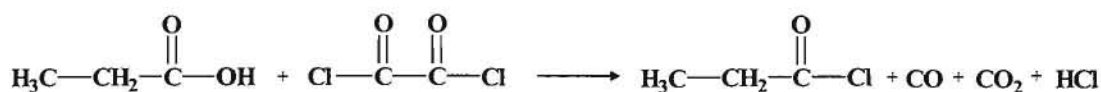


----- ooo0ooo -----

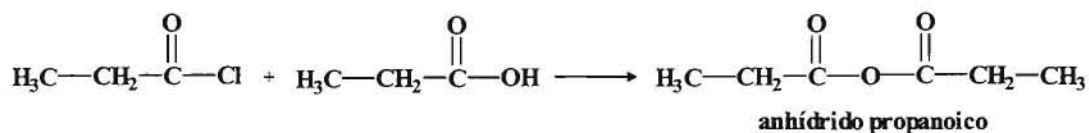
REACCIONES DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

La reacción más característica de los ácidos carboxílicos y que la diferencia de los aldehídos y cetonas es la **Reacción de Sustitución Nucleofílica**, mediante la cual los ácidos carboxílicos se convierten en sus derivados.

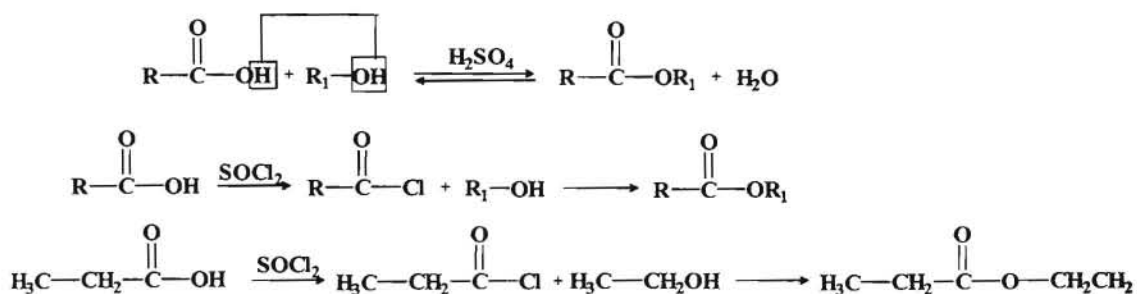
1.- **Conversión a cloruros de ácido.** Los principales reactivos que se emplean son el cloruro de tionilo (SOCl_2) y el cloruro de oxalilo (COCl_2).



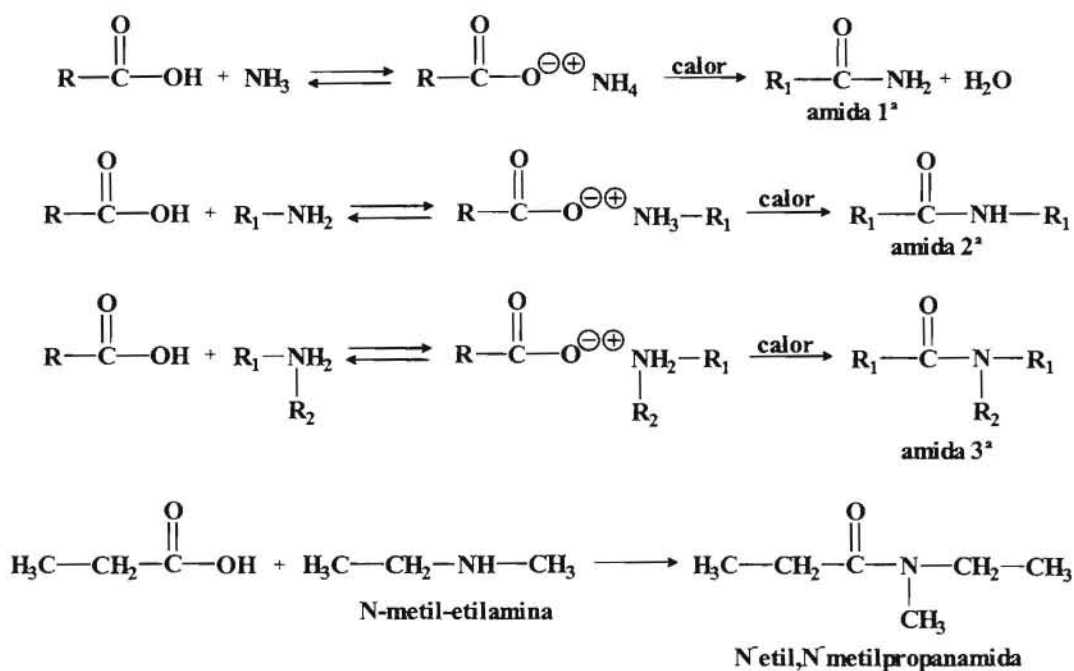
2.- **Conversión a anhídridos.** La reacción de un cloruro de ácido (más reactivo) con un ácido carboxílico permite obtener anhídridos de ácido con buen rendimiento.



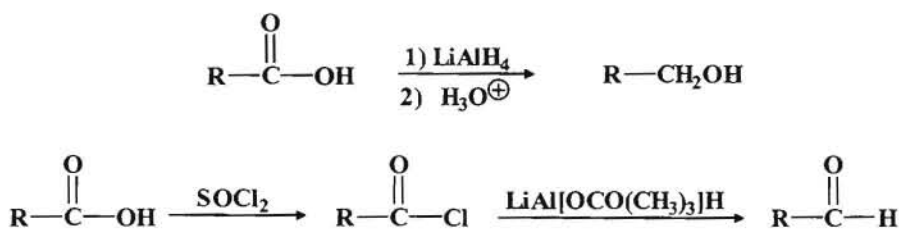
3.- **Conversión a ésteres.** Ya se ha estudiado que la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol da lugar a un éster, siendo una reacción catalizada por ácido, pero que tiene el inconveniente de que se trata de un equilibrio que se desplaza hacia la formación de éster eliminando agua del sistema de reacción. Se puede conseguir un mejor rendimiento en la producción de ésteres transformando el ácido en un cloruro de ácido que es más reactivo, y luego hacerlo reaccionar con el alcohol.



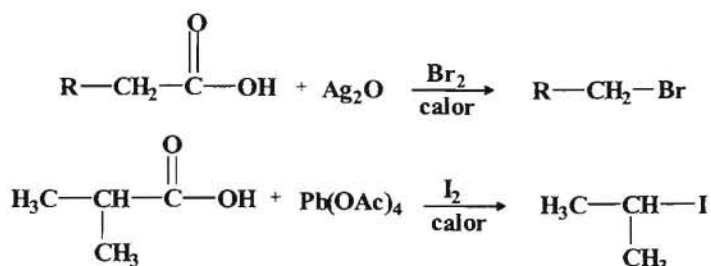
4.- **Conversión a aminas.** La reacción de un ácido carboxílico con amoníaco, aminas primarias y aminas secundarias da lugar a las correspondientes amidas primarias, secundarias y terciarias. Al igual que en la esterificación se consigue un mejor rendimiento empleando un cloruro de ácido en lugar del correspondiente ácido carboxílico.



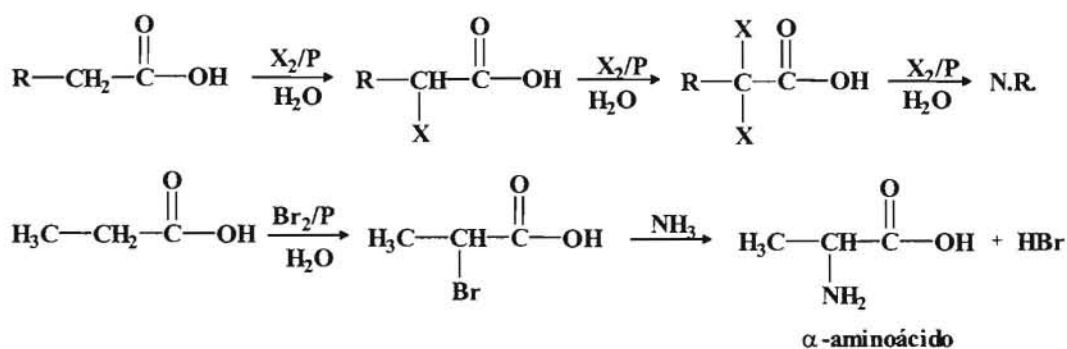
5.- **Reacciones de reducción.** Los ácidos carboxílicos se pueden reducir a aldehídos previa transformación en cloruro de ácido y alcoholes primarios mediante el empleo de hidruros.



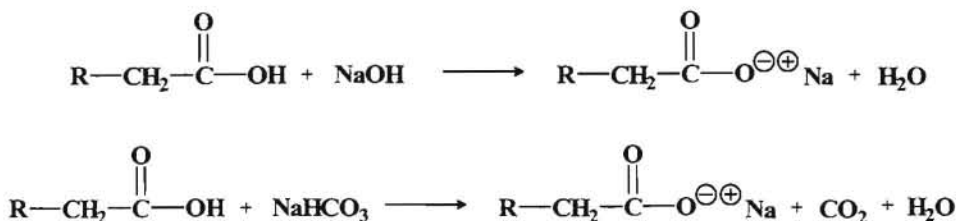
6.- **Reacción de descarboxilación.** También llamada *Reacción de Hunsdiecker* permite obtener un haluro de alquilo con un átomo de carbono menos a partir de un ácido carboxílico por medio de un ion metálico Ag(I), Hg(II), Pb(IV).



7.- **Reacciones de Halogenación.** Los ácidos reaccionan con los halógenos en presencia de fósforo produciéndose la sustitución de un hidrógeno α por un átomo de halógeno. Esta es la *Reacción de Hell-Vollhard-Zelinski*.



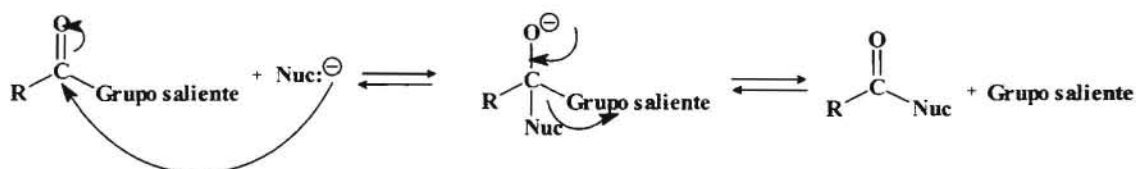
8.- **Reacciones de neutralización.** Los ácidos carboxílicos como ácidos que son reaccionan con las bases dando lugar a la formación de sales.



----- 0000000 -----

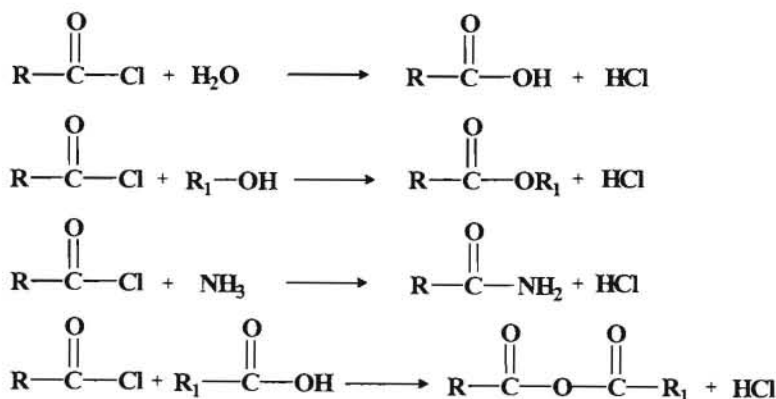
REACCIONES DE LOS DERIVADOS DE ÁCIDO

La reacción más característica de los derivados de ácido es la **Sustitución Nucleofílica** a través de la cual un nucleófilo ataca al carbono electrófilo del grupo carbonilo al mismo tiempo que se produce la salida de un grupo.

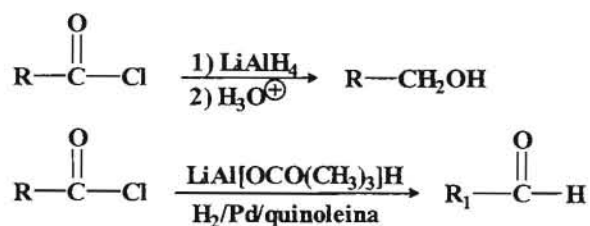


1.- Reacciones de los Cloruros de ácido.

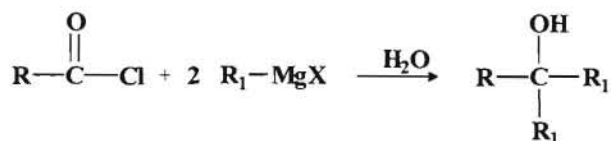
a) Reacciones de conversión en derivados de ácido.



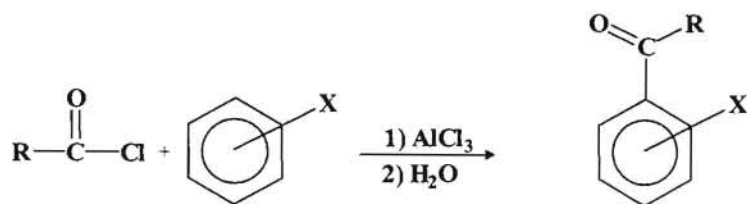
b) Reacciones de reducción.



c) Reacción con reactivos de Grignard.

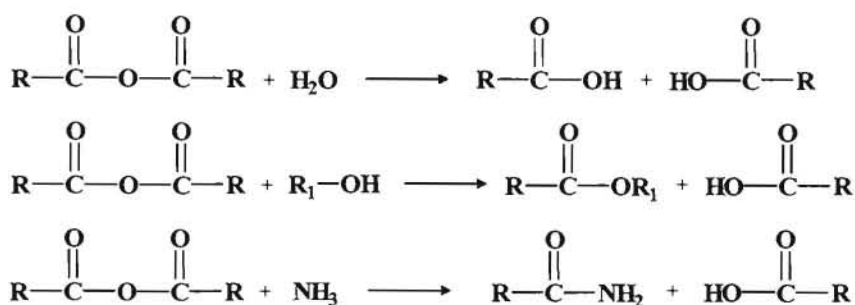


d) *Reacción de acilación de Friedel-Crafts.* El sustituyente del grupo aromático debe ser un grupo activante y habrá que tener en cuenta su efecto orientador.

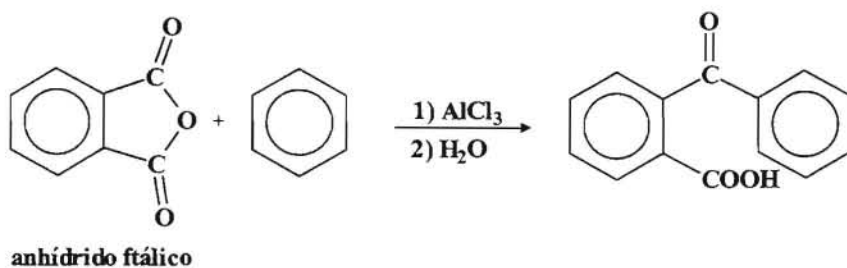
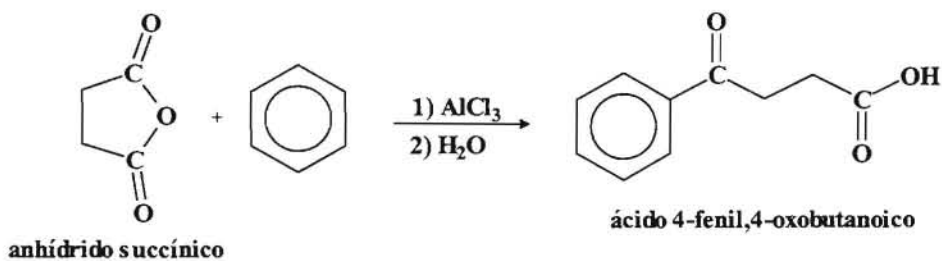
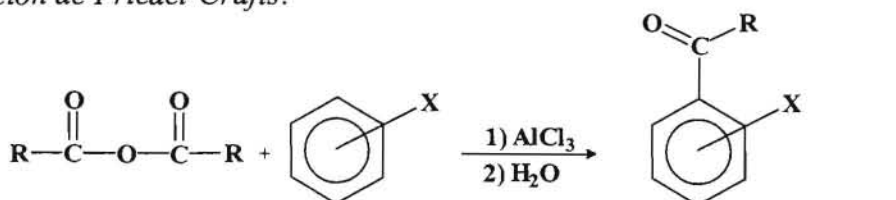


2.- Reacciones de los anhídridos de ácido.

a) *Reacciones de conversión en derivados de ácido.*

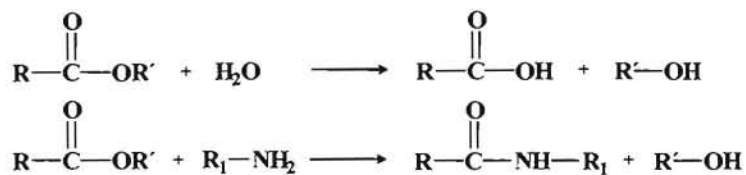


b) *Acilación de Friedel-Crafts.*

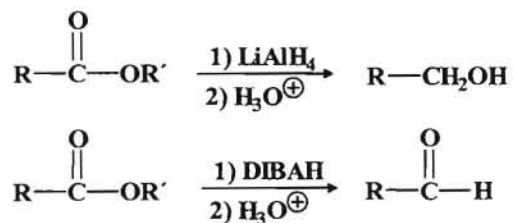


3.- Reacciones de los Ésteres.

a) Reacciones de conversión en derivados de ácido.

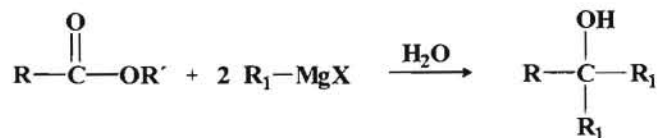


b) Reacciones de reducción.

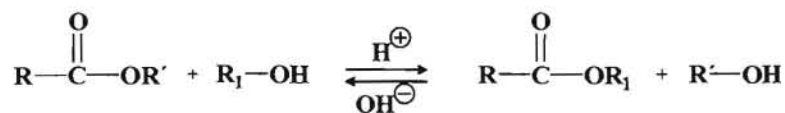


DIBAH = Hidruro de diisobutilaluminio

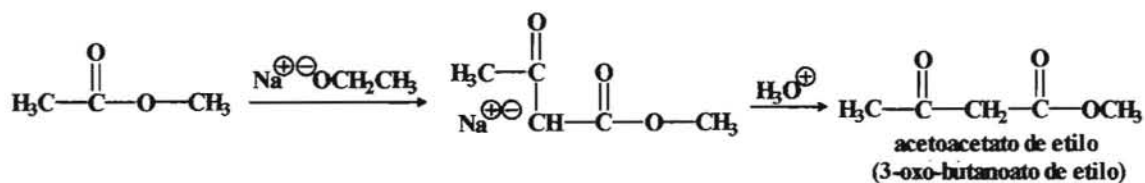
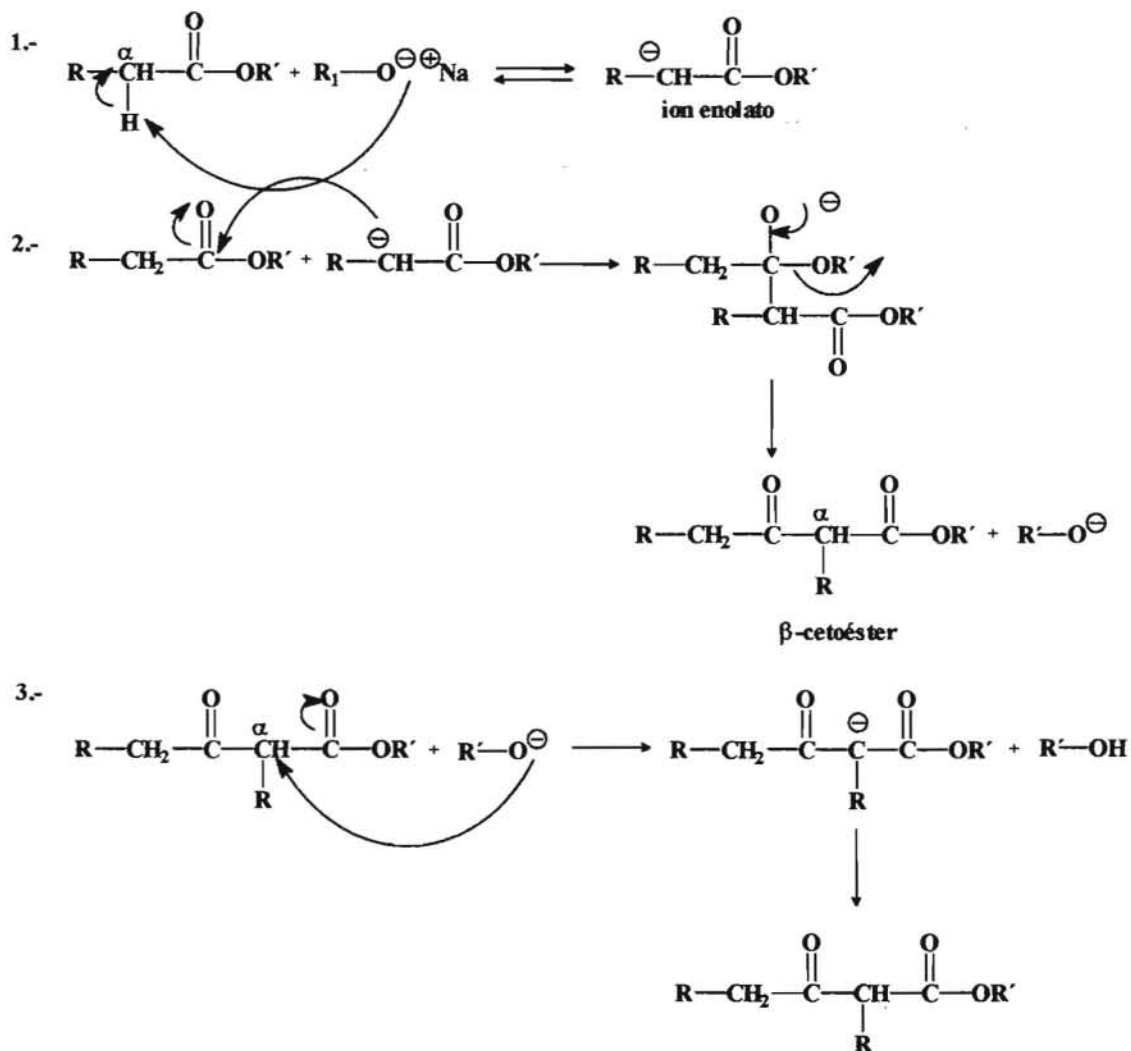
c) Reacción con los reactivos de Grignard.



d) Reacción de transesterificación (Alcoholisis).

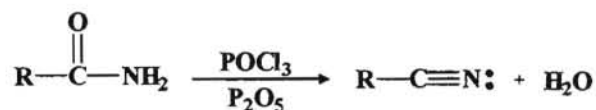
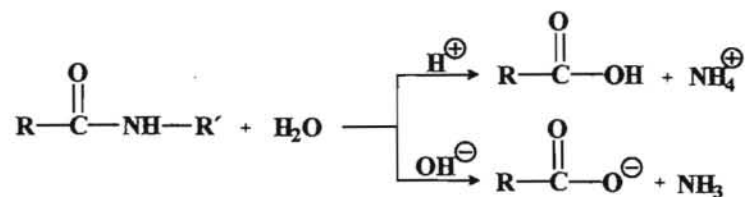


e) Condensación de Claisen.

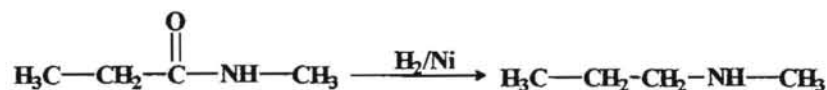
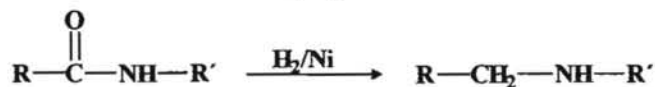
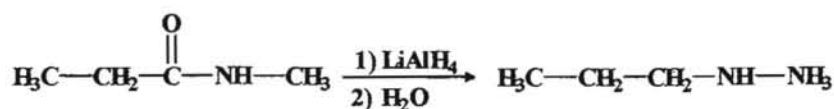
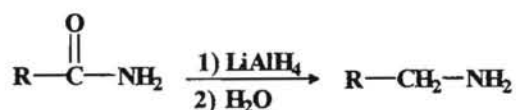


4.- Reacciones de las amidas.

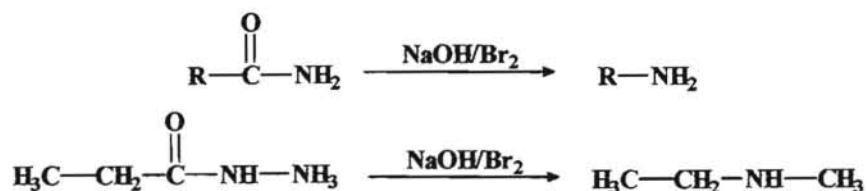
a) Reacciones de conversión en derivados de ácido.



b) Reacción de reducción.

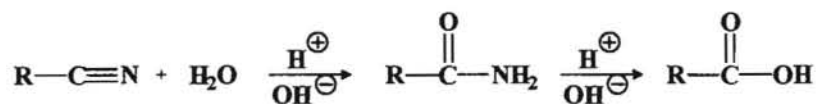


c) Degradación de Hofmann.

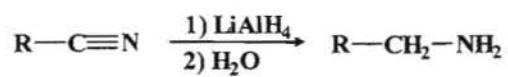


5.- Reacciones de los nitrilos.

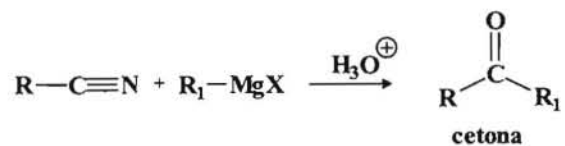
a) Reacciones de conversión en derivados de ácido.



b) *Reacciones de reducción.*



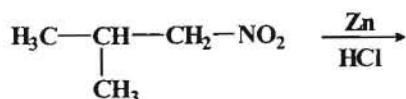
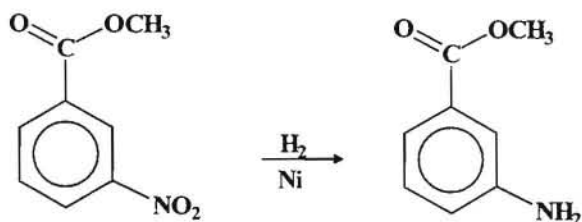
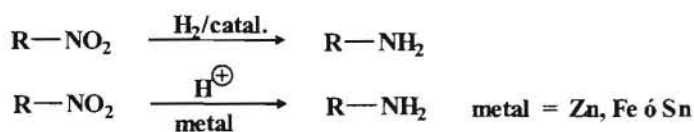
d) *Reacción con reactivos de Grignard.*



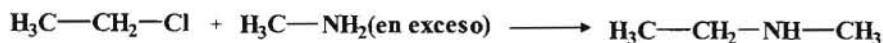
--- 0000000 ---

REACCIONES DE SÍNTESIS DE LAS AMINAS

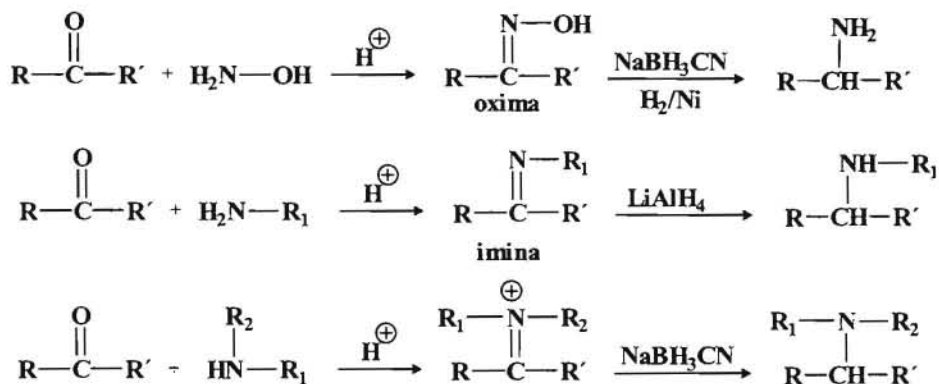
1.- Reducción de Nitrocompuestos.



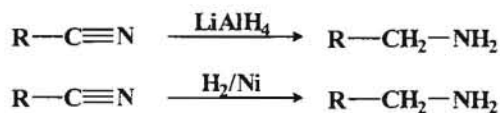
2.- *Reacción de haluros de alquilo con amoníaco o aminas.* Esta reacción tiene el inconveniente de que la amina formada puede volver a reaccionar con el haluro de alquilo, lo cual se evita añadiendo un exceso de amoníaco o de amina.



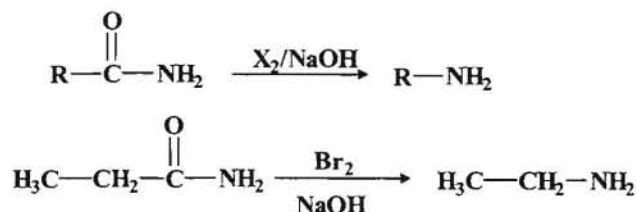
3.- *Aminación reductiva.* Consiste en reducir los compuestos que resultan de la condensación de cetonas o aldehídos con derivados nitrogenados.



4.- **Reducción de nitrilos.** Este procedimiento tiene buen rendimiento en la síntesis de aminas primarias.

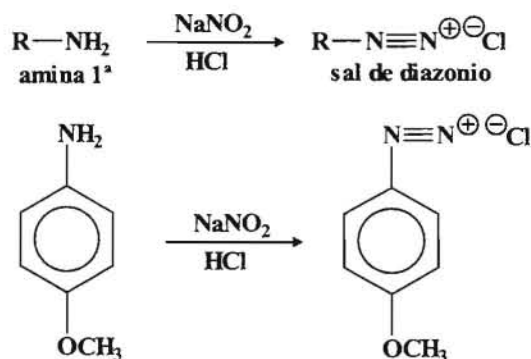


5.- **Degradación de Hoffmann.** Da lugar a una amina con un átomo de carbono menos que la amida de la que deriva.

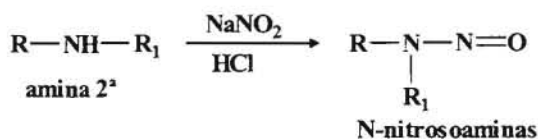


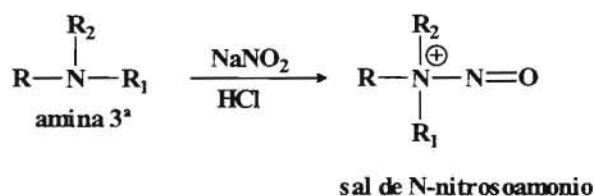
REACCIONES DE LAS AMINAS

1.- **Reacciones de las aminas con ácido nitroso (Reacción de diazotación).**



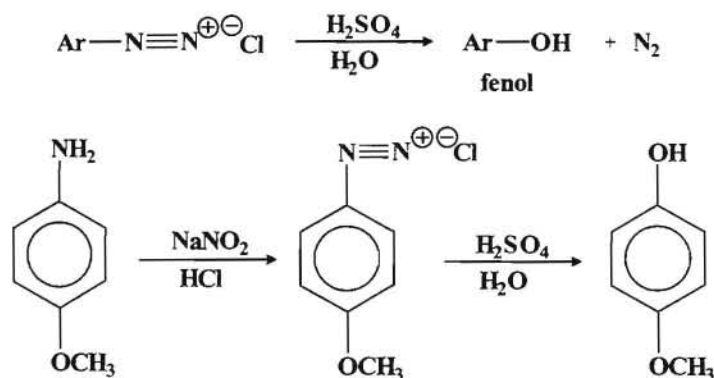
Esta reacción de diazotación solo la experimentan las aminas primarias y desde el punto de vista sintético solo tienen interés las sales de diazonio aromáticas ya que las sales de diazonio alifáticas se descomponen.



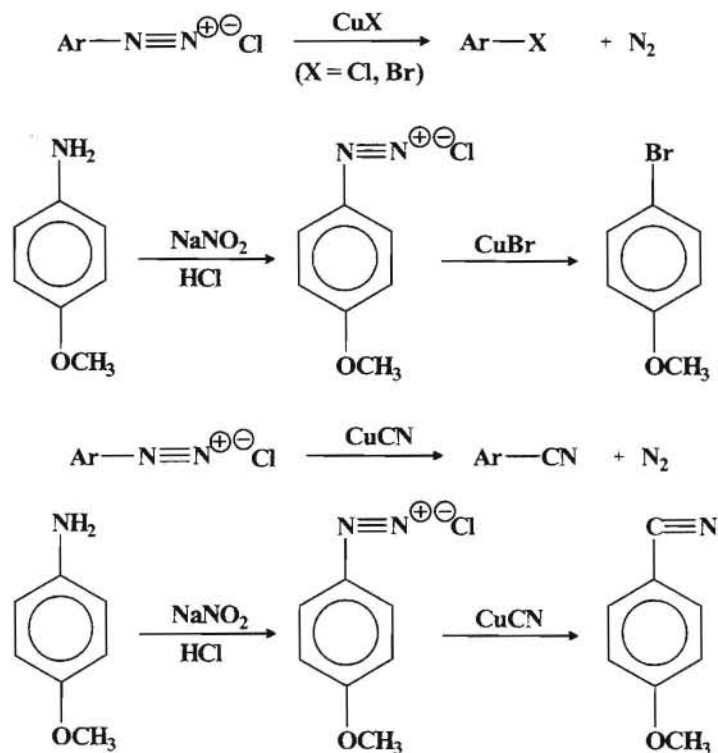


Las sales de diazonio se pueden utilizar como punto de partida para la obtención de diferentes compuestos reemplazando el grupo diazonio por otros grupos funcionales.

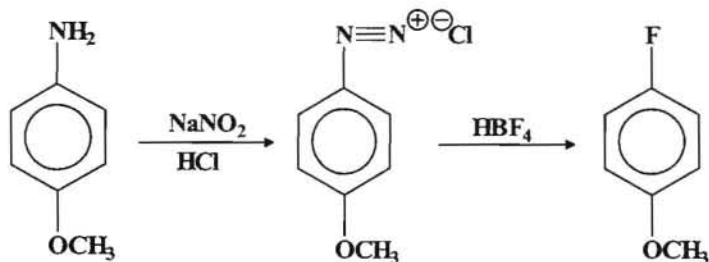
a) *Hidrólisis.*



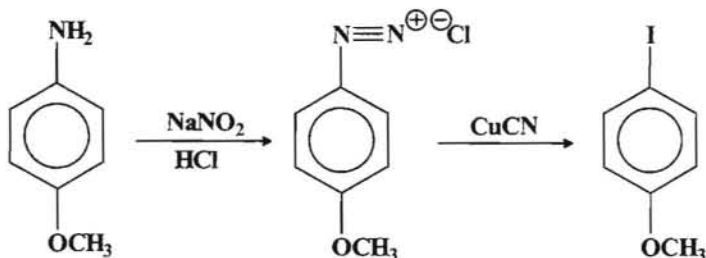
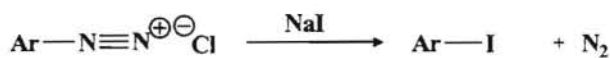
b) *Reacción de Sandmeyer.* En este reacción se reemplaza el grupo diazonio por los grupos halogeno (F, Cl, Br y I) y el grupos ciano(-CN).



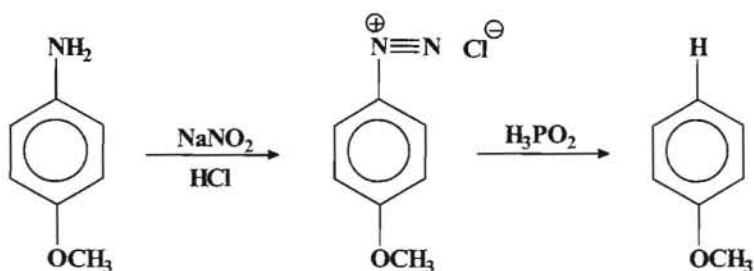
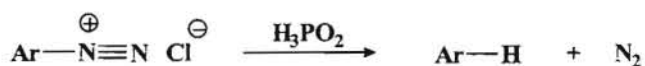
c) *Reacción con HBF₄ para formar los fluoruros.*



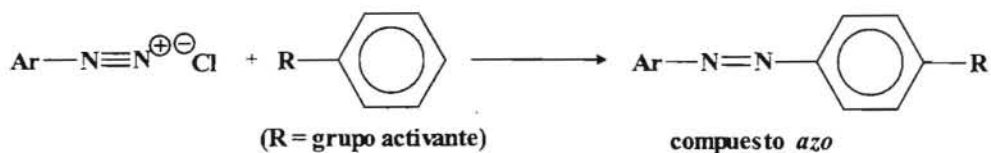
d) *Reacción con NaI para formar los yoduros.*

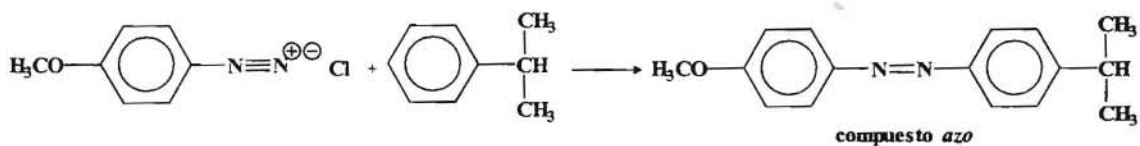


e) *Reemplazo del grupo diazonio por hidrógeno.*



f) *Reacción de copulación.* Se produce esta reacción entre una sal de diazonio y un compuesto aromático activado.

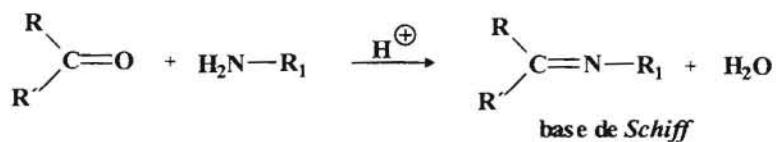




2.- *Reacciones de conversión a amidas.* Ya hemos estudiado que las amidas reaccionan con los derivados reactivos de los ácidos carboxílicos dando las respectivas amidas.



3.- *Reacciones con aldehidos y cetonas para dar Bases de Schiff.*



----- 0000000 -----

9. Glosario.

Campo alto: en un espectro de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$) se refiere a la parte derecha del espectro, la que está más cerca del tetrametilsilano (TMS) de referencia.

Campo bajo: en un espectro de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$) se refiere a la parte izquierda del espectro.

Acetal: grupo funcional que se obtiene por la reacción de un aldehído con un alcohol catalizado por ácido. Se caracteriza por tener un grupo alquilo (- R), dos grupos alcoxi (- OR) y un hidrógeno unidos a un átomo de carbono [$\text{RCH}(\text{OR})_2$].

Acilación de Friedel-Crafts: reacción que se produce entre un cloruro de ácido carboxílico y un compuesto aromático, catalizado por un ácido de Lewis y en la cual un hidrógeno del compuesto aromático es reemplazado por el grupo acilo.

Acoplamiento spin-spin: interacción que se produce entre los spins de un núcleo con uno ó más núcleos vecinos y que da lugar a un desdoblamiento característico de las señales en el espectro de resonancia magnética nuclear.

Adición 1,2: adición en la que dos grupos se unen a átomos de carbono adyacente o vecinales.

Adición 1,4: adición que se produce en un sistema conjugado por la cual dos grupos se unen a los carbonos de los extremos de un sistema de cuatro átomos en el producto.

Adición anti: adición a un doble o triple enlace en la que un nucleófilo y un electrófilo se adicionan por caras opuestas.

Adición electrofílica: se trata de una reacción de adición en la cual el enlace π de un enlace $\text{C} = \text{C}$ es reemplazado por dos enlaces σ cuando se produce la reacción con un reactivo electrofílico.

Adición nucleofílica: reacción de adición que suele ser característica de los aldehídos y cetonas, en la cual un reactivo nucleofílico ataca al carbono electrofílico del grupo carbonilo.

Adición sin: adición a un doble o triple enlace en la que el electrófilo y el nucleófilo se adicionan a la misma cara del enlace múltiple.

Alcanos: reciben este nombre los hidrocarburos saturados.

Alcóxido: nombre que recibe el anión que resulta de la desprotonación del grupo OH de un alcohol.

Aldol: compuesto que se obtiene de la reacción de un aldehído en medio básico y que se caracteriza por poseer un grupo funcional aldehído y un grupo hidroxilo (OH).

Alquenos: reciben este nombre los hidrocarburos insaturados que contienen uno ó más dobles enlaces.

Alquilación de Friedel-Crafts: reacción que tiene lugar entre un halogenuro de alquilo y un compuesto aromático, catalizado por un ácido de Lewis, por medio de la cual un átomo de hidrógeno el anillo aromático es reemplazado por un grupo alquilo.

Alquinos: familia de hidrocarburos que contienen un triple enlace.

Anión acetiluro: anión que se forma por la pérdida del protón de un alquino terminal.

Anión enolato: intermediario aniónico estabilizado por resonancia que se produce cuando se extrae un protón del carbono α de un compuesto carbonílico.

Aquiral: término que se aplica para describir una molécula que carece de carbonos quirales o bien que aún teniendo carbonos quirales no poseen imagen especular ó sus imágenes especulares son superponibles.

Areno: término para referirse a los compuestos aromáticos o a sus derivados.

Aromaticidad: estabilidad asociada a la existencia de un sistema conjugado cíclico plano con un conjunto de orbitales p que contiene un número $(4n + 2)$ de electrones según la regla de Hückel.

Base de Lewis: especie química capaz de donar pares de electrones.

Base de Schiff: nombre que reciben las iminas N-alquiladas.

Benzopireno: Compuesto aromático policíclico que se considera agente causante del cáncer debido a su capacidad para unirse al ADN de las células.

Carácter electrofílico: es la tendencia que tiene una especie química (átomo, ion ó molécula) para aceptar densidad electrónica.

Carácter nucleofílico: es la tendencia que tiene una especie química (átomo, ion ó molécula) para ceder densidad electrónica.

Carbanión: intermedio de reacción constituido por un átomo de carbono trivalente con carga negativa y que posee un par de electrones no compartido.

Carbeno: intermedio reactivo constituido por un átomo de carbono divalente y dos electrones no compartidos. Su carácter es neutro.

Carbocación: intermedio de reacción constituido por un átomo de carbono trivalente con carga positiva.

Carbono primario: átomo de carbono unido químicamente a un solo átomos de carbono.

Carbono secundario: átomo de carbono unido químicamente a otros dos átomos de carbono.

Carbono terciario: átomo de carbono que se encuentra unido químicamente a otros tres átomos de carbono.

Catión-radical: intermedio reactivo al que le falta un electrón con respecto a la molécula neutra estable, presentando un electrón desapareado y una carga positiva.

Centro quiral: átomo de carbono que se encuentra unido a cuatro grupos distintos.

Cetal: grupo funcional que se obtiene por la reacción de una cetona con un alcohol catalizado por ácido. Se caracteriza por tener dos grupos alquilo y dos grupos alcoxi unidos a un átomo de carbono.

α -cetoácido: ácido carboxílico que tiene un grupo carbonilo en la posición α .

β -cetoácido: ácido carboxílico que posee un grupo carbonilo en posición β .

Cíclico: compuesto que posee uno o más anillos en su estructura.

Cicloalcanos: hidrocarburos saturados que están constituidos por cadenas cerradas formando anillos.

Compuestos meso: molécula que presenta un plano de simetría y que son ópticamente inactivas.

Condensación aldólica: proceso por el cual se produce un aldehído o cetona α,β insaturada, mediante la reacción de dos equivalentes de aldehído o cetona seguido de eliminación de agua.

Condensación de Claisen: proceso que se produce cuando se hace reaccionar un éster con una base dando lugar a la formación de un β -cetoéster.

Cromatografía: técnica de separación y purificación de compuestos químicos basada en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases distintas

consiguiéndose la separación en virtud de la diferencia de solubilidad de las moléculas de los componentes en cada una de las fases.

Cuartete.- Señal del ^1H -RMN que presenta cuatro picos y que nos indica que el protón indicado es desdoblado por tres protones próximos.

Descarboxilación: proceso que implica la pérdida de CO_2 por parte de un ácido carboxílico.

Deshalogenación: proceso que implica la pérdida de una molécula de halógeno X_2 por parte de un dihalogenuro.

Deshidrohalogenación: proceso que implica la pérdida de una molécula de HX por parte de un halogenuro de alquilo.

Desplazamiento químico: en un espectro de Resonancia Magnética Nuclear la posición a la cual absorbe un núcleo determinado.

Diastereómeros ó diastereoisómeros: estereoisómeros no son imágenes especulares entre sí.

Diazotación: conversión de una amina primaria aromática en una sal de diazonio por reacción con NaNO_2 en medio ácido. *Nitrosación.*

Dieno acumulado: es aquel dieno en el que los dos dobles enlaces tienen un átomo de carbono común.

Dieno aislado: es aquel dieno en el cual entre los dos dobles enlaces existen uno o más átomos de carbono con hibridación sp^3 .

Dieno conjugado: es aquel dieno en el cual los dos dobles enlaces están alternados con un enlace sencillo.

Dienófilo: en la reacción de Diles-Alder el alqueno que reacciona con el dieno conjugado.

Dienos: compuestos que se caracterizan por presentar dos dobles enlaces en su estructura.

Doblete.- Señal del ^1H -RMN que consiste en dos picos paralelos que indican que un protón es desdoblado por otro.

Efecto de resonancia: efecto de estabilización debido a la deslocalización de los electrones π , donación o desplazamiento de la densidad electrónica por traslape con un sistema π vecino.

Efecto estérico: efecto de desestabilización que se produce por la repulsión entre las nubes electrónicas de grupos que están demasiado próximos unos a otros. También se conoce por *Impedimento estérico*.

Efecto inductivo: efecto de polarización que se produce a través de una serie de enlaces σ , que determina un desplazamiento de la densidad electrónica de ó hacia un centro de carga ó un centro polar.

Electrófilo: especie química deficiente en electrones y que tiende a reaccionar con centros de densidad electrónica, es decir, que tienen exceso de electrones.

Enantiómeros: estereoisómeros que son entre sí imágenes especulares no superponibles.

Enol: grupo funcional en el cual un grupo hidroxilo se encuentra unido a un carbono que forma parte de un doble enlace.

Ensayo del haloformo: ver *prueba del haloformo*.

Ensayo de Lucas: ver *prueba de Lucas*.

Ensayo de Tollens: prueba específica para detectar la presencia de un aldehído en una muestra.

Epóxido: éter cíclico formado por dos carbonos y oxígeno formando un anillo de tres miembros.

Espectro: representación gráfica de la intensidad de las distintas señales que se detectan empleando un determinado métodos espectroscópico en función de la energía incidente.

Espectroscopia: conjunto de técnicas que miden la respuesta de una molécula cuando se hace incidir sobre ella una determinada energía. Se utilizan en la determinación de estructuras orgánicas.

Estereoisómeros: isómeros que se diferencian únicamente en la disposición espacial de los átomos.

Grupo alquilo: grupo funcional constituido por un alcano al cual se le ha extraído un hidrógeno (- R).

Grupo arilo: grupo funcional constituido por un areno al cual se le ha extraído un átomo de hidrógeno de un carbono del anillo (- Ar).

Grupo bencilo: grupo que resulta de sustraer un átomo de hidrógeno del grupo metilo del tolueno ó metil benceno ($C_6H_5 - CH_2 -$).

Grupo protector: grupo funcional que se utiliza para evitar que en una reacción un determinado grupo funcional pueda reaccionar.

Grupo saliente: grupo que es desplazado por un reactivo en una reacción de sustitución o eliminación.

Hemiacetal: producto que se forma por la adición nucleofílica de un alcohol a un aldehído y que se caracteriza por poseer un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un hidrógeno y un grupo hidroxilo unidos a un átomo de carbono $RCH(OR)(OH)$.

Hemicetal: compuesto que resulta de la adición nucleofílica de un alcohol a una cetona y que se caracteriza por poseer dos grupos alquilo, un grupo alcoxi y un grupo hidroxilo unidos a un átomo de carbono $R_1R_2(OR)(OH)$.

Heteroátomo: en una estructura orgánica cualquier átomo que no sea carbono o hidrógeno.

Heterociclo: molécula cíclica en que un anillo contiene uno ó más heteroátomos.

Hidrocarburos: compuestos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno.

Intermediario reactivo: especie metaestable muy reactiva y de vida muy corta que se forman en el transcurso de una reacción química.

Impedimento estérico: ver *efecto estérico*.

Inversión de la configuración: cambio de la configuración que se produce en un centro quiral por la formación de un nuevo enlace en la cara opuesta al centro quiral donde se rompe un enlace.

Ion acetiluro: ver *anión acetiluro*.

Ion halogenonio: intermediario cíclico de tres miembros en el cual un átomo de halógeno tiene una carga formal positiva, el cual se produce en las reacciones de halogenación de los alquenos.

Ion molecular: en espectrometría de masas, el catión-radical que se forma por la pérdida de un electrón de una molécula y que tiene la misma masa molecular que dicha molécula.

Isómero E: isómero geométrico en el cual los dos grupos de mayor prioridad están a lados opuestos de un doble enlace o un anillo.

Isómero Z: isómero geométrico en el cual los dos grupos de mayor prioridad están del mismo lado de un doble enlace ó anillo.

Isómeros configuracionales: estereoisómeros que se pueden interconvertir uno en otro mediante la ruptura y formación de un nuevo enlace covalente.

Isómeros conformacionales: estereoisómeros que se pueden interconvertir por rotación en torno a un enlace sencillo.

Isómeros ópticos: isómeros que se diferencia en la disposición tridimensional de los sustituyentes en torno a uno ó más átomos.

Lactama: amida cíclica.

Lactona: éster cíclico.

Luz polarizada: luz que se obtiene cuando se hace pasar la luz ordinaria a través de un polarizador y que se caracteriza por que los vectores electromagnéticos de todos los fotones están alineados en un solo plano.

Mercaptano: compuesto que se caracteriza por poseer el grupo funcional – SH. También se le denomina *tiol*.

Mezcla racémica: mezcla que es ópticamente inactiva y que esta constituida por la mezcla de cantidades iguales de enantiómeros.

Monómero: unidad química individual a partir de la cual se constituye un polímero.

Multiplete: Señal del ^1H -RMN que consiste en varios picos, que nos indica que un protón dado es desdoblado por cinco o más protones próximos.

Nitrosación: Ver *diazotación*.

Nucleófilo: reactivo rico en electrones y que por lo tanto tiende a reaccionar con centros de carga positiva.

Olefina: nombre con el se conocen los alquenos.

Ópticamente activo: compuesto que hace girar el plano de luz polarizada.

Ópticamente inactivo: compuesto que no hace girar el plano de la luz polarizada.

Orientador *meta*: grupo funcional sobre un anillo aromático que dirige la sustitución electrofílica aromática hacia a posición *meta*.

Orientador *orto-para*: grupo funcional sobre una anillo aromático que dirige la sustitución electrofílica aromática hacia las posiciones *orto-para*.

Ozonólisis: proceso oxidativo que tiene lugar cuando se hace reaccionar un doble o triple enlace con ozono en medio reductor (Zn/H_2O).

Pico base: es el pico más intenso de un espectro de masas.

Plano de simetría: plano imaginario a través de una molécula de forma que la mitad de la molécula es la imagen especular de la otra mitad.

Plásticos: polímeros que se pueden calentar y moldear.

Polarímetro: aparato que se utiliza para medir la actividad óptica.

Polímero: molécula grande que se forma por la unión de varias unidades individuales (*monómeros*) que se repiten.

Proyección de Fischer: tipo de notación que se emplea para determinar la configuración absoluta de una molécula con carbonos quirales.

Prueba del haloformo: ensayo químico que permite identificar la presencia e una metilcetona.

Prueba de Lucas: ensayo químico que permite distinguir alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Radical: especie química que se caracteriza por poseer un solo electrón no apareado en un átomo.

Reactivo de Grignard: reactivo organometálico que se caracteriza por poseer un átomo de carbono unido a un átomo de magnesio.

Resolución: separación de los dos componentes puros de una mezcla racémica.

Ruptura heterolítica: ruptura de un enlace de forma que los dos electrones del mismo se desplazan hacia uno de los dos átomos enlazados.

Ruptura homolítica: ruptura de un enlace en la que cada uno de los electrones se desplaza con los átomos que estaban enlazados.

Saponificación: proceso de obtención de jabones mediante la hidrólisis de ésteres e ácidos grasos con hidróxido acuoso.

Selectividad: preferencia por la formación de un producto con respecto a otros posibles.

Singlete: Señal del espectro de ^1H -RMN que consiste en un único pico que nos indica que un protón determinado no tiene ningún protón próximo que lo desdoble.

Solvatación: distribución de las moléculas del disolvente alrededor de un soluto.

Tautomerización: transformación de una estructura en otra mediante unos cambios que afectan a la posición de unión de un átomo e hidrógeno y a la posición de uno o más enlaces π . Ejemplo la tautomería cetoenólica.

Tensión angular: desestabilización originada por la deformación de los ángulos de enlace normales entre átomos en un compuesto cíclico.

Tensión de torsión: desestabilización que se presenta en un isómero conformacional al pasar de una disposición alternada a una disposición eclipsada.

Tiol: ver *mercaptanos*.

Triplete: Señal del espectro de ^1H -RMN que consiste en tres picos y que nos indica que un protón determinado es desdoblado por dos protones próximos.

Vulcanización: formación de enlaces cruzados en un polímero por calentamiento con azufre.

10. Bibliografía.

- Carey, F.A. (1999). *Química Orgánica*. Madrid: Editorial McGraw-Hill.
- Ege, S. (1997). *Química Orgánica*. Tomo I. *Estructura y Reactividad*. Barcelona: Editorial Reverté S.A.
- Ege, S. (1997). *Química Orgánica*. Tomo II. *Estructura y Reactividad*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Fox, M.A.; Whitesell, J.K. (2000). *Química Orgánica*. Madrid: Editorial Pearson Education.
- Garcia Fraile, A.; Teso Vilar, E. (1992). *Análisis Orgánico*. Madrid: Editorial U.N.E.D.
- Hart, H.; Craine, L.E.; Hart, D.J. (1995). *Química Orgánica*. México: Editorial McGraw-Hill.
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1997). *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*. Madrid: Editorial Síntesis.
- McMurry, J. (2001). *Química Orgánica*. Madrid: Internacional Thompson Editores.
- Morrison, R.T.; Boyd, R.N. (1992). *Química Orgánica*. Madrid: Editorial Addison-Wesley Iberoamericana.
- Primo Yúfera, E. (1994). *Química Orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*. Tomo I. Barcelona: Editorial Reverteés S.A.
- Primo Yúfera, E. (1995). *Química Orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*. Tomo II. Barcelona: Editorial Reverté S.A.
- Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E. (1999). *Química Orgánica*. Barcelona: Editorial Omega. S.A.
- Wade, L.G. (1993). *Química Orgánica*. Mexico: Editorial Prentice-Hall.