

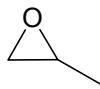


ENUNCIADO

Problema 1. (25 Puntos)

41 Marcas Totales

Los epóxidos y los oxiranos son compuestos que suelen ser muy reactivos debido a la tensión del anillo de tres y cuatro miembros, respectivamente.



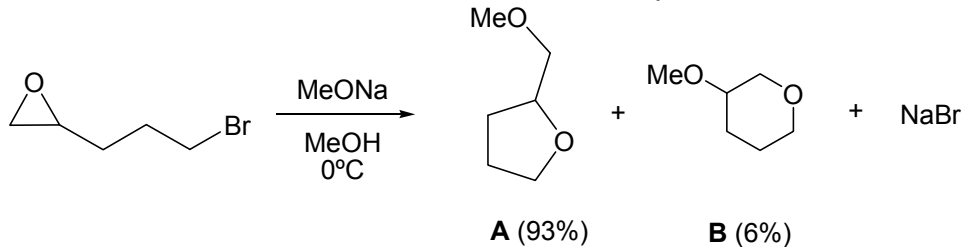
un epóxido



un oxirano

Los epóxidos reaccionan fácilmente frente a un nucleófilo produciendo la apertura del anillo de tres miembros.

En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la reacción que se indica en el Esquema.



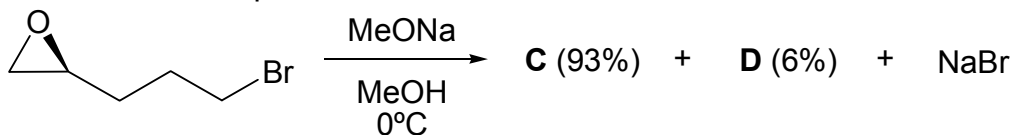
(a) Dibuja la estructura del intermediario **I** que es responsable de dar el producto mayoritario en el recuadro del examen.

(b) La formación del intermediario **I** ocurre a través de un mecanismo de reacción. ¿De qué tipo de mecanismo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta en el correspondiente casillero del examen.

(c) Muestra el movimiento de electrones en el intermediario **I** que ilustra la formación del compuesto **A** mediante la ayuda de flechas en el recuadro del examen.

(d) Dibuja la estructura del intermediario **II** que es responsable de dar el producto minoritario en el correspondiente recuadro del examen.

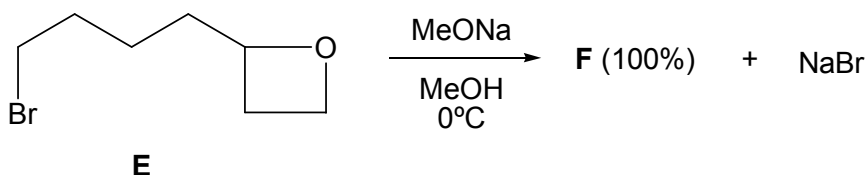
Suponte que la reacción se vuelve a repetir con un epóxido enantioméricamente puro, tal cual se indica en el Esquema.



(e) Dibuja las estructuras de los productos **C** y **D** en los correspondientes recuadros del examen indicando claramente la estereoquímica de los centros estereogénicos.

(f) Indica cuál es la configuración absoluta de los centros estereogénicos de los productos **C** y **D**, marcando con una cruz (X) la respuesta correcta en los correspondientes casilleros del examen.

Cuando la reacción se lleva a cabo con el compuesto **E** se obtiene un único producto **F**, tal cual se indica en el Esquema.



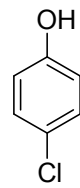
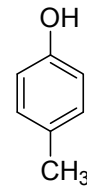
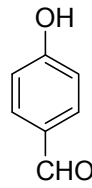
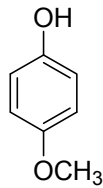
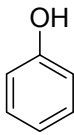
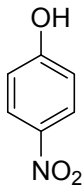
(g) Dibuja la estructura del compuesto **F** en el correspondiente casillero del examen.



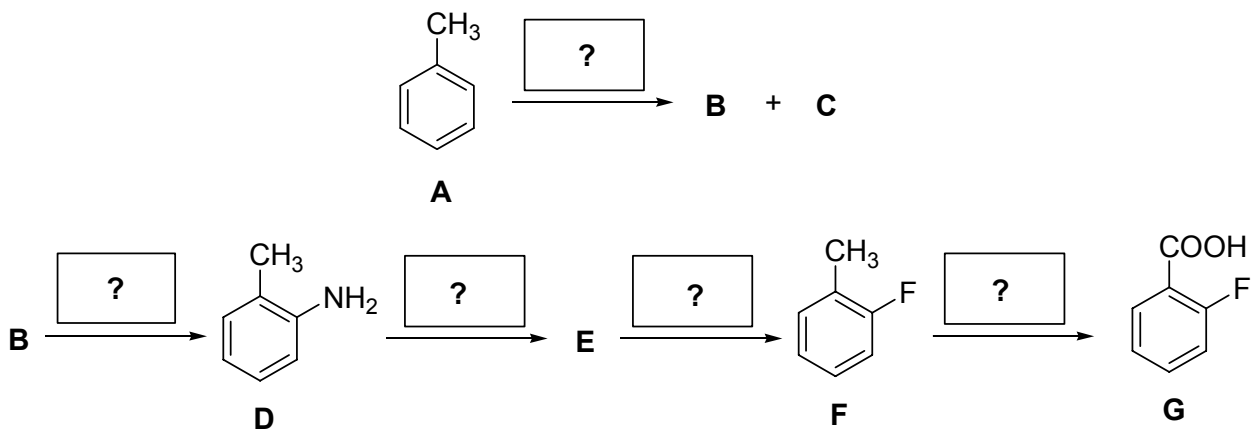
Problema 2. (25 Puntos)

66 Marcas Totales

(a) En el laboratorio de la OAQ se determinaron los valores de pK_a de una serie de fenoles sustituidos, que son los siguientes: 9,38; 10,20; 7,14; 10,19; 7,66. Asigna dichos valores de pK_a a cada uno de los siguientes compuestos en los correspondientes casilleros del examen.



(b) Se desea sintetizar el ácido *o*-fluorobenzoico y para ello se plantea la siguiente secuencia sintética.



Además cuentas con los siguientes reactivos inorgánicos:

- (1) $KMnO_4$ / $NaOH$ / calor (2) HNO_3 / H_2SO_4 / $0^\circ C$ (3) HF / $25^\circ C$
(4) Zn^0 / CH_3COOH / calor (5) $NaNO_2$ / HCl / $0^\circ C$

Dibuja las estructuras de los compuestos **B**, **C** y **E** y escribe los números de identificación de los reactivos inorgánicos provistos en los correspondientes casilleros del examen.

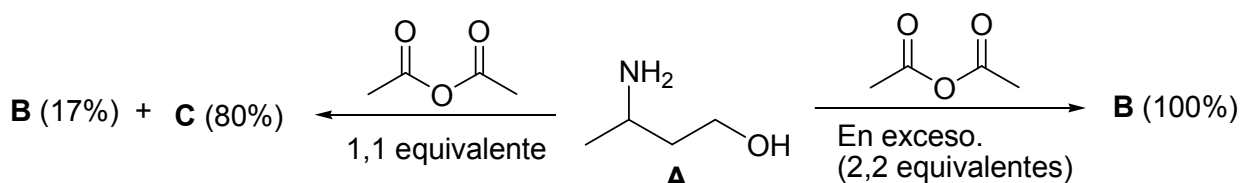
(c) Dibuja la estructura de un triglicérido en el recuadro del examen y que presente las siguientes características: i) actividad óptica, ii) consuma 1 mol de hidrógeno (H_2 / Pt) y iii) la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos.

(d) Dibuja en proyección de Fischer las estructuras de los dos monosacáridos (aldohexosas) que dan la misma ozasona y la estructura de la ozasona en los correspondientes recuadros del examen.

Problema 3. (25 Puntos)

34 Marcas Totales

Con el objeto de estudiar la reactividad de los grupos amino (NH_2) e hidroxilo (OH) se llevaron a cabo las siguientes reacciones:



(a) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el recuadro del examen.



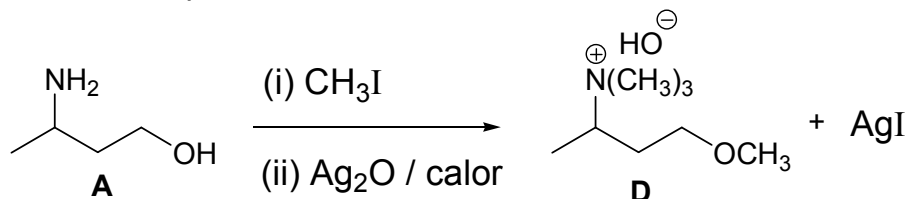
(b) La transformación de **A** a **B** ocurre por uno de los siguientes mecanismos de reacción: (i) Adición nucleofílica; (ii) Sustitución nucleofílica; (iii) Adición electrofílica; (iv) Sustitución electrofílica aromática. ¿Cuál es el mecanismo de reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta en el correspondiente casillero en el examen.

(c) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el recuadro del examen.

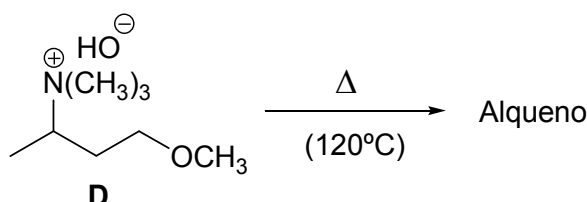
(d) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción para la obtención del producto **C** en el recuadro del examen.

(e) El compuesto **C** se forma en un 80% de rendimiento. ¿Por qué? (i) Porque el grupo amino es más nucleofílico que el grupo hidroxilo; (ii) Porque el grupo amino es menos nucleofílico que el grupo hidroxilo; (iii) Porque el grupo amino es más básico que el grupo hidroxilo; (iv) Porque el átomo de nitrógeno es más electronegativo que el átomo de oxígeno. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en la hoja del examen.

De acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones, el compuesto **A** se transforma cuantitativamente el compuesto **D**.



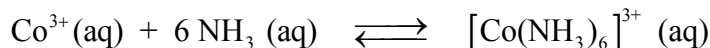
Cuando al compuesto **D** se calienta a 120°C ocurre la reacción de eliminación de Hoffmann, obteniéndose el alqueno menos sustituido. Esta reacción es concertada y ocurre a través de un estado de transición con geometría *antiperiplanar*.



(f) Dibuja uno de los rotámeros en proyección de Newman que justifica la formación del alqueno en el correspondiente recuadro del examen.

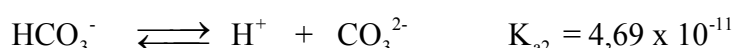
Problema 4. (25 Puntos)

Si a una solución que contiene al ion Co^{3+} se le agrega amoníaco se observa la formación del ion complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuya constante de formación vale $4,6 \times 10^{33}$ a 25°C:



(a) Si a 125 mL de una solución de Co^{3+} $1,5 \times 10^{-3}$ M se le agregan 250 mL de una solución de amoníaco $3,0 \times 10^{-2}$ M, calcula la concentración de TODAS las especies presentes en el equilibrio de complejación. (no tengas en cuenta la hidrólisis del amoníaco)

El ácido carbónico, H_2CO_3 , es diprótico:

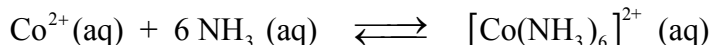


(b) Calcula el pH de una solución de H_2CO_3 5×10^{-2} M y la concentración de TODAS las especies presentes en el equilibrio. Recuerda que $K_w = 1 \times 10^{-14}$.



ENUNCIADO

El ion Co^{2+} también puede formar un ion complejo en presencia de amoníaco:



Por otro lado, la sal CoCO_3 (carbonato de $\text{Co}(\text{II})$) es muy poco soluble en agua pura, siendo su producto de solubilidad $K_{\text{ps}} = 1,0 \times 10^{-10}$, a temperatura ambiente.

(c) Indica en cual de los siguientes casos se favorece la disolución de la sal. Marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta/s:

i- Disolución de la sal a $\text{pH} = 3$

ii- Disolución de la sal en una solución de $[\text{NaOH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

iii- Disolución de la sal en una solución de $[\text{NH}_3] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

(d) En base a la Teoría de Campo Cristalino, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) < \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$

ii- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) > \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$

iii- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$

(e) En base a la teoría de Campo Cristalino, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) < \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$

ii- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) > \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$

iii- $\Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \Delta_{\text{Oh}}([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$

(f) Determina, en unidades de Δ_{Oh} , la Energía de Estabilización por Campo Cristalino para el ión complejo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, teniendo en cuenta que dicho complejo es de alto spin. Dato: $\text{CE}(\text{Co}) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$