

QUÍMICA

3°. De un compuesto A se sabe que contiene 31,8 % de C y 4,64 % de H. La fusión de 0,1535 g. de A con peróxido sódico, acidificación con HNO₃ y precipitación con AgNO₃ produjo 0,1910 g. de AgBr. Si A se trata con óxido de plata húmedo se obtiene un producto, de reacción neutra, que por oxidación con permanganato alcalino produce un ácido monobásico del mismo número de átomos de carbono que A. El ácido producido a partir de 0,2392 g. de A consume 15,84 ml. de disolución 0,1 N de NaOH para su neutralización.

Proponer estructuras posibles de A, indicando razonadamente la más probable. Pesos atómicos: Ag=107,9. Br=79,9.

Resuelto por Jal en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4233&p=20033#p20035>

https://es.wikipedia.org/wiki/Fusi%C3%B3n_con_per%C3%B3xidos

<http://www.quimicaorganica.org/haluros-de-alcanoilo/447-haluros-de-alcanoilo-reduccion-de-rosenmund.html>

<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/rosenmund-reduction.shtm>

Química orgánica moderna; Rodger W. Griffin <https://books.google.es/books?id=qczDaJkEpSEC&pg=P307>

No se dan masas molares de O, C, ni H, tomamos O=16, C=12 y H=1

En el precipitado de AgBr está todo el bromo de la muestra

$$\frac{0,1910 \text{ g AgBr} \cdot \frac{79,9 \text{ g Ag}}{107,9+79,9 \text{ g AgBr}}}{0,1535 \text{ g muestra}} = 0,5294 = 52,94\%$$

31,8+4,64+52,94=89,38, luego queda un 10,62% que asumimos de O

Calculamos la fórmula empírica, tomamos 100 g por sencillez y los % pasan a ser gramos

$$C: \frac{31,8}{12} = 2,65 \text{ mol C}; H: \frac{4,64}{1} = 4,64 \text{ mol H}$$

$$Br: \frac{52,94}{79,9} = 0,663 \text{ mol Br}; O: \frac{10,62}{16} = 0,664 \text{ mol O}$$

Dividimos por el menor para obtener el número de moles relativos

$$C: \frac{2,65}{0,663} \approx 4; H: \frac{4,64}{0,663} \approx 7; Br: 1; O: 1$$

La fórmula empírica es C₄H₇OBr, y su masa fórmula molar 4·12+7+16+79,9=150,9 g/mol

Planteamos la valoración ácido base

n.equivalentes ácido=n.equivalentes base

$$\frac{0,2392}{M} \cdot 1 = 0,01584 \cdot 0,1 \Rightarrow M = \frac{0,2382}{0,001584} = 150,4$$

Luego masa fórmula coincide con la empírica

El tratamiento con Ag₂O húmedo sustituye el Br por un grupo alcohol, y la oxidación lo convierte en ácido sin variar el número de carbonos, luego la posición del Br es terminal

Cuando enunciado indica “se obtiene un producto de reacción neutra”, se refiere a que no es un ácido; el alcohol es ligeramente ácido pero no lo tenemos en cuenta.

Calculamos el número de insaturaciones

$$ni = C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2} = 4 + 1 - \frac{7}{2} - \frac{1}{2} = 1$$

La insaturación puede ser un doble enlace o una cetona / aldehído:

-Si la insaturación está asociada al oxígeno, el O no puede ser terminal o produciría otro ácido por la oxidación y no sería monobásico, luego sería cetona y no habría dobles enlaces.

-Si la insaturación está asociada al doble enlace el O no puede tener un doble enlace y podría ser un alcohol no terminal que se oxidase a cetona o un éter.

Estructuras posibles:

A1: $\text{CH}_3\text{-CH-CO-CH}_2\text{Br}$	1-bromobutan-2-ona
A2: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	4-bromobutan-2-ona
A3: $\text{CH}_2\text{=COH-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	4-bromobut-1-en-2-ol
A4: $\text{CH}_3\text{-CHOH=CH-CH}_2\text{Br}$	4-bromobut-2-en-2-ol
A5: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CHOH-CH}_2\text{Br}$	1-bromobut-2-en-2-ol
A6: $\text{CH}_2\text{=CH-CHOH-CH}_2\text{Br}$	1-bromobut-3-en-2-ol
A7: $\text{CH}_2\text{=CH-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	etenil-2-bromoetil-éter
A8: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH=CHBr}$	etil-2-bromoetenil-éter
A9: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COBr}$	bromuro de butanoilo

Razonar la mas probable:

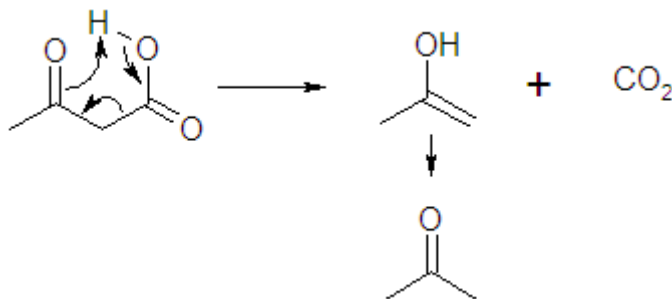
-Descartamos los dobles enlaces ya que por oxidación con permanganato producirían la rotura de la molécula por el doble enlace.

-Descartamos A9: el tratamiento con Ag_2O no daría butanal que luego se oxidaría al ácido. El paso a butanal implica una reducción (reducción de Rosenmund).

Eso nos limita a A1 y A2

-Argumentos para descartar A2: es un beta-cetoácido y se produciría la descarboxilación fácilmente.

https://es.wikipedia.org/wiki/Descarboxilaci%C3%B3n#Descarboxilaci.C3.B3n_de_.CE.B2-ceto.C3.A1cidos



La estructura más probable es A1: $\text{CH}_3\text{-CH-CO-CH}_2\text{Br}$ 1-bromobutan-2-ona