

QUÍMICA ORGÀNICA II

Exercicis

M. Lluïsa Bennasar Fèlix
Tomàs Roca Estrem

Departament de Farmacologia i Química Terapèutica
Unitat de Química Orgànica
Facultat de Farmàcia



TEXTOS DOCENTS

282

QUÍMICA ORGÀNICA II

Exercicis

M. Lluïsa Bennasar Fèlix
Tomàs Roca Estrem

Departament de Farmacologia i Química Terapèutica
Unitat de Química Orgànica
Facultat de Farmàcia

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

Aquest manual constitueix el material didàctic corresponent a les classes pràctiques o seminaris de l'assignatura Química Orgànica II, que s'imparteix durant el segon semestre del primer any del Pla d'estudis de 2002 de l'ensenyament de Farmàcia.

El manual consta d'una introducció, on es revisa molt breument la reactivitat bàsica dels principals compostos funcionalitzats amb enllaços senzills, estudiada a l'assignatura precedent Química Orgànica I, i de tres capítols que corresponen als tres blocs temàtics del programa teòric de l'assignatura («Compostos funcionalitzats amb enllaços múltiples carboni-carboni», «Sistemes aromàtics» i «Compostos carbonílics»). A cadascun d'aquests capítols es pot trobar, a més d'un repàs de les principals propietats i reaccions dels compostos estudiats i una visió esquemàtica de les interconversions que afecten els diferents grups funcionals, un conjunt d'exercicis i problemes per posar en pràctica les qüestions prèviament estudiades a les classes teòriques.

Els exercicis estan marcats amb tres lletres diferents —(B), (M) i (A)—, d'acord amb el seu grau de dificultat. Els exercicis de tipus (B) són exercicis de nivell bàsic, d'aplicació directa dels conceptes estudiats prèviament. Al nostre parer, l'estudiant hauria de ser capaç de resoldre'ls per ell mateix, simplement consultant el material recollit a les classes teòriques o bé un llibre bàsic de química orgànica. Amb la intenció d'afavorir el treball i l'esforç de l'alumnat, cap d'aquests exercicis té resposta.

Els exercicis classificats com a (M) són els més nombrosos. Són exercicis de nivell mitjà, i, per tant, per a la resolució es requereix un bagatge químic superior al que cal per als exercicis de tipus (B). Alguns d'aquests exercicis, marcats amb la notació (R), tenen resposta al final del bloc. El nivell mitjà és el nivell òptim que l'alumnat hauria d'assolir per a cada bloc temàtic. Finalment, els exercicis classificats com a (A) són de nivell alt i tots tenen resposta (R).

La recopilació de tots aquests exercicis no s'ha fet partint de zero, sinó que incorpora una bona part de l'experiència acumulada pels diferents professors de la nostra Unitat que han impartit l'assignatura Química Orgànica al llarg dels anys.

Esperem que aquest manual pugui ser d'utilitat no només per als estudiants que s'inicien en la matèria sinó també per als professors encarregats dels seminaris de l'assignatura.

Barcelona, desembre de 2003

M. Lluïsa Bennasar Fèlix

Tomàs Roca Estrem

ÍNDEX

INTRODUCCIÓ

Reactivitat dels principals compostos funcionalitzats amb enllaços senzills	7
--	----------

BLOC TEMÀTIC 1

Compostos funcionalitzats amb enllaços múltiples carboni-carboni	13
Alquens i alquins (exercicis 1-15).	17
Sistemes π -deslocalitzats (exercicis 16-28)	23
Respostes seleccionades	27

BLOC TEMÀTIC 2

Sistemes aromàtics	29
Sistemes aromàtics. Reaccions del benzè i els seus derivats (exercicis 1-27)	33
Heterocicles aromàtics (exercicis 28-33)	41
Respostes seleccionades	43

BLOC TEMÀTIC 3

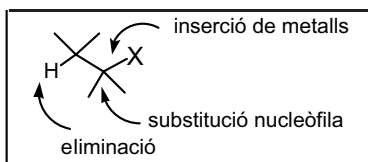
Compostos carbonílics	47
Aldehids i cetones. Reaccions d'addició nucleòfila (exercicis 1-15)	53
Àcids carboxílics i derivats. Reaccions de substitució en el grup acil (exercicis 16-31)	57
Reaccions sobre la posició α de compostos carbonílics. Reaccions de condensació (exercicis 32-68).	63
Carbohidrats (exercicis 69-75)	75
Respostes seleccionades	79

INTRODUCCIÓ

REACTIVITAT DELS PRINCIPALS COMPOSTOS FUNCIONALITZATS AMB ENLLAÇOS SENZILLS

(Nota per a l'estudiant: la majoria d'aquestes reaccions s'han estudiat durant el primer semestre del curs, a l'assignatura Química Orgànica I. Altres reaccions d'aquests compostos i alguns mètodes per a la seva preparació s'estudiaran al llarg de Química Orgànica II, en implicar la participació de grups funcionals amb enllaços múltiples.)

HALOGENURS D'ALQUIL (HALOALCANS)

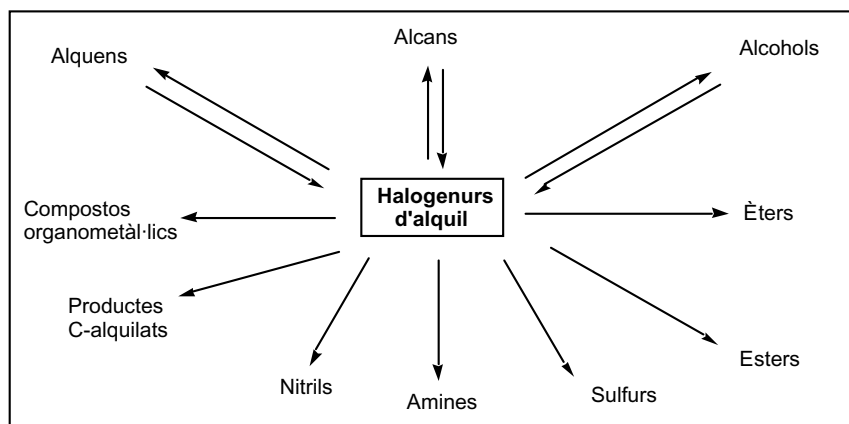


- Els halogenurs d'alquil experimenten reaccions de substitució nucleòfila amb nucleòfils d'oxigen, sofre, nitrogen i carboni, a través de mecanismes SN1 o SN2.
- Els halogenurs d'alquil experimenten reaccions d'eliminació en medi bàsic per donar alquens.
- Els halogenurs d'alquil (i també els halogenurs de vinil o d'aril) experimenten reaccions d'inserció de metalls per donar compostos organometàl·lics, els quals es poden considerar equivalents de carbanions.

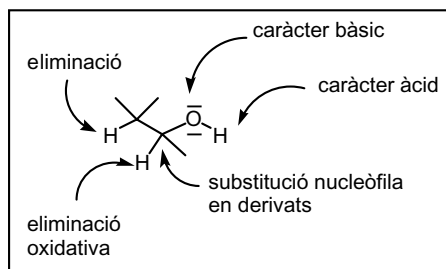
Principals mètodes de preparació

- A partir d'alcans, per halogenació radicalària.
- A partir d'alcohols, per substitució nucleòfila.
- A partir d'alquens, per reacció d'addició electròfila.

Principals relacions entre halogenurs d'alquil i altres grups funcionals:



ALCOHOLS



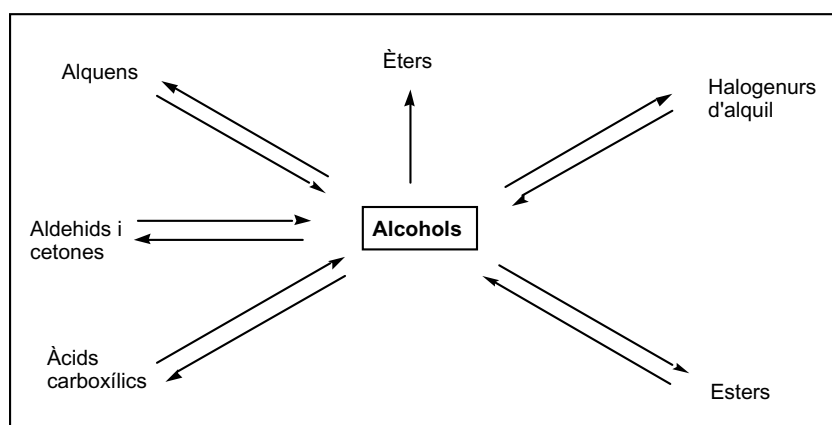
- El grup hidroxil té propietats bàsiques i pot actuar com a nucleòfil, especialment en reaccions amb compostos carbonílics.
- El grup hidroxil té propietats àcides. Les corresponents espècies conjugades (ions alcòxid) es comporten com a bases fortes i nucleòfils potents.
- En medi àcid, els alcohols experimenten reaccions de substitució nucleòfila (amb hidràcids) per donar halogenurs d'alquil, i reaccions d'eliminació per donar alquens.

- Els alcohols, a través dels corresponents esters sulfònics, experimenten reaccions de substitució nucleòfila i eliminació, de manera anàloga als halogenurs d'alquil.
- Els alcohols s'oxiden a aldehids (o a àcids carboxílics) i cetones.

Principals mètodes de preparació

- A partir d'halogenurs d'alquil, per substitució nucleòfila.
- A partir de compostos carbonílics, per reducció.
- A partir de compostos carbonílics, per addició d'organometàl·lics.
- A partir d'esters, per hidròlisi.

Principals relacions entre alcohols i altres grups funcionals:



AMINES

- La química de les amines està determinada pel caràcter bàsic (i nucleòfil) de l'àtom de nitrogen. Les amines formen sals amb àcids inorgànics (també amb àcids carboxílics) i participen com a nucleòfils en reaccions de substitució amb halogenurs d'alquil, en reaccions d'addició a aldehids i cetones, i en reaccions d'addició-eliminació amb derivats d'àcids carboxílics.
- Les amines primàries i secundàries es comporten com àcids molt dèbils. Les espècies conjugades (ions amidur) s'utilitzen com a bases fortes per induir desprotonacions, en particular de compostos carbonílics.

Principals procediments per a la preparació d'amines

- A partir d'halogenurs d'alquil, per substitució nucleòfila.
- A partir d'amides, imines, oximes, nitroderivats, nitrils i azides, per reducció.
- A partir d'amides, per hidròlisi.

Principals relacions entre amines i altres grups funcionals:

