

QUÍMICA ORGÁNICA (CURSO 1999/2000) 2º EXAMEN PARCIAL (19-05-2000)

APELLIDOS Y NOMBRE: _____ GRUPO: _____

1 (20 puntos)

Justificar razonadamente qué miembro de cada pareja de compuestos es más ácido:

1.1. *p*-nitrofenol y *m*-nitrofenol.

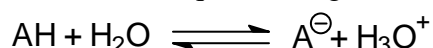
1.2. Ácido 2-nitroacético y ácido propanoico.

De forma similar justificar qué compuesto es más básico:

1.3. Anilina y *o*-metoxianilina.

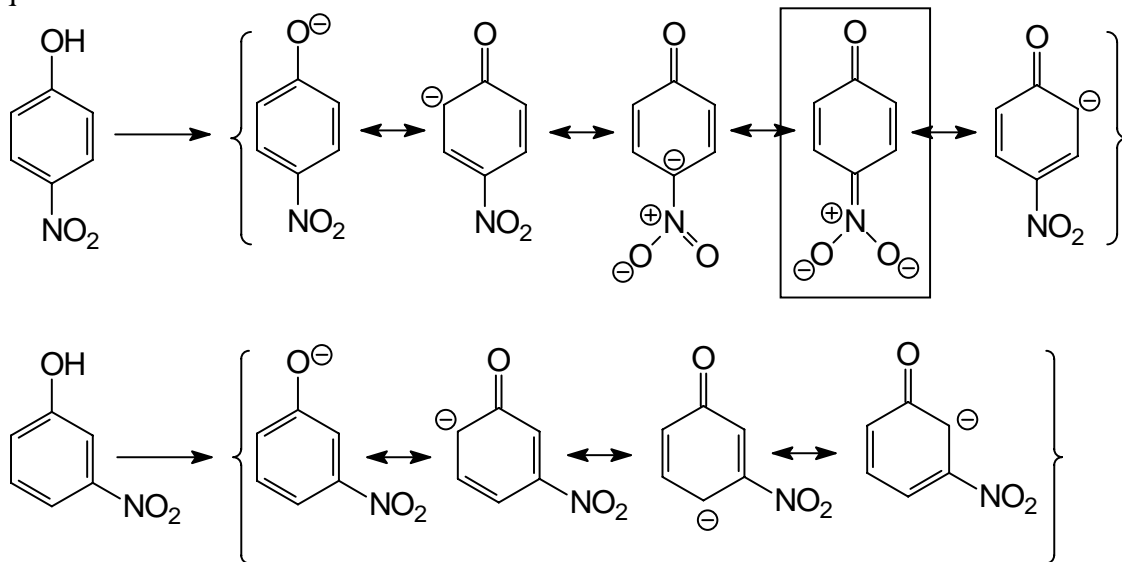
1.4. Piridina y pirrol.

Para definir la acidez consideraremos el equilibrio siguiente:



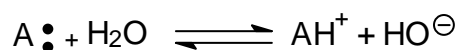
Cuanto más esté desplazado el equilibrio a la derecha, mayor será la acidez de la especie AH. Una aproximación interesante para comprender la acidez de sustancias semejantes es estudiar la estabilidad de la base conjugada, el anión A^- . Cuanto más estable sea éste, mayor será la acidez de AH.

1.1. La estabilidad de los aniones del *p*- y *m*-nitrofenol se puede inferir de sus formas resonantes. Como puede verse, la carga negativa de la base conjugada, el fenóxido, se deslocaliza hacia el anillo aromático. Tan sólo en el caso del *p*-nitrofenol el grupo nitro, muy electronegativo, puede deslocalizar la carga negativa directamente. La forma resonante del recuadro simboliza esa situación. Por tanto, el *p*-nitrofenol será más ácido que su isómero meta.



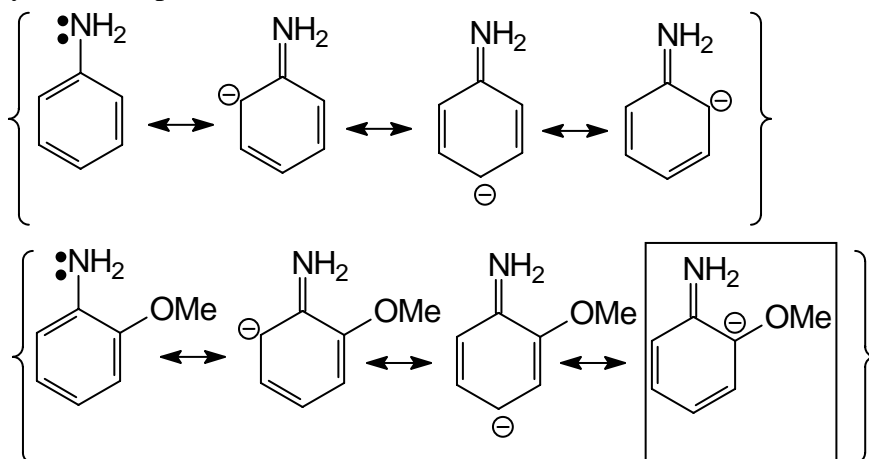
1.2. El anion carboxilato del ácido 2-nitroacético es más estable que el del ácido propanoico porque la carga negativa se puede deslocalizar mediante el grupo nitro. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, el grupo nitro del ácido 2-nitroacético sólo puede actuar por efecto de su electronegatividad (efecto inductivo), ya que la existencia de un carbono sp^3 entre él y el grupo carboxilato impide la conjugación por resonancia.

La basicidad de un compuesto debe entenderse según el equilibrio siguiente:

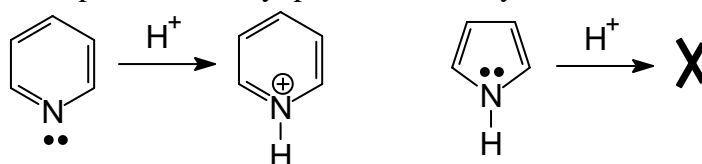


En este caso la mayor o menor basicidad de una serie de especies semejantes se puede entender en función de la disponibilidad del par de electrones de A. Si éstos se encuentran deslocalizados por la influencia de grupos electronegativos, la basicidad será menor que en el caso de no existir esos grupos.

1.3. En la o-metoxianilina la forma resonante indicada en el recuadro es especialmente inestable porque el grupo OMe es capaz de estabilizar cargas positivas por compartición de sus pares de electrones solitarios del oxígeno, pero no negativas ya que existe una repulsión importante con esos pares no compartidos del oxígeno. Por tanto el par de electrones del nitrógeno en la o-metoxianilina está menos deslocalizado hacia el anillo aromático y es el compuesto más básico.



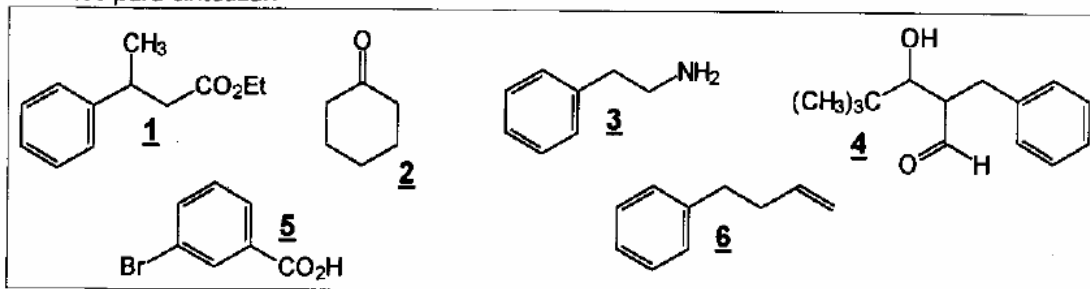
1.4. Entre la piridina y el pirrol, decidir quién es más básico es mucho más fácil. El pirrol es aromático gracias a la aportación del par de electrones del nitrógeno a la nube pi. Gracias a ella se cumple la regla de Hückel de $4n+2$ (6) para la aromaticidad. Si el pirrol compartiera esos electrones con una especie externa, la aromaticidad se perdería y eso es una situación muy inestable. Por tanto el pirrol es muy poco básico. En la piridina, los 6 electrones de la nube pi se consiguen con los tres dobles enlaces del anillo y el nitrógeno no necesita aportar su par de electrones sin compartir para conseguirla. Por tanto, en la piridina el par de electrones está disponible para poder ser compartido con una especie exterior y, por tanto, es muy básica.



2

2.1. (60 puntos) Sintetizar cada uno de los productos indicados con números a partir de los sustratos señalados con letras mayúsculas aplicando cada una de las reacciones indicadas con letras minúsculas, entre otras reacciones. Algunos de los sustratos (letras mayúsculas) pueden ser utilizados en más de un proceso.

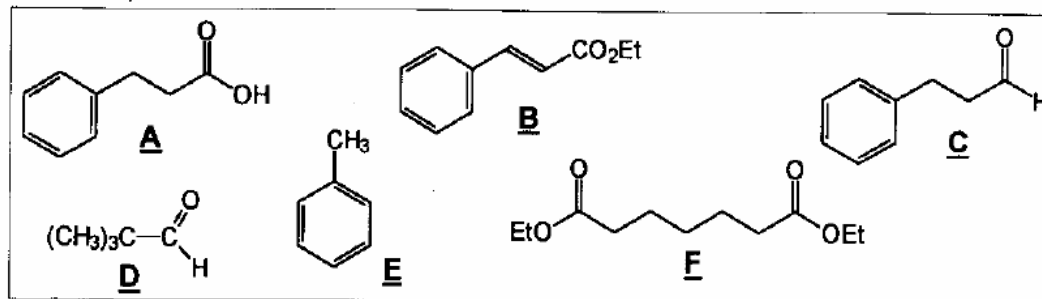
Productos para sintetizar:



Reacciones indicadas:

a	b	c	d	e	f
Sal de diazonio	Adición de Michael	Reacción de Wittig	Dieckmann (Claisen cíclica)	Degradación de Hofmann	Reacción aldólica

Sustratos de partida:



Compuesto final	Compuesto de partida	Reacción	Reactivos
1	B	b	Me_2CuLi
2	F	d	Base relativamente fuerte (NaOEt)
3	A	e	1) Cl_2SO , 2) NH_3 , 3) $\text{Br}_2 / \text{NaOH}$
4	C y D	f	NaOH
5	E	a	1) $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$, 2) Fe / HCl , 3) $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$, 4) CuBr , 5) KMnO_4
6	C	c	Reacción con el iluro de fósforo más simple $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$

2.2. (20 puntos) Indicar detalladamente el mecanismo de dos de las reacciones anteriormente utilizadas (letra minúscula).

