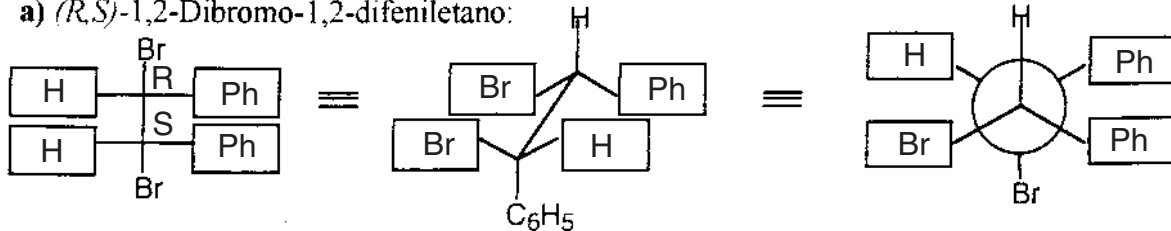
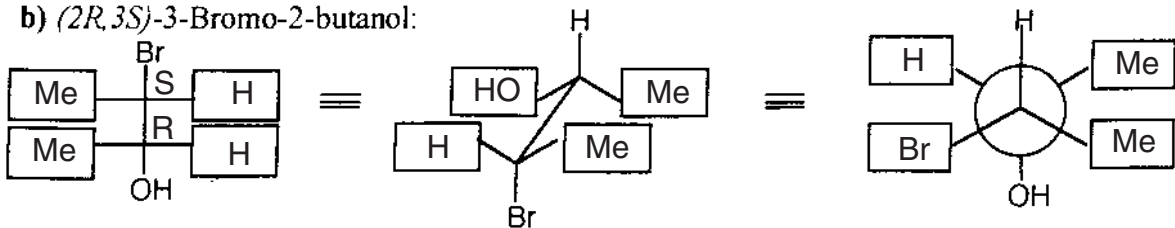


QUIMICA ORGANICA (CURSO 1999-2000) EXAMEN PARCIAL (05-02-2000)

NOMBRE Y APELLIDOS: GRUPO:

1 (30 puntos)

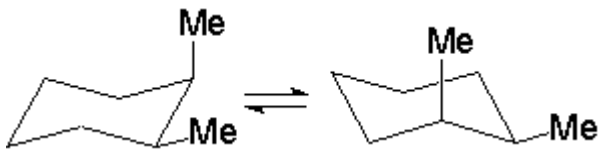
1.1) Complete las proyecciones correspondientes:

a) (*R,S*)-1,2-Dibromo-1,2-difeniletano:b) (*2R,3S*)-3-Bromo-2-butanol:

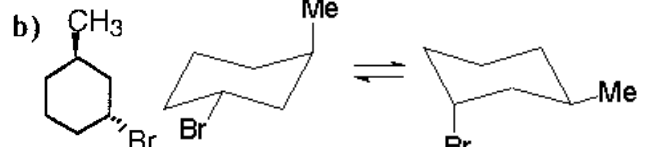
c) ¿Presentan actividad óptica los compuestos anteriores? Razónelo.

El compuesto a es una forma meso y su elevada simetría le impide tener actividad óptica. El compuesto b tiene dos estereocentros, no es una forma meso por la diferente sustitución y sí será ópticamente activo.

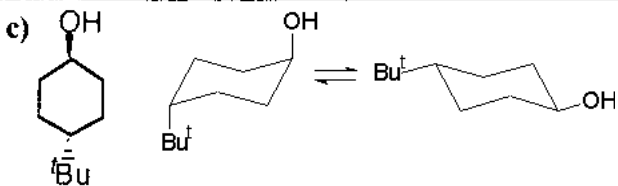
1.2) Represente las conformaciones en equilibrio de los siguientes compuestos, indicando razonadamente cuál es la más estable:

a) *cis*-1,2-Dimetilciclohexano

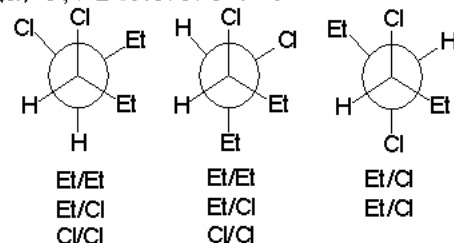
Las dos conformaciones son energéticamente idénticas porque contienen un metilo axial y otro ecuatorial. Estarán en una proporción 1:1 en el equilibrio



Las dos conformaciones no son energéticamente equivalentes porque una tiene un metilo y la otra un Br en axial. El grupo más voluminoso es el metilo por lo que la conformación de la derecha, con el Me ecuatorial debe ser la más estable.

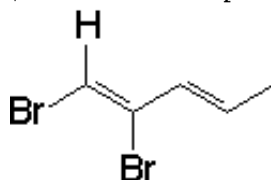
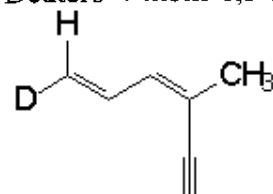


La conformación con los grupos en ecuatorial, donde no interaccionan con el interior del anillo, será la más estable.

d) (*R,S*)-3,4-Diclorohexano

La conformación con el menor número de interacciones gauche es la más estable.

1.3) Formule los siguientes compuestos, indicando la estequiometría correcta:

a) (*1Z,3E*)-1,2-Dibromo-1,3-pentadienob) (*1E,3Z*)-1-Deutero-4-metil-1,3-hexadien-5-ino

2 (18 puntos)

2.1) Indique con una cruz, en cada una de las siguientes parejas, el reactivo más nucleófilo frente a CH_3Br en etanol. Razone la respuesta.

a) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ó $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

La trimetilfosfina tiene un par de electrones sin compartir en el fósforo y actuará de nucleófilo de manera análoga a la trimetilamina. Sin embargo, el trimetilborano tiene un átomo de boro deficiente en electrones, hibridado sp^2 y con un orbital p vacío. El boro es por tanto electrófilo.

b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ó $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

El etóxido sódico tiene una carga formal negativa sobre el oxígeno, lo que le hace tener una densidad electrónica mayor sobre este átomo que en el metanol.

c) CH_3NH_2 ó $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Los grupos metilo son dadores de electrones por lo que el nitrógeno con mayor densidad electrónica y, por tanto, más nucleófilo, será el que tenga mayor número de estos grupos.

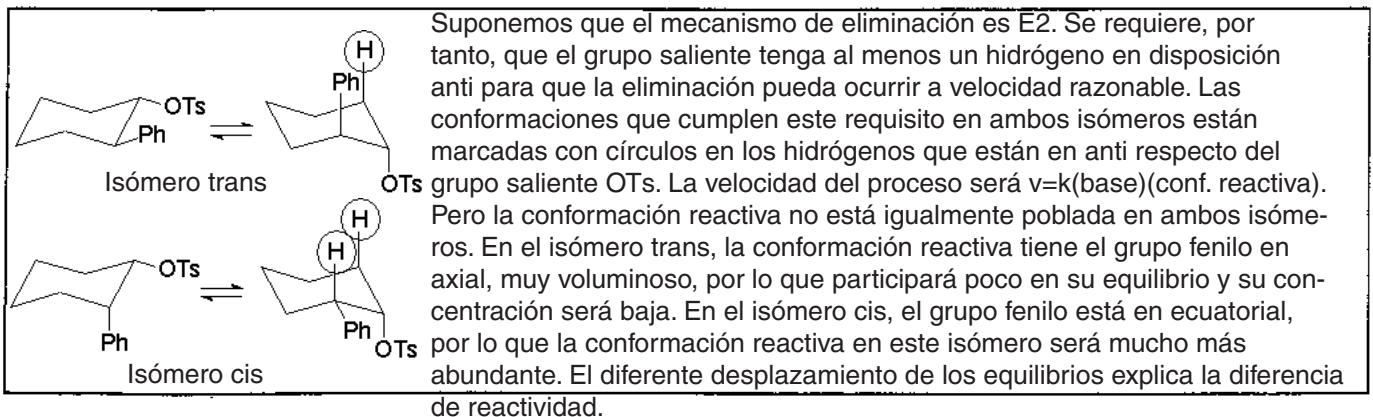
d) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ ó $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$

En este caso los dos alcóxidos tienen carga formal negativa sobre el oxígeno. La diferencia de nucleofilia viene dada por la accesibilidad del oxígeno al ataque de una especie exterior. En el *terc*-butóxido, el carbono unido al oxígeno está muy ramificado, creando un gran impedimento estérico.

e) NH_3 ó NH_4Cl

El amoníaco tiene un par de electrones no compartido sobre el nitrógeno que le da propiedades nucleófilas. En el cloruro amónico el nitrógeno ha puesto a compartir ese par con un hidrógeno, tiene una carga positiva formal y no puede actuar como nucleófilo. En todo caso, el contraión cloruro podría atacar al bromometano pero la mayor electronegatividad del cloro frente al nitrógeno hace que aquél sea peor nucleófilo que el amoníaco.

2.2) Explique, mediante una fórmula en perspectiva o una proyección de Newman, por qué el tosilato de *cis*-2-fenilciclohexilo elimina ácido tosilico (TsOH) 10^4 veces más rápido que el isómero *trans*.



2.3) Coloque los siguientes compuestos en orden *creciente* de pK_a (protones subrayados). Razone la respuesta:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

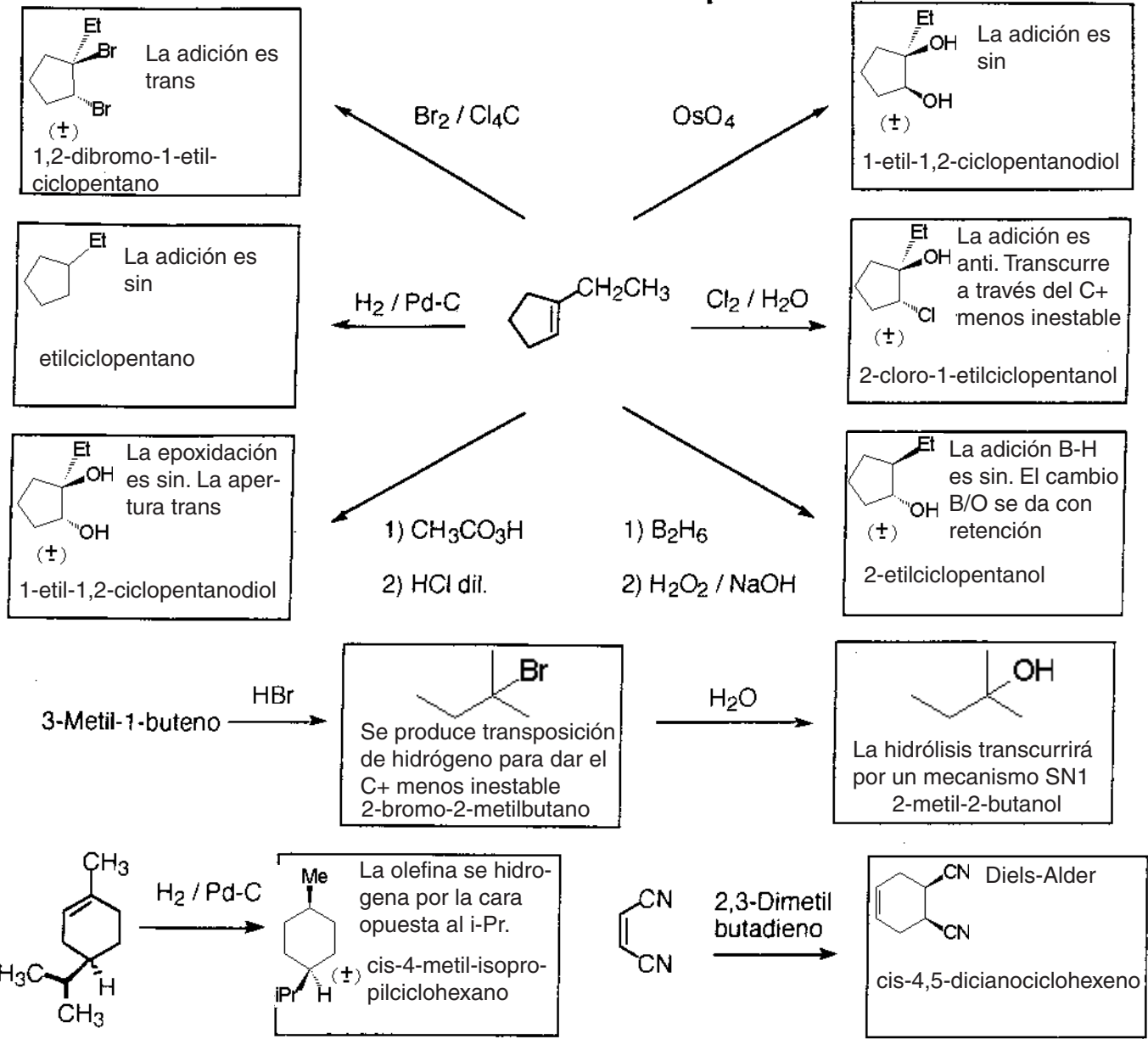
Menor pK_a

b	a	c	e	d
---	---	---	---	---

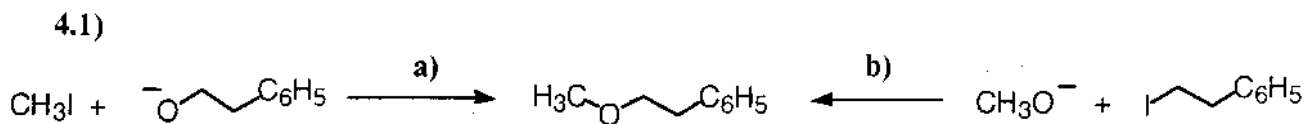
 Mayor pK_a

Un valor menor de pK_a significa una mayor acidez. De todos los compuestos indicados, los más ácidos son los alcoholes ya que en la base conjugada la carga negativa está sobre un oxígeno. De los dos alcoholes será más ácido el que tenga la carga más deslocalizada. El grupo CF_3 , fuertemente electronegativo, se ocupa de deslocalizar la carga. En alcanos, alquenos y alquinos, la carga queda en la base conjugada sobre carbonos sp^3 , sp^2 y sp , respectivamente. A mayor carácter s de la hibridación del carbono que soporta la carga, mayor estabilización de ésta. Por ello, el alquino es el más ácido de los tres.

3 (20 puntos) Complete las siguientes reacciones, formulando (con indicación de la estereoquímica) y dando un nombre sistemático al producto mayoritario resultante en cada caso.



4 (12 puntos) Indique, razonando la respuesta, cuál es el camino mejor [a) ó b)] para obtener los productos indicados en el centro de cada apartado siguiente:

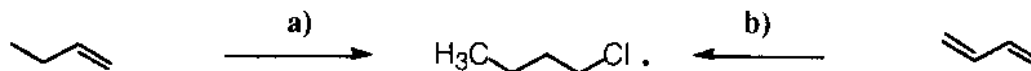


	Camino a	Camino b
Nucleófilo	1°	metílico
Haluro	metílico	1°

No hay unas grandes diferencias en las características estéricas y de nucleofilia en ambos casos. Pero el camino a es mucho mejor porque no hay posibilidad de competencia de la eliminación. En el camino b el metóxido, actuando como base, puede eliminar una molécula de HI del 2-fenil-1-iodoetano, dando lugar a una mezcla de productos.

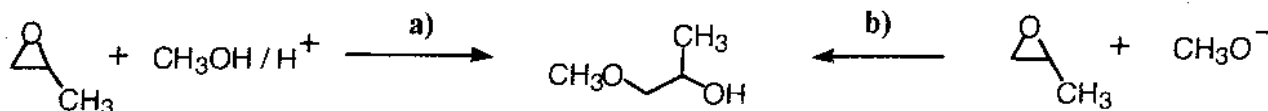
..... (sigue al dorso)

4.2)



El camino a daría el producto si se utilizan peróxidos, ya que se necesita que la reacción sea anti-Markovnikov. En el camino b el producto se obtiene por adición conjugada de HCl al dieno y posterior reducción del 1-cloro-2-buteno resultante. Pero la adición 1,4 siempre va acompañada de algo de adición 1,2 y en el camino b son necesarios dos pasos de reacción. Así que el camino a es mejor, utilizando peróxidos.

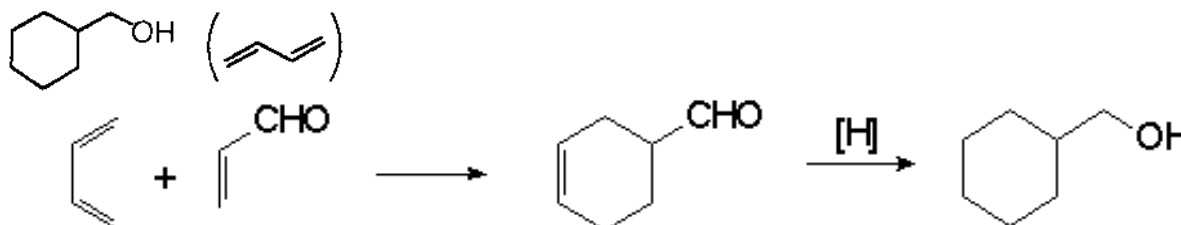
4.3)



La apertura de epóxidos en medio ácido transcurre a través del "cuasi-C+" menos inestable. Por tanto, el camino a da lugar al regioisómero contrario del indicado. Sin embargo, la apertura de epóxidos en medio básico transcurre por un mecanismo similar al SN2, donde el control estérico es fundamental. El camino b sí dará lugar al producto buscado.

5 (20 puntos) Proponga una síntesis para cada uno de los siguientes productos, empleando los compuestos indicados entre paréntesis, entre otros reactivos o sustratos.

5.1)



La reacción de Diels-Alder no se puede hacer directamente con el alcohol porque en el dienófilo se necesita que haya un grupo atractor de electrones. El grupo CH₂OH es sin embargo dador de electrones.

5.2)

