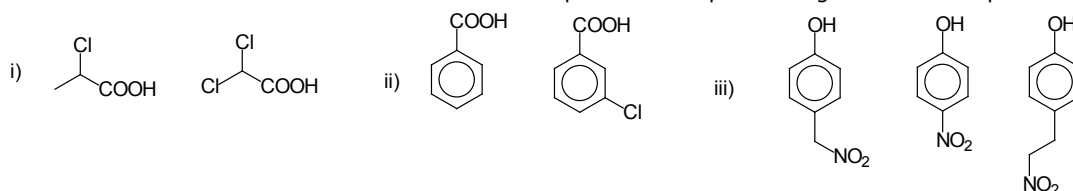


Ejercicios de Entrenamiento

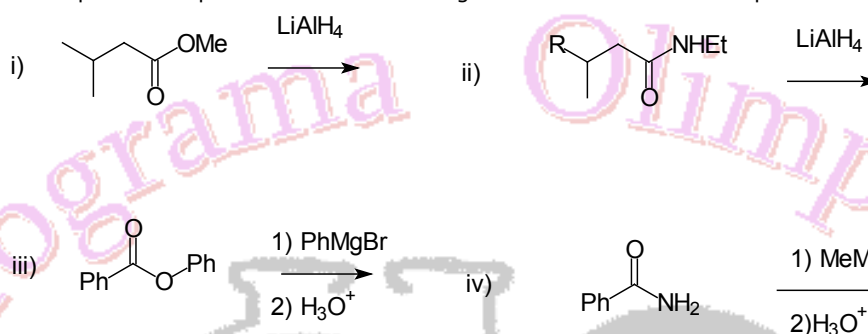
Nivel 3 - Serie 4

Ejercicio 1. ¿Cuál es el ácido más fuerte en cada uno de los pares de compuestos siguientes? ¿Por qué?

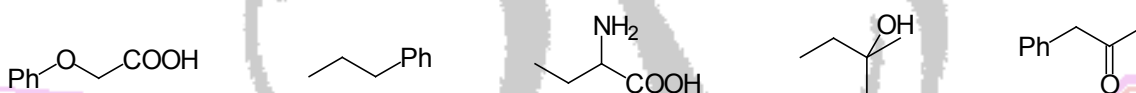


Ejercicio 2. Indica los reactivos necesarios para convertir el ácido benzoico en: a) un cloruro de ácido; b) un anhídrido; c) una amida; d) un éster metílico; e) un nitrilo.

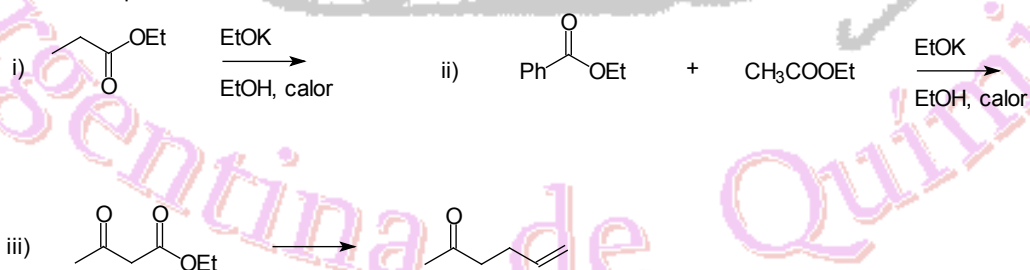
Ejercicio 3. Indica los productos que se obtienen en las siguientes transformaciones químicas.



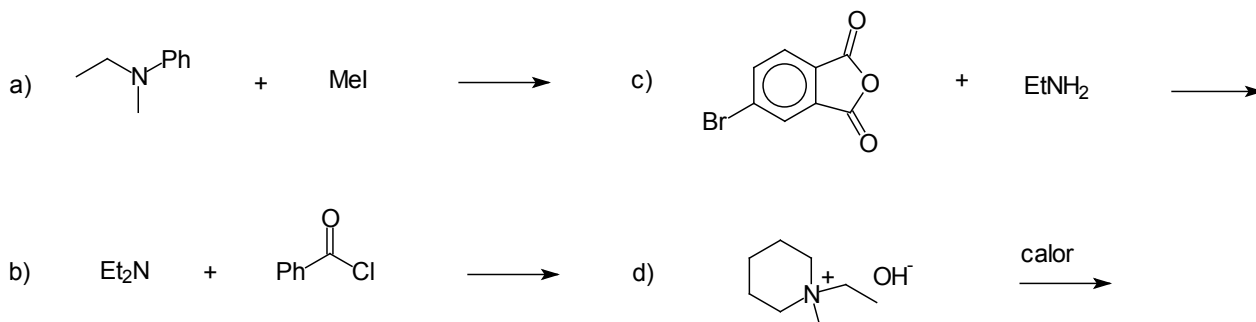
Ejercicio 4. Esquematiza una síntesis para obtener los siguientes compuestos, empleando en cada caso un ácido carboxílico sencillo.



Ejercicio 5. Indica los productos de reacción:



Ejercicio 6. Completa las siguientes ecuaciones:



Ejercicio 7. a) Escribe los nombres sistemáticos (IUPAC) de los siguientes compuestos de coordinación: i) $\text{Ni}(\text{CO})_4$; ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; iii) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; iv) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$.

b) Escribe las fórmulas de los compuestos siguientes: i) cloruro de pentaminoclorocobalto(III); ii) hexanitrocobaltato(III) de sodio.



c) Completa los siguientes enunciados para el ion $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$:

i) el número de oxidación del Cr es ii) El número de coordinación de Cr es iii) es un ligando bidentado, que coordina a través de(dibujar); iv) la configuración electrónica del Cr en el complejo es.....

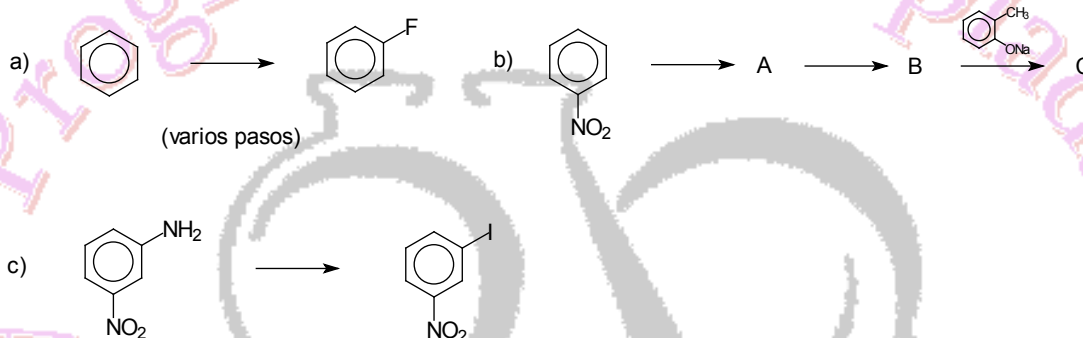
d) Dibuja las estructuras de todos los isómeros geométricos y/u ópticos de cada uno de los siguientes compuestos de cobalto, si los hubiera: i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$; iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$; iv) el ion descrito en el inciso c).

e) El sulfato de cobre pentahidratado disuelto en agua tiene un color celeste pálido (una banda de absorción cuyo máximo está alrededor de 1000 nm. i) ¿A qué energía medida en kJ mol^{-1} corresponde dicho máximo de absorción? ¿Por qué el complejo es celeste? ¿qué color podría presentar (aproximadamente) si la absorción fuera a mayor energía?; ii) al agregar amoníaco a la solución anterior el color pasa a un azul distinto al del punto i) (la banda se corre a mayor energía). ¿Cuál es el motivo del cambio de color?; iii) suponiendo que los complejos involucrados en i) y ii) son octaédricos, haz un esquema del desdoblamiento de los orbitales *d* del cobre en cada caso.

f) Cuando se mide el magnetismo de la sal de Mohr (sulfato doble de Fe(II) y amonio hexahidratado) se encuentra que presenta cuatro electrones desapareados. En cambio, el hexacianoferrato(II) de potasio es diamagnético. Justifica estos hechos.

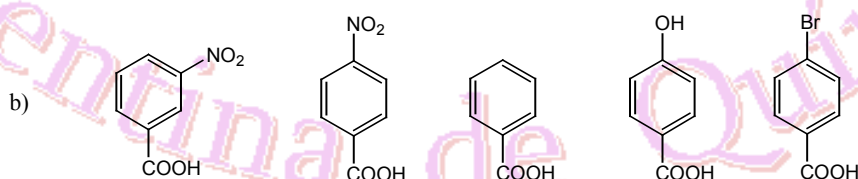
R.: **a)** iv) cloruro de tris(etilendiamino)cromo(III); **b)** ii) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; **c)** i) +3; ii) 6; iii) oxalato; coordina a través del oxígeno de enlace simple del carboxilo; iv) Cr(III): $[\dots]3d^3$; **e)** ii) el color cambia dado que se trata de un complejo distinto al i); iii) es igual en ambos pero el amino-complejo tiene un Δ_o mayor lo cual puede deducirse del enunciado; **f)** El acuo-complejo es de alto espín y el ciano-complejo es de bajo espín (desdoblamiento octaédrico para una configuración d^6).

Ejercicio 8. Completa las siguientes reacciones:



Ejercicio 9. Ordena por acidez creciente los siguientes compuestos:

a) CF_3COOH Br_2CHCOOH BrCH_2COOH CH_3COOH $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



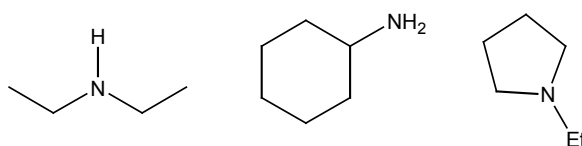
Ejercicio 10. a) Indica los reactivos necesarios para obtener los siguientes grupos funcionales a partir de un ácido carboxílico.

i) RCONHET ii) RCOOME iii) RCOX , con X: Cl o Br

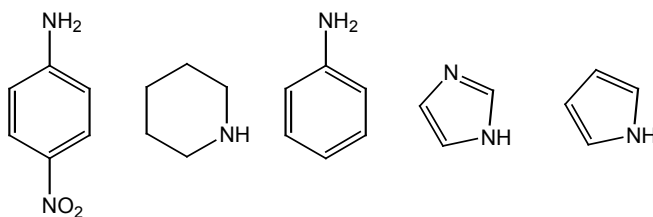
b) ¿Qué productos obtendrías al tratar los derivados del ítem (a) cuando se los trata con LiAlH_4 ?

c) Plantea los mecanismos de reacción de los ítems (a) y (b).

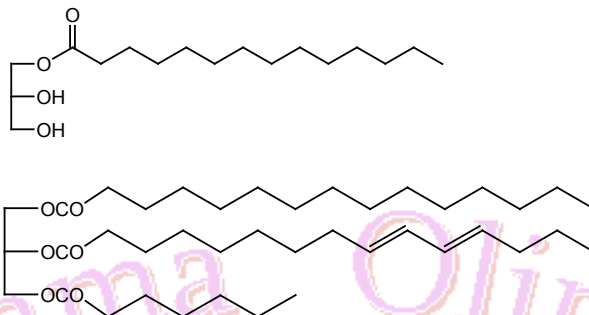
Ejercicio 11. Mediante el ensayo de Hinsberg, ¿cómo diferenciarías los siguientes compuestos?



Ejercicio 12. ¿Cuál de los siguientes compuestos nitrogenados es el más básico?



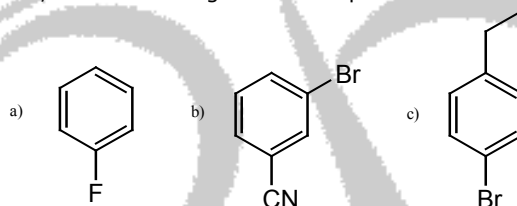
Ejercicio 13. a) Define peso equivalente e índice de saponificación (IS). Determina dichos parámetros para los siguientes compuestos:



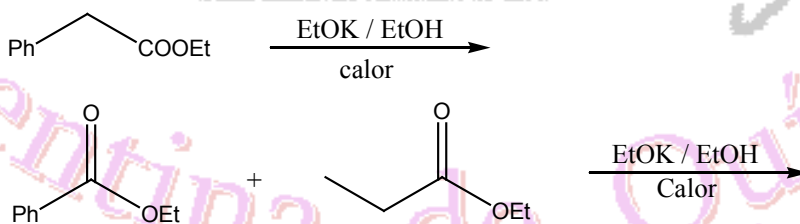
b) Define punto isoeléctrico (PI). Justifica por qué la lisina es un aminoácido más básico que la glicina. ¿Qué puedes decir del aminoácido glutámico?

c) Da un ejemplo de: i) un anómero; ii) un epímero y iii) un glicósido, haciendo uso de estructuras de Haworth. (Sugerencia: toma como ejemplo la glucosa).

Ejercicio 14. A partir de nitrobenzeno, sintetice los siguientes compuestos:



Ejercicio 15. Indica los productos que obtendrías en las siguientes reacciones:



Ejercicio 16.

a) Nombra a los siguientes compuestos de coordinación:

i) $K_2[SiF_6]$; ii) $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$; iii) $[Pt(S_2O_3)(SCN)_2(H_2O)]$; iv) $K[Co(edta)]$

b) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos de coordinación:

i) perclorato de dicianobis(etilendiamina)platino(IV); ii) diaminotriacuocarbonato)dioxouranato(I-); iii) carbonilpentacianoferrato(II) de potasio.

R.: a) i) hexafluorosilicato(IV) de potasio; ii) cloruro de tetraaminodiclorocromo(III); iii)

aquabis(tiocianato)(tiosulfato)platino(IV); iv) etilendiaminotetraacetatocobaltato(III) de potasio.

b) i) $[Pt(CN)_2(en)_2](ClO_4)$; ii) $[U(CO_3)(O)_2(H_2O)_3(NH_3)_2]^{+}$; iii) $K_3[Fe(CN)_5CO]$

Ejercicio 17. Indica los tipos de isomería que pueden presentar los siguientes compuestos y dibújalos:

i) $[PdBr_2(NH_3)_4]^{2+}$; ii) $[Fe(NCS)(H_2O)]^{2+}$; iii) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

R.: i) cis-trans; ii) enlace; iii) óptica

Ejercicio 18. El manganeso puede formar los siguientes compuestos, en sus estados de oxidación II ó III:

i) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$; ii) $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$; iii) $[Mn(CN)_6]^{3-}$; iv) $[MnCl_4]^{2-}$

a) Escribe la configuración electrónica de cada uno, en base a las ocupaciones de los niveles *d* desdoblados por el



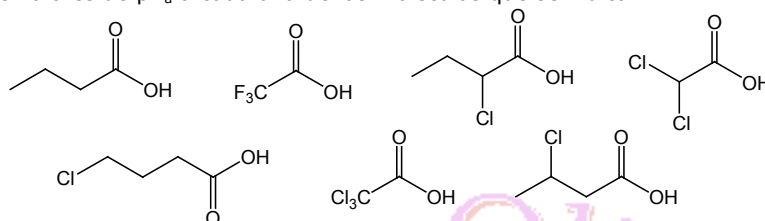
- campo de los ligandos (ten en cuenta si son compuestos de alto o bajo espín);
b) Indica el número de electrones desapareados en cada caso;
c) Dibuja los diagramas de desdoblamiento de orbitales d en cada caso, considerando las geometrías de estos iones;
d) Ordena a los complejos según la magnitud creciente del parámetro Δ .

R.: a) i) $[\text{Ar}]t_{2g}^3 e_g^2$; ii) $[\text{Ar}]t_{2g}^3 e_g^1$; iii) $[\text{Ar}]t_{2g}^5$; iv) $[\text{Ar}] e_g^2 t_{2g}^3$.

b) i) 5 ; ii) 4 ; iii) 1 ; iv) 5

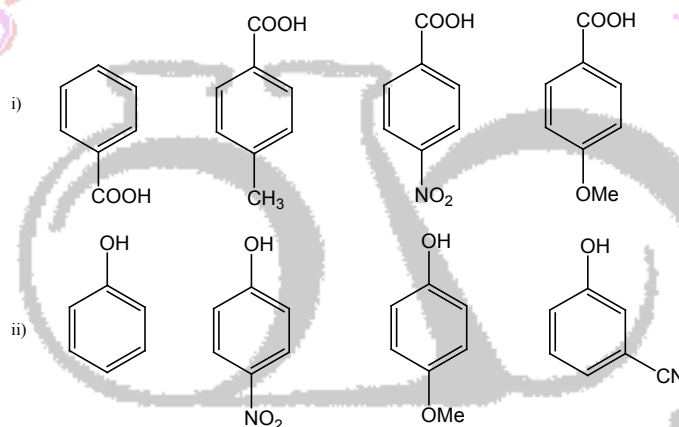
d) $iv < i < ii < iii$; Justificación: iv) tiene geometría tetraédrica y Δ es menor que para el resto de los compuestos (que poseen geometría octaédrica). i) $< ii$ por efecto de la carga (el Δ para el ion 3+ es mayor que para el ion 2+). iii) tiene el mayor Δ porque si bien tiene igual carga que ii), se trata de un complejo de campo fuerte (bajo espín, mientras que i) y ii) son complejos de alto espín -campo débil).

Ejercicio 19. Asigna los valores de pK_a a cada una de las moléculas que se indican:

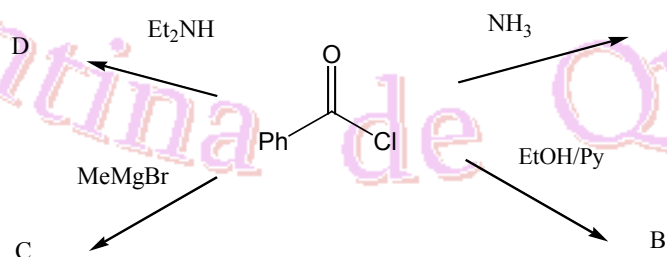


pK_a : 0,23; 0,64; 1,26; 2,84; 4,06; 4,52; 4,82. Justifica el ordenamiento propuesto.

Ejercicio 20. Ordena los siguientes compuestos según su acidez creciente. Justifica tus respuestas mediante las estructuras de resonancia.

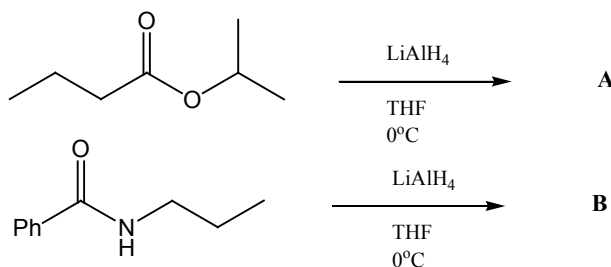


Ejercicio 21. Completa las siguientes reacciones:



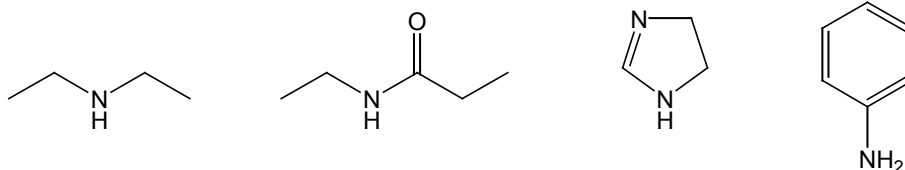
Justifica tus respuestas indicando el mecanismo de reacción que ocurre en cada caso.

Ejercicio 22. Completa las siguientes reacciones:

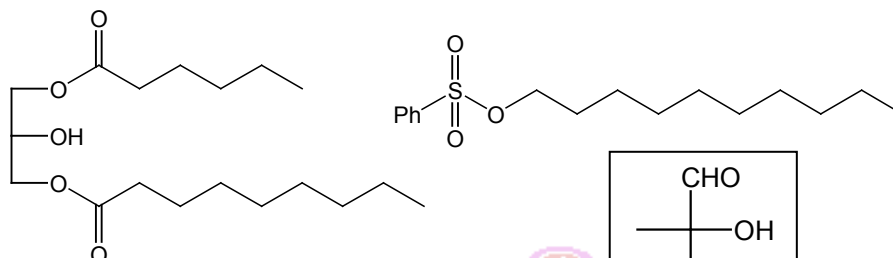




Ejercicio 23. Mediante el ensayo de Hinsberg, diferencia los siguientes compuestos nitrogenados.

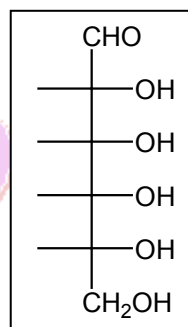


Ejercicio 24. Determina el peso equivalente y el índice de saponificación para los siguientes compuestos:

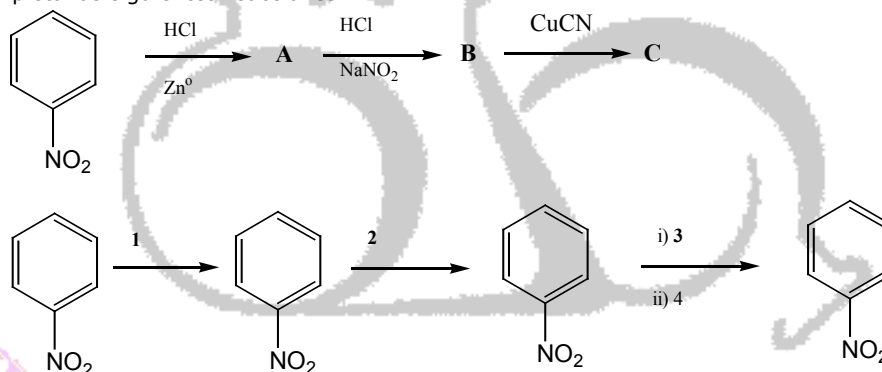


c) Dado el siguiente monosacárido,

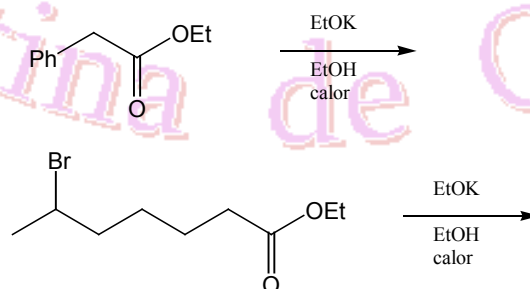
- i) dibuja la proyección de Haworth
- ii) dibuja el enantiómero
- iii) dibuja un epímero.



Ejercicio 25. Completa las siguientes reacciones:



Ejercicio 26. Indica los productos que se obtendrían en las siguientes reacciones:



Ejercicio 27. (a) Escribe los nombres sistemáticos de los siguientes compuestos:

(i) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$; (ii) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$; (iii) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$; (iv) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

(b) Escribe las fórmulas de las siguientes especies:

(i) hexacianoferrato(II) de estaño(IV); (ii) bromuro de hexaamminníquel(II); (iii) *trans*-diammindinitroplatino(II); (iv) triacua-*cis*-dibromoclorocromo(III)

Ejercicio 28. Determina el número y tipo de isómeros que serían posibles para cada uno de los siguientes compuestos de coordinación:

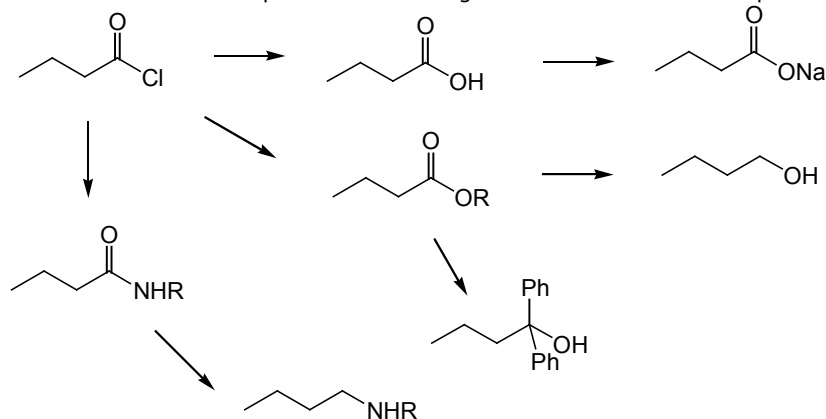
(a) ion diacuatetraammincromo(III); (b) ion triacuatrammincromo(III); (c) ion diammindibromodiodoclorocromato(III).

Ejercicio 29. Determina la distribución electrónica (electrones *d* del metal) en (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cuyas sales son diamagnéticas y en (b) $[\text{CoF}_6]^{3-}$, cuyas sales son paramagnéticas. ¿Cuál de estos compuestos produce un mayor



desdoblamiento del campo cristalino?

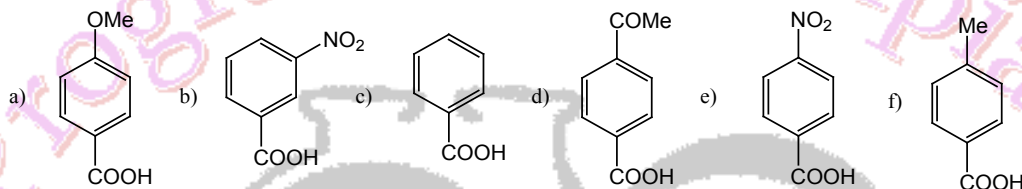
Ejercicio 30. Indica los reactivos necesarios para realizar las siguientes transformaciones químicas:



Ejercicio 31. Ordena por acidez creciente los siguientes compuestos:

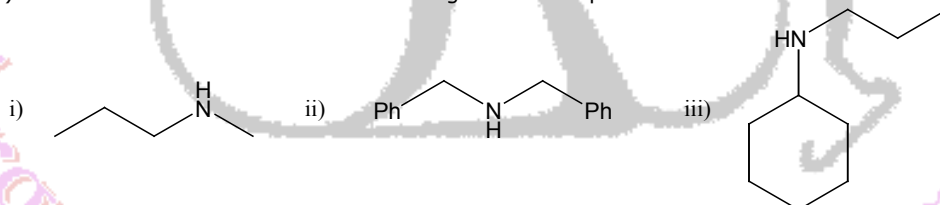
- i)
a) CH_2FCOOH b) CF_2HCOOH c) CF_3COOH d) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ e) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
f) CBr_3COOH g) CCl_3COOH

ii)

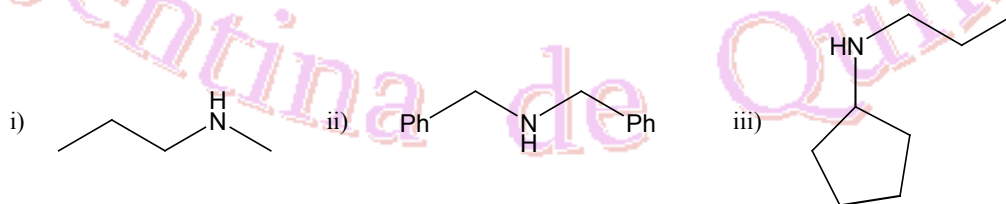


Justifica tu razonamiento.

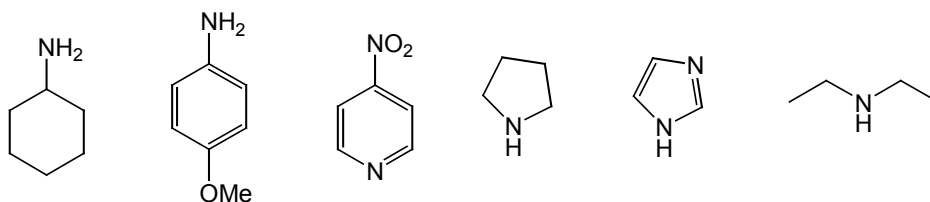
Ejercicio 32. a) Plantea la síntesis de cada uno de los siguientes compuestos haciendo uso de una amida.



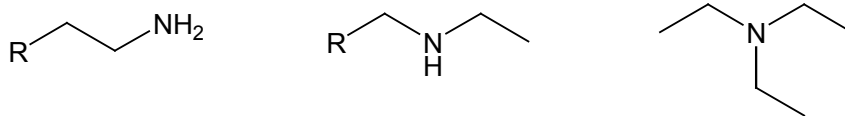
b) ¿Cómo prepararías las siguientes aminas haciendo uso de la reacción de aminación reductiva?



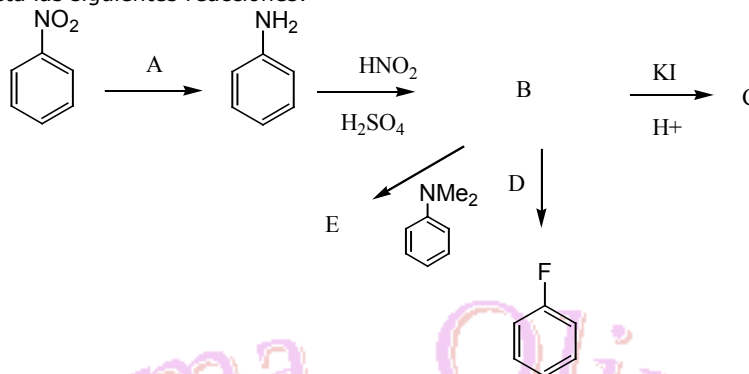
Ejercicio 33. a) Ordena los siguientes compuestos por basicidad creciente:



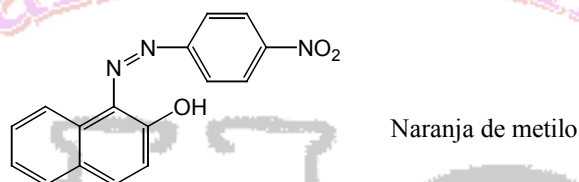
b) ¿Cómo distinguirías por el ensayo de Hinsberg las siguientes aminas? Indica detalladamente los pasos a seguir.



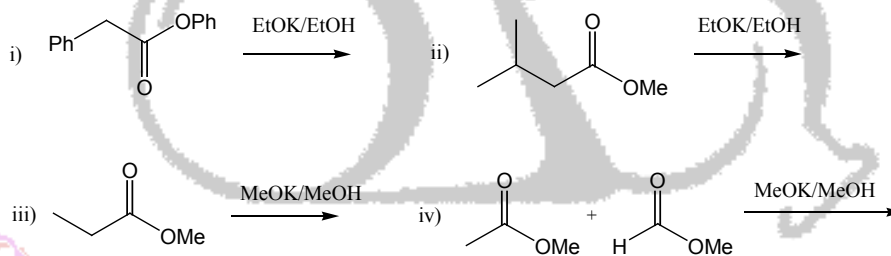
Ejercicio 34. a) Completa las siguientes reacciones:



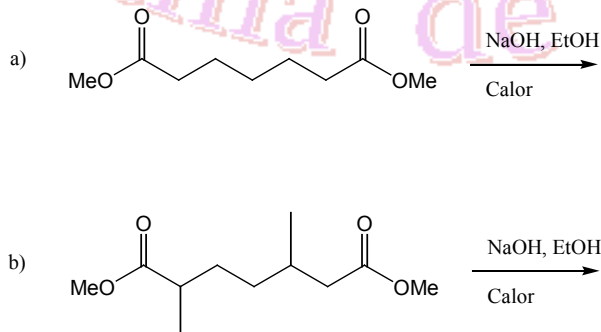
b) ¿Cómo sintetizarías el siguiente colorante?



Ejercicio 35. Indica los productos que se obtienen en las siguientes reacciones:



v) La condensación de Dieckman es una variante intramolecular de la condensación de Claisen. ¿Qué producto se obtiene en las siguientes reacciones?



Ejercicio 36 a) Define punto isoeléctrico. Mediante ecuaciones químicas, dibuja el zwitterion de la fenilalanina.

b) ¿Cómo sintetizarías el dipéptido alanilglicina? (Sugerencia: haz uso de adecuados grupos protectores en la síntesis de Merrifield).

c) Dibuja la proyección de Fischer y de Haworth de la D-galactosa. ¿Cuál es su epímero? Escribe la ecuación de formación de la osazona de la D-glucosa. Indica cómo obtendrías una pentosa a partir de una hexosa.

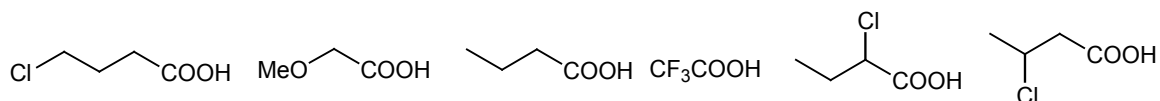
d) Dibuja la estructura de un: i) triglicérido ii) fosfolípido iii) diglicérido.

¿Cuál de éstos es un compuesto quiral?

¿Cuál es el valor del índice de saponificación (IS) del diglicérido del item iii)?

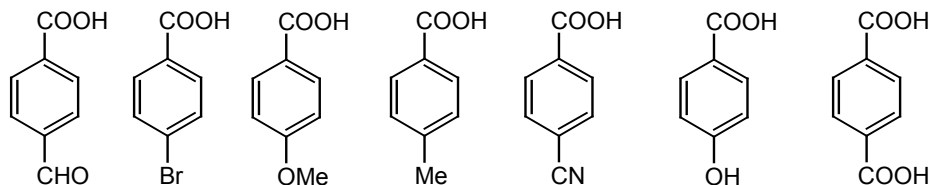


Ejercicio 37. (a) Ordena los siguientes compuestos por orden creciente de acidez:

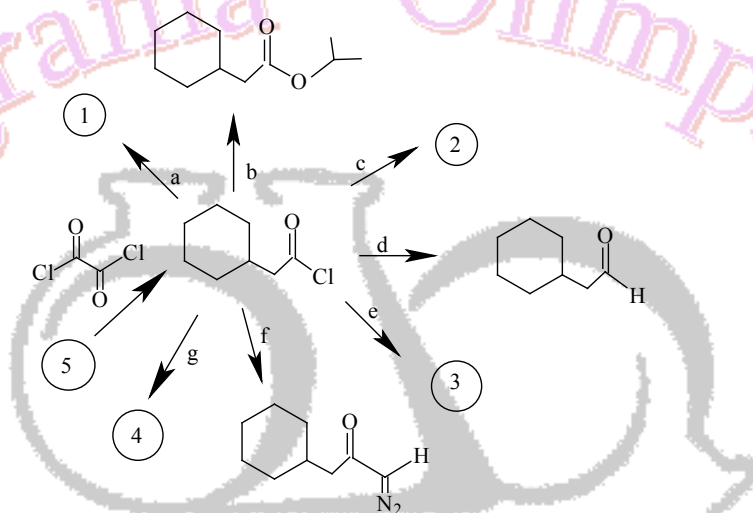


(b) Mediante estructuras de resonancia muestra que el ácido *p*-cianobenzoico es más ácido que el ácido *p*-clorobenzoico.

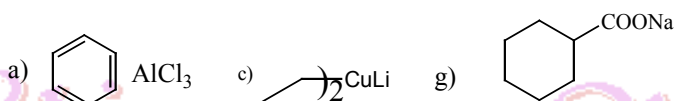
(c) Ordena los siguientes compuestos por orden creciente de acidez. Justifique.



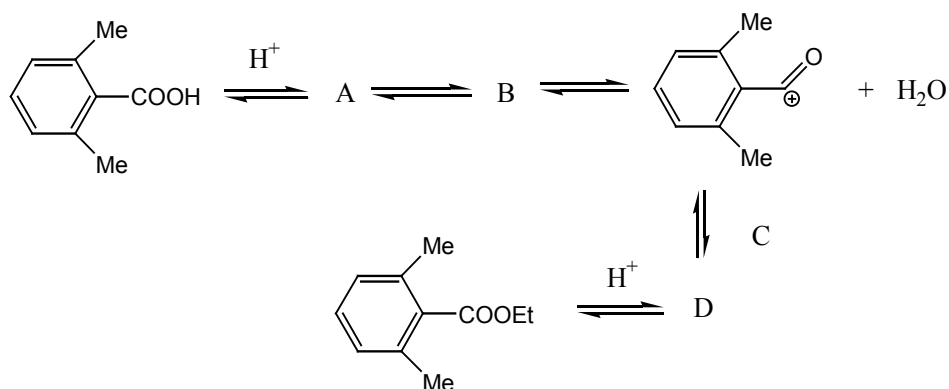
Ejercicio 38. Completa el siguiente esquema indicando el producto que se forma y los reactivos necesarios cuando corresponda.



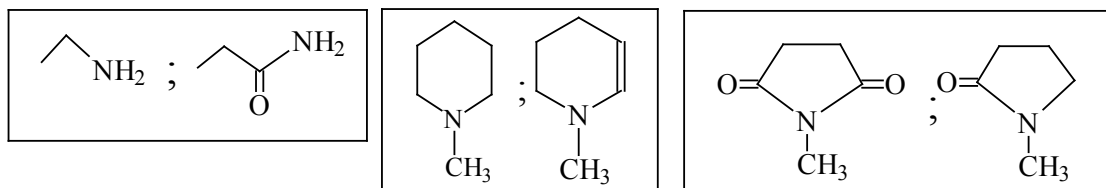
Reactivos



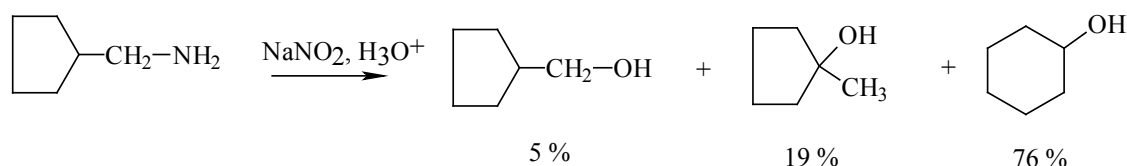
Ejercicio 39. Los ácidos benzoicos 2,6 di-sustituídos, son difíciles de esterificar debido a su impedimento estérico. La reacción se puede llevar a cabo disolviendo el ácido en H_2SO_4 100% y añadiendo esa disolución sobre un alcohol tal como metanol. Completa el mecanismo.



Ejercicio 40. Indica basándote en conocimiento de deslocalización electrónica, ¿cuál de los compuestos de cada par es más básico?

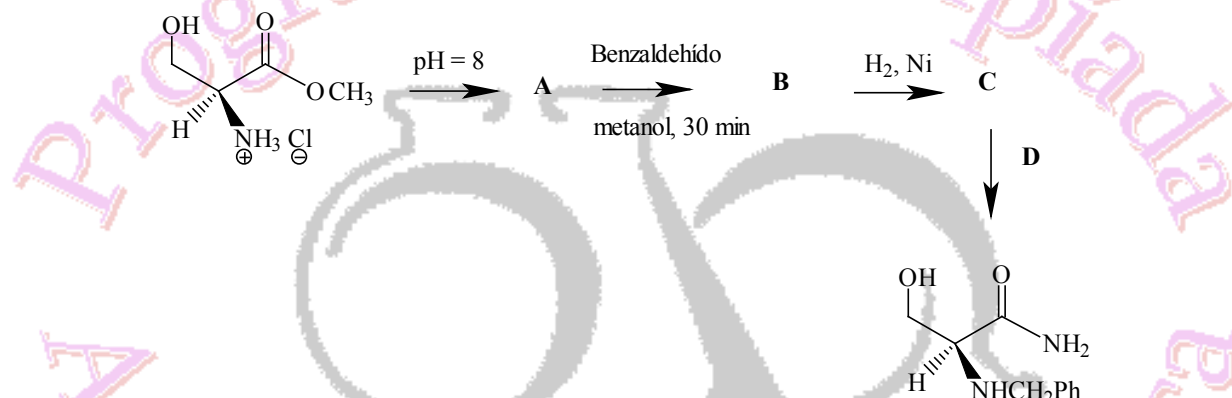


Ejercicio 41. Cuando el aminometilciclopentano se trata con nitrito de sodio y dihidrogenosulfato de sodio (un ácido) en medio acuoso se obtiene la siguiente mezcla de alcoholes:



Propón un mecanismo detallado para la anterior reacción que justifique la formación de los distintos productos.

Ejercicio 42. a) En numerosas síntesis suelen elegirse aminoácidos naturales como materiales de partida quirales. El éster metílico de la *serina*, por ejemplo, es el material de partida de la siguiente secuencia de reacciones:



Propón fórmulas estructurales para los reactivos y los productos señalados con una letra.

b) El 2,4-dinitrofluorobenceno sirve para determinar si la lisina es el aminoácido *N*-terminal de un péptido o está en algún lugar del centro de la cadena peptídica a través de una SNA. Dibuja los segmentos de una cadena peptídica hipotética con la lisina en cualquier posición y muestra mediante ecuaciones químicas de qué manera se puede llevar a cabo la determinación de la posición de la molécula de la lisina en el péptido que has sugerido.

Ejercicio 43. (a) Propón un mecanismo para la formación del α -D-glucopiranosido de metilo a partir de la α -D-glucopiranososa. ¿Cómo puedes explicar este mecanismo el hecho de que tanto la α - como la β -D-glucopiranososa dan la misma mezcla de glucopiranosidos de metilo?

(b) ¿ Los glicósidos experimentan mutarrotación? Fundamenta.

(c) La salicina es un glicósido que se encuentra en la corteza del sauce. Es un β -glicosido del *o*-(hidroximetil)fenol, siendo el monosacárido la xilosa en su forma piranosida. Indica las reacciones necesarias para convertir a la salicina en ácido *o*-hidroxibenzoico y a éste en ácido acetilsalicílico (aspirina). Dibuja la estructura del compuesto A en proyección de Haworth.

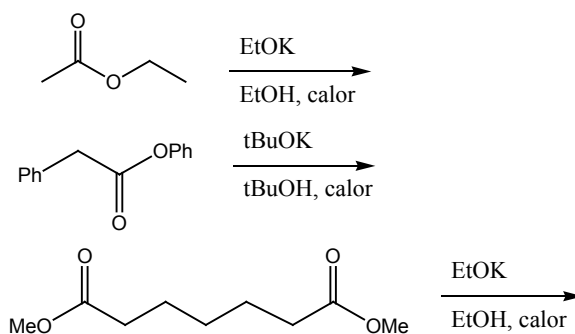
Ejercicio 44. (a) Explica las diferencias en los puntos de fusión de los siguientes pares de ácidos grasos:

ácido palmítico y ácido estearico
 ácido oleico y ácido linoleico
 ácido palmítico y ácido palmitoleico

(b) Una grasa ópticamente activa cuando se hidroliza completamente, rinde el doble de ácido estearico que de palmítico. Da la estructura de la grasa.

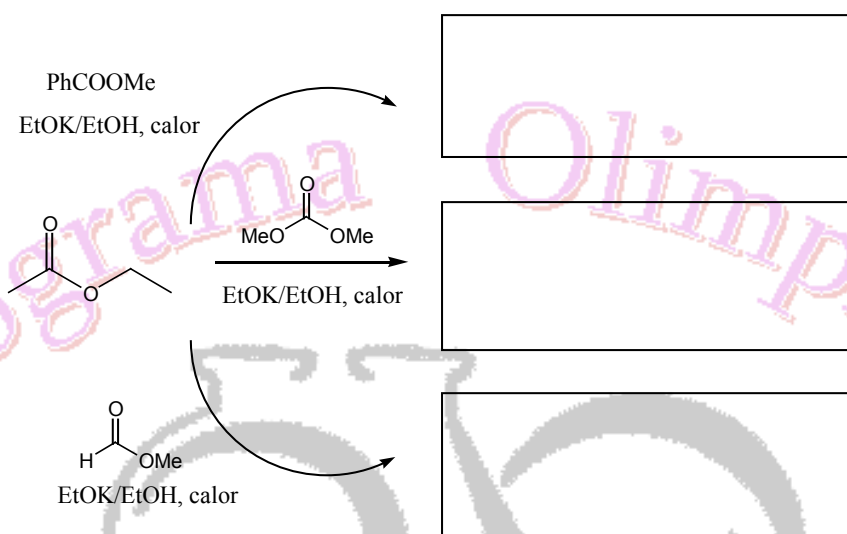
(c) ¿Qué productos se obtienen de la reacción de ácido araquidónico con exceso de ozono seguido de tratamiento con H_2O_2 ?

Ejercicio 45. (i) Indica qué productos se obtienen en las siguientes reacciones:

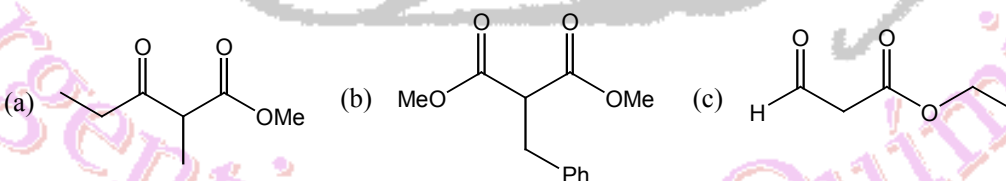


(ii) Elige una reacción y escribe su mecanismo.

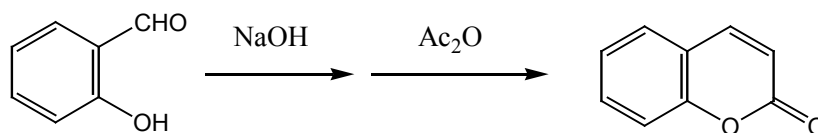
(iii) Indica los productos que se forman en las siguientes reacciones:



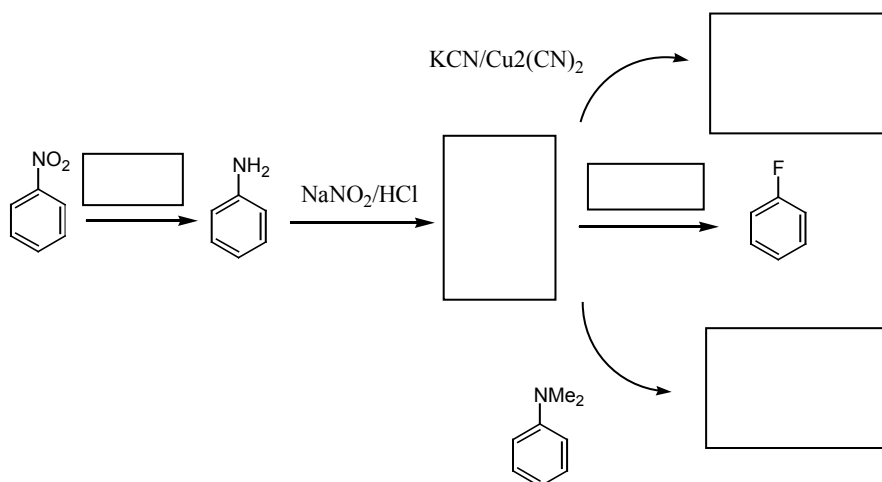
(iv) Indica una secuencia sintética para obtener los siguientes productos, empleando una condensación de Claisen en la ruta sintética propuesta:



Ejercicio 46. El tratamiento del 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) con NaOH, seguida de anhídrido acético, produce una lactona bicíclica conocida como cumarina. Sir William Henry Perkin descubrió esta reacción en 1868. Proporciona un mecanismo de reacción detallado que explique la formación de la cumarina.

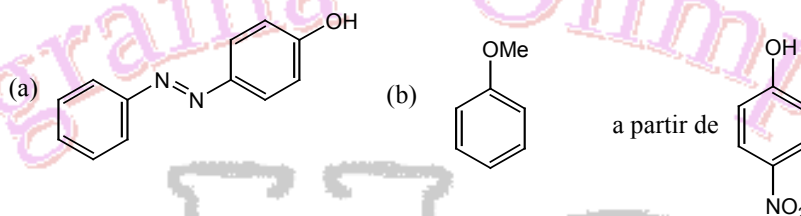


Ejercicio 47. (i) Completa la siguiente secuencia de reacciones.

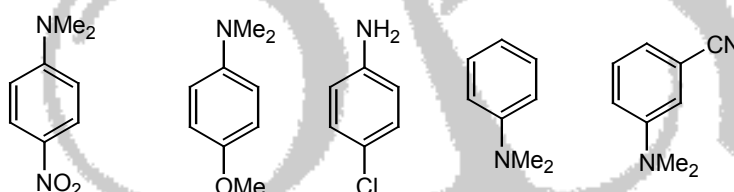


(ii) indica los reactivos necesarios para obtener. fenol, iodobenceno, bromobenceno, clorobenceno a partir de nitrobenceno.

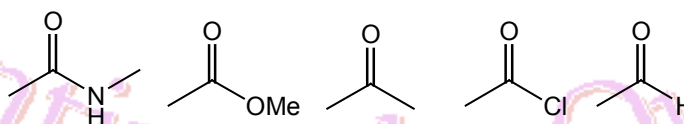
(iii) Indica cómo sintetizar los siguientes compuestos:



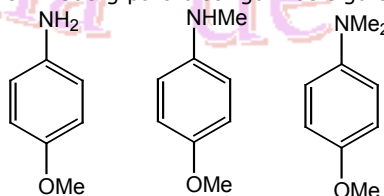
Ejercicio 48. (a) Ordena las siguientes anilinas en orden creciente de basicidad.



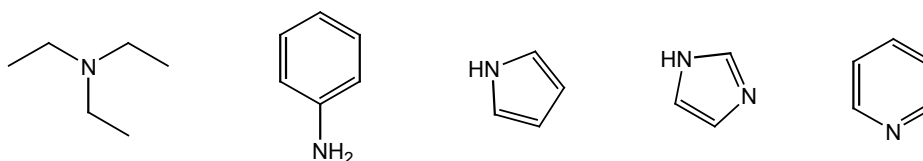
(b) Ordena según reactividad creciente frente a un nucleófilo:



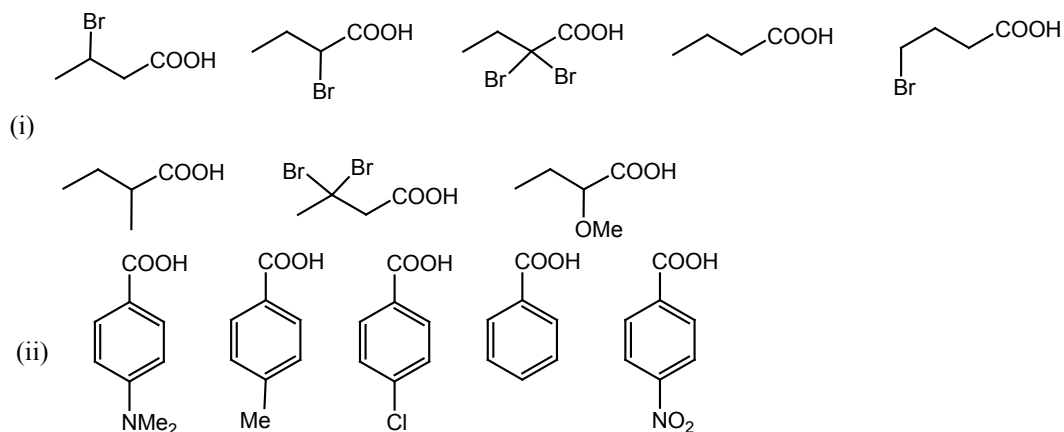
(c) Escribe todos los pasos en el ensayo de Hinsberg para distinguir las siguientes aminas:



(d) ordena los siguientes compuestos en función de su basicidad. Justifica.

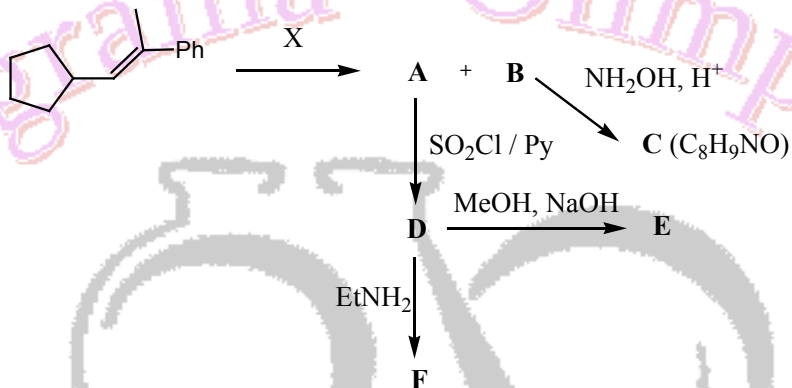


Ejercicio 49. Los ácidos carboxílicos son ácidos orgánicos débiles, pero su acidez puede aumentar o disminuir con la presencia de diversos sustituyentes en la molécula. Ordena los siguientes ácidos carboxílicos en orden creciente de acidez.



Justifica tu respuesta.

Ejercicio 50. Dibuja los productos que se obtienen en el siguiente esquema de reacciones e indica el reactivo X necesario para realizar la transformación química del sustrato de partida a los productos **A** y **B**.

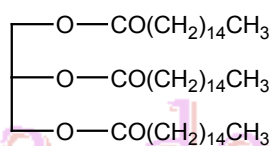


Escribe detalladamente el mecanismo de reacción para la transformación química de **D** a **E**.

Ejercicio 51. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos que están presentes en los triglicéridos (lípidos).

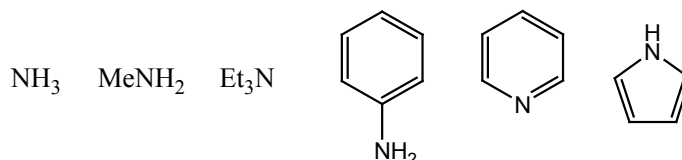
(i) Dibuja la estructura de un acil glicérido que presente actividad óptica y otro que no presente actividad óptica.

(ii) ¿Qué es el índice de saponificación? Supón que cuentas con 2 g de una grasa animal cuyo componente principal es el siguiente triglicérido:

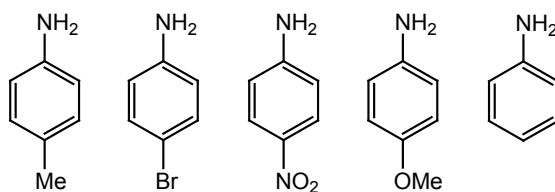


Calcula el volumen de solución acuosa de hidróxido de potasio 0,10 M necesario para saponificar dicha grasa. ¿Cuál será su índice de saponificación?

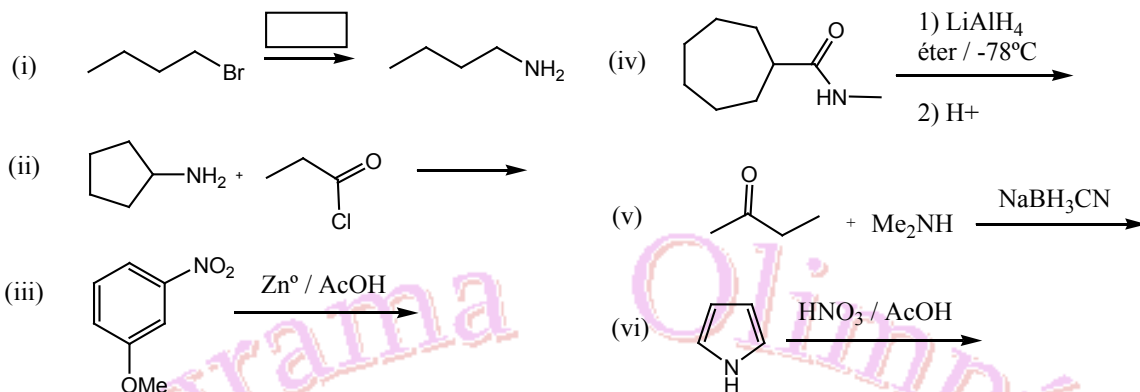
Ejercicio 52. (a) Ordena los siguientes compuestos en orden creciente de su basicidad.



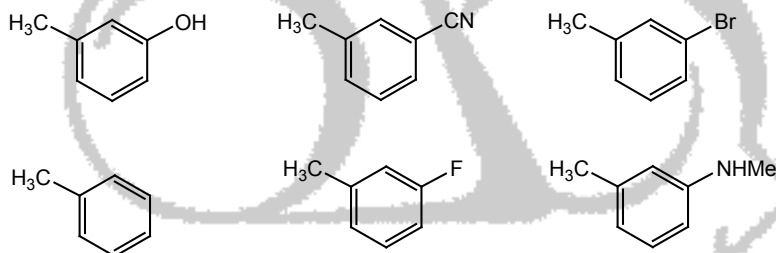
(b) Ordena por orden creciente de basicidad los siguientes compuestos. Justifica tu respuesta mediante el uso de estructuras de resonancia.



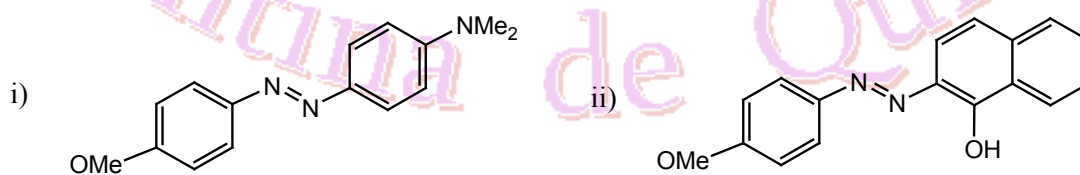
Ejercicio 53. Predice los productos que se forman en las siguientes reacciones.



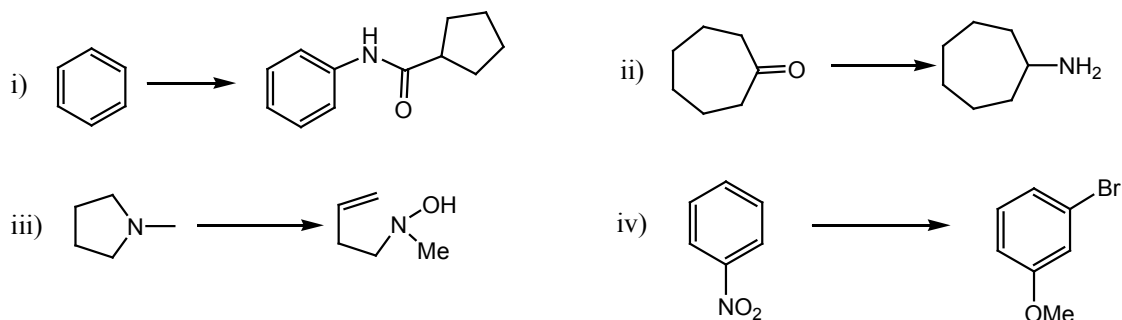
Ejercicio 54. Indica cómo puedes convertir a la m-toluidina en los siguientes compuestos. Utiliza todos los reactivos orgánicos e inorgánicos que consideres necesarios.



Ejercicio 55. Las reacciones de las sales de aril diazonio tienen utilidad en el campo de la síntesis de los colorantes. Indica cómo puedes sintetizar los siguientes colorantes. Utiliza los reactivos orgánicos e inorgánicos que creas necesarios para realizar las transformaciones químicas.

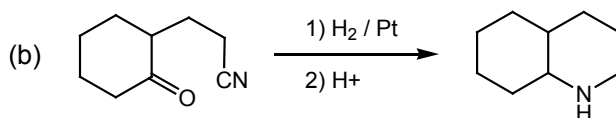
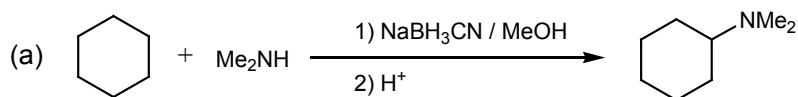


Ejercicio 56. Indica cómo puedes realizar las siguientes transformaciones químicas, usando todos los reactivos orgánicos e inorgánicos que creas necesarios.

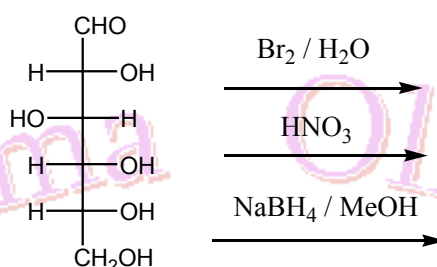




Ejercicio 57. Propón un mecanismo de reacción que explique la formación de los productos para cada una de las reacciones siguientes.



Ejercicio 58. (i) Indica los productos que se forman en las siguientes reacciones.

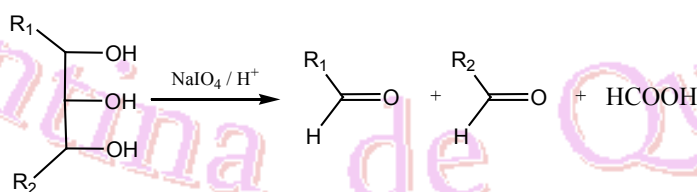
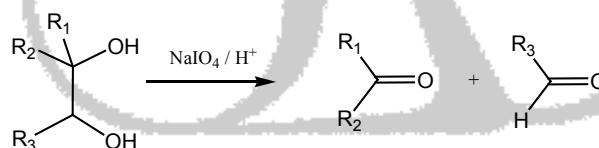


(ii) Dibuja a la *D*-glucosa en proyección de Haworth. Indica cuántos **anómeros** son posibles dibujar para esta sustancia.

(iii) Los aldehídos y las cetonas reaccionan fácilmente con MeOH en medio ácido para dar los acetales y cetales, respectivamente. En los hidratos de carbono esta reacción también ocurre con facilidad y el acetal que se obtiene se denomina **glicósido**.

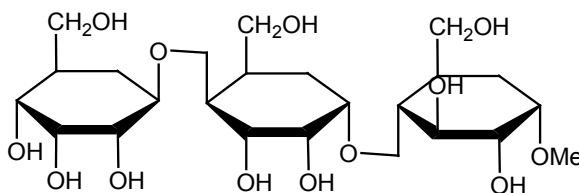
Dibuja en proyección de Haworth a la α -*D*-galactopiranososa y a su metil glicósido.

(iv) Los glicoles (1,2-dioles) reaccionan con $\text{NaIO}_4 / \text{H}^+$ para dar aldehídos o cetonas, como se muestra a continuación:

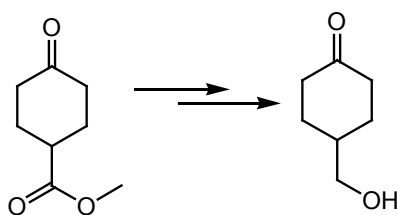


Dibuja al isopropil α -*D*-manopiranosido en proyección de Haworth e indica qué cantidad (expresada en moles) de NaIO_4 se consumirá, y qué cantidad de ácido fórmico se obtiene.

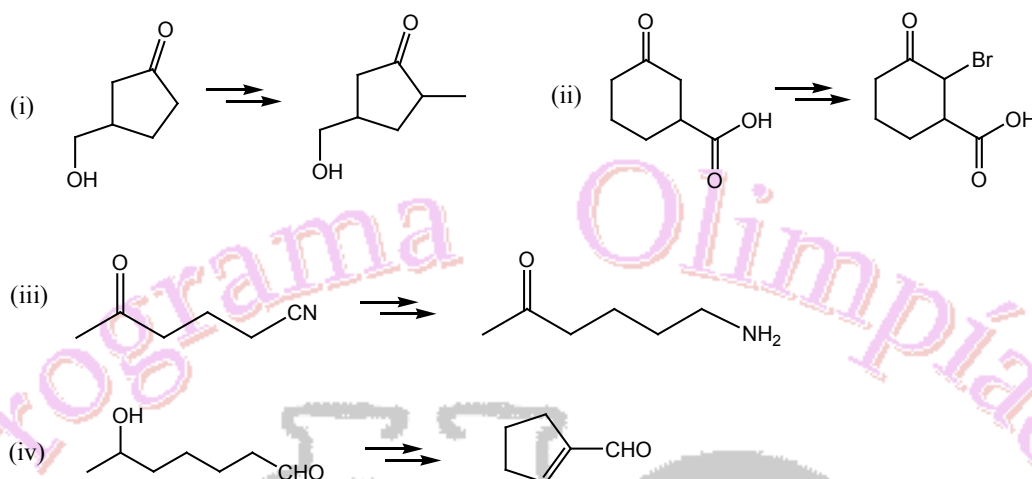
(v) ¿Qué cantidad de $\text{NaIO}_4 / \text{H}^+$ consumirá y qué productos se obtendrán a partir del siguiente trisacárido?



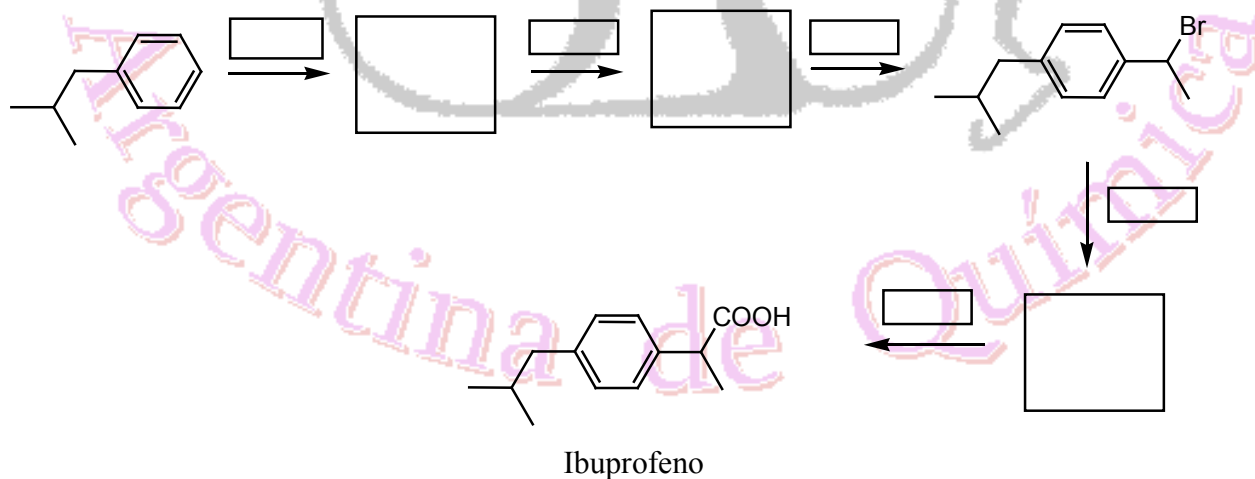
Ejercicio 59. Los grupos protectores son útiles en química orgánica por que permiten realizar transformaciones químicas de un dado grupo funcional cuando en una molécula están presentes dos grupos funcionales que son sensibles al mismo reactivo. Por ejemplo, se desea llevar a cabo la siguiente transformación química con LiAlH_4 :



Para evitar que la cetona se reduzca concomitantemente con el éster, es necesario proteger a la cetona selectivamente. La protección puede ser la conversión de la cetona en un acetal que ya no es reactivo frente al hidruro. Luego de realizada la reacción de reducción selectiva, se libera la cetona por hidrólisis ácida del acetal. En base a esta explicación plantea secuencias lógicas de síntesis para llevar a cabo las siguientes transformaciones químicas.



Ejercicio 60. El Ibuprofeno es un analgésico antiinflamatorio que tiene diversos usos en medicina y es de venta libre. La síntesis del Ibuprofeno se muestra a continuación:

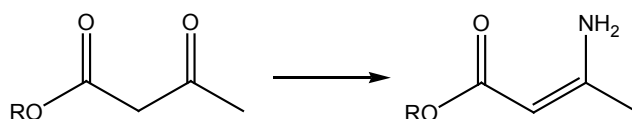


Además, cuentas con los siguientes reactivos:

(i) 1) NaOH; 2) H₃O⁺ (ii) CH₃COCl / AlCl₃ (iii) NaCN (iv) PBr₃ (v) NaBH₄ / MeOH

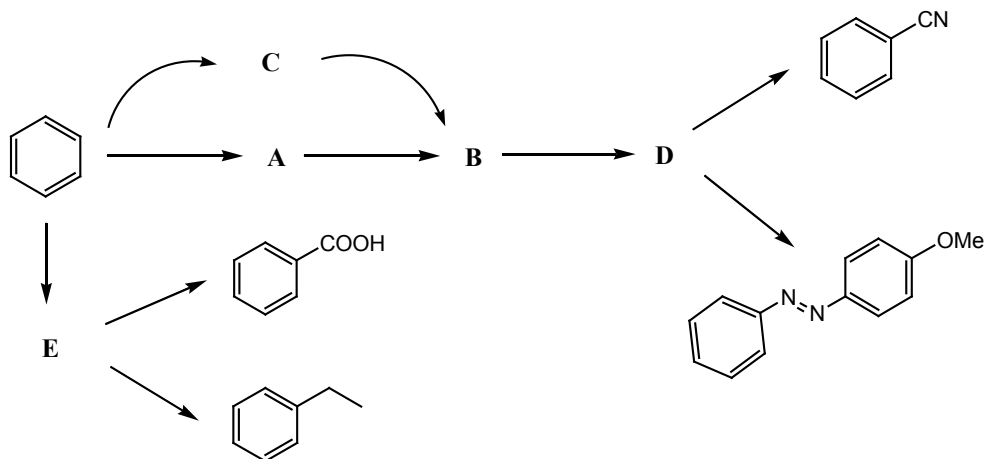
Completa en el esquema los cuadrados con los intermediarios de reacción y los reactivos necesarios para realizar la secuencia sintética.

Ejercicio 61. La reacción de amoníaco o de aminas primarias con una cetona da como producto la imina en vez de una enamina. Explica el siguiente hecho experimental.

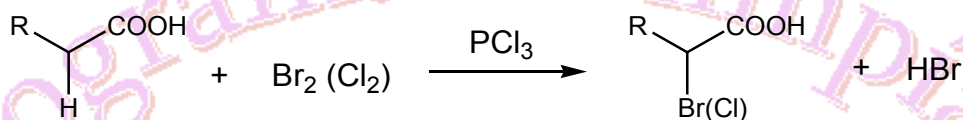


Ejercicio 62. Plantea secuencias sintéticas lógicas para las transformaciones químicas que se muestran en el

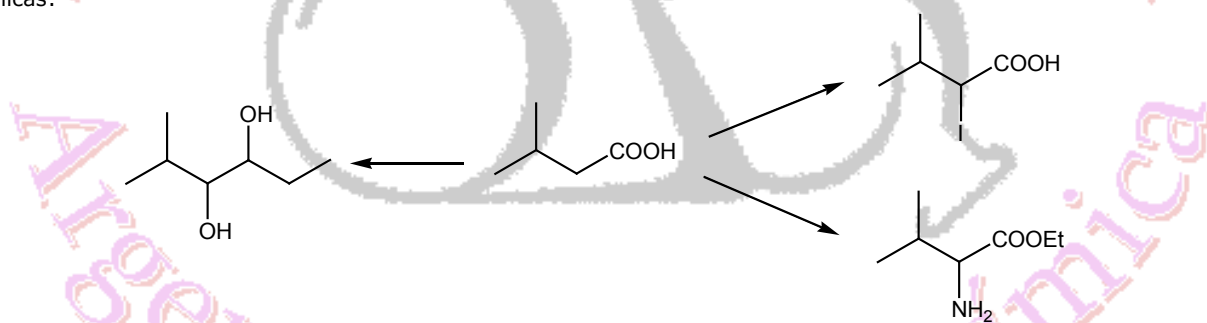
esquema.



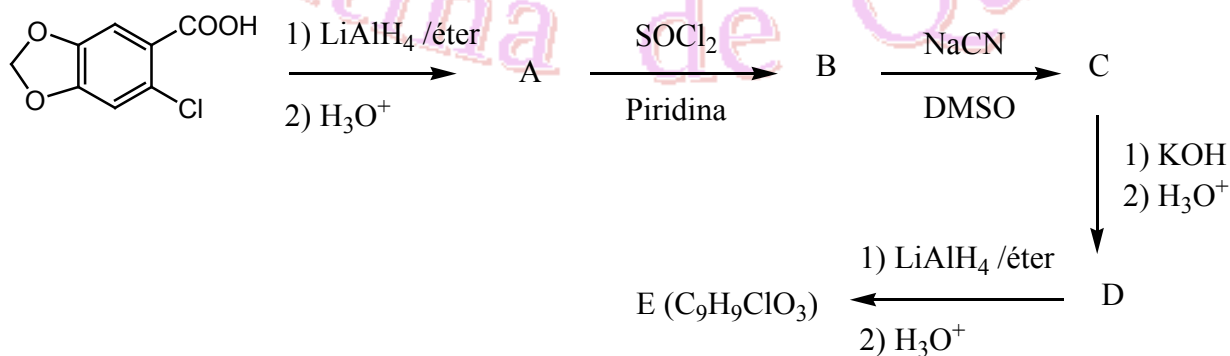
Ejercicio 63. La reacción de Hell – Vollarhd – Zelinsky permite halogenar ácidos carboxílicos en posición α :



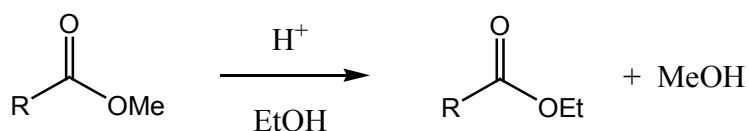
- ¿Qué propiedad presenta el grupo carboxílico para que se adicione un átomo de bromo en posición α ?
- ¿Cuál es la función del catalizador PCl_3 ?
- Escribe el mecanismo de la reacción de halogenación en α de ácidos carboxílicos.
- Usando la reacción de H - V - Z, muestre una secuencia lógica para realizar las siguientes transformaciones químicas:



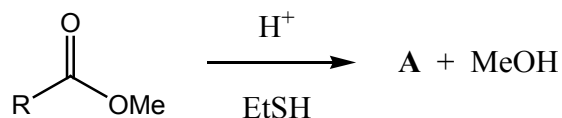
Ejercicio 64. Dibuje los intermediarios de la siguiente secuencia sintética:



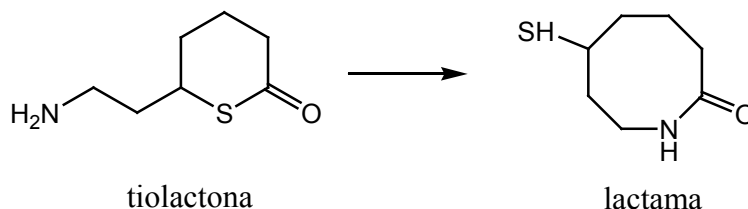
Ejercicio 65. Una reacción de trans esterificación se puede plantear de la siguiente manera:



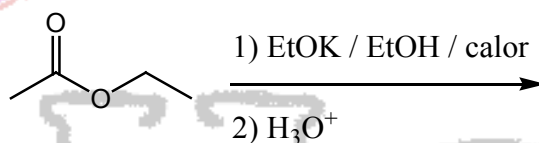
- a) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción.
 b) ¿Qué función cumple el protón?
 c) ¿Qué producto se obtiene en la siguiente reacción?



- d) Plantea un mecanismo razonable para la siguiente transformación química:



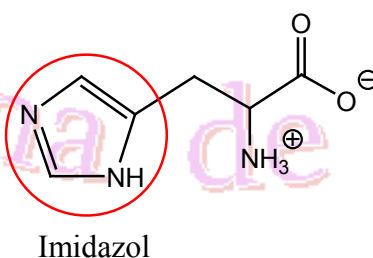
Ejercicio 66. Los β -cetoésteres son intermediarios útiles en la síntesis orgánica, un área muy importante de la química orgánica. Estos intermediarios se obtienen fácilmente a través de la condensación de Claisen. Escribe el mecanismo de la condensación de Claisen usando como sustrato al acetato de etilo.



Ejercicio 67. a) Los valores de pK_a de los ácidos conjugados de las aminas (I) y (II) difieren en un factor de 40.000. Explica este hecho experimental.



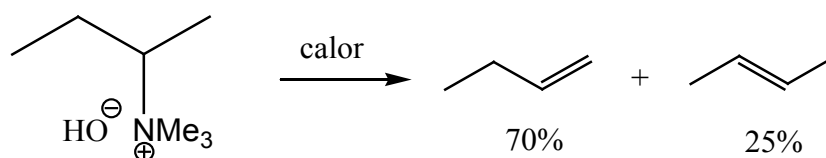
- b) La **histidina** o **histamina** es un aminoácido esencial que en su estructura presenta un heterociclo imidazol:



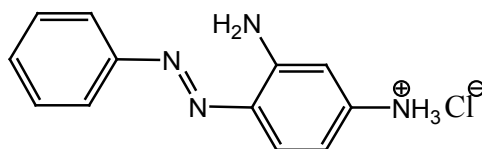
Este aminoácido forma parte de los bloques de construcción de las proteínas y participa directamente en procesos de transferencia de protones a nivel biológico.

- i) Indica cuál es el nitrógeno nucleofílico y cuál es el nitrógeno básico de la histidina.
 ii) Muestra con una reacción ácido/base cómo funciona la histidina como base.
 iii) Escribe las estructuras de resonancia del ión imidazolonio.

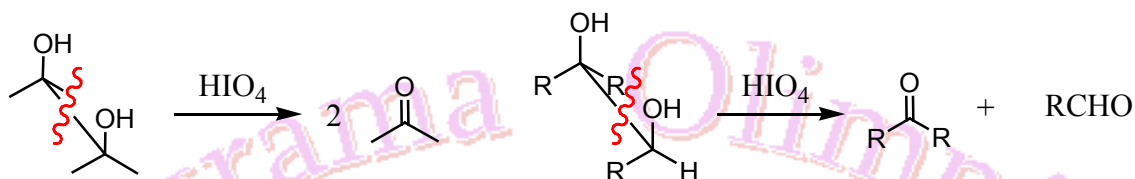
Ejercicio 68. Dibuja las proyecciones de *Newman* que muestran las conformaciones del hidróxido de *sec*-butiltrimetilamonio para dar 1-buteno y *trans*-2-buteno en la reacción de eliminación de Hofmann.



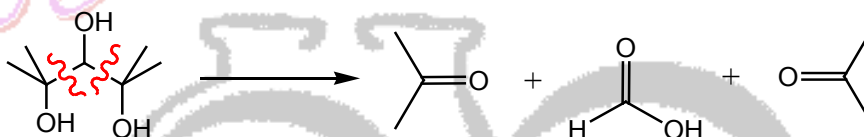
Ejercicio 69. Indica a partir de qué amina y de qué compuesto aromático se necesita partir para sintetizar *Crisoidina*, cuya estructura se muestra a continuación.



Ejercicio 70. Los *glicoles* se oxidan fácilmente con HIO_4 a los aldehídos y cetonas correspondientes. Dos ejemplos:

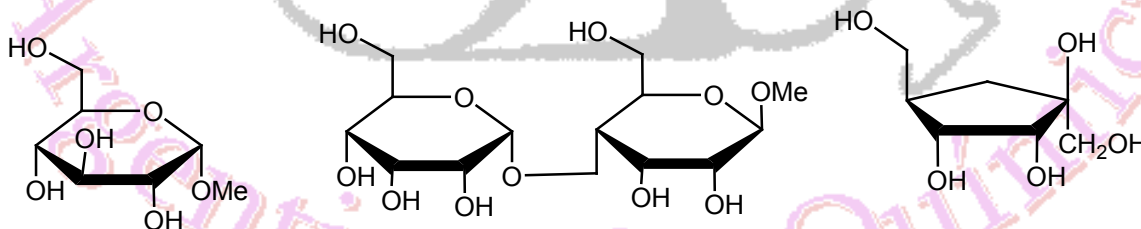


Cuando en una molécula hay un *triole*, ésta también reacciona con el ácido periódico de la siguiente manera:

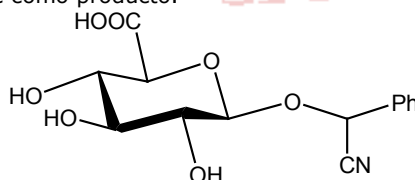


Los hidratos de carbono que son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas, también reaccionan con el ácido periódico.

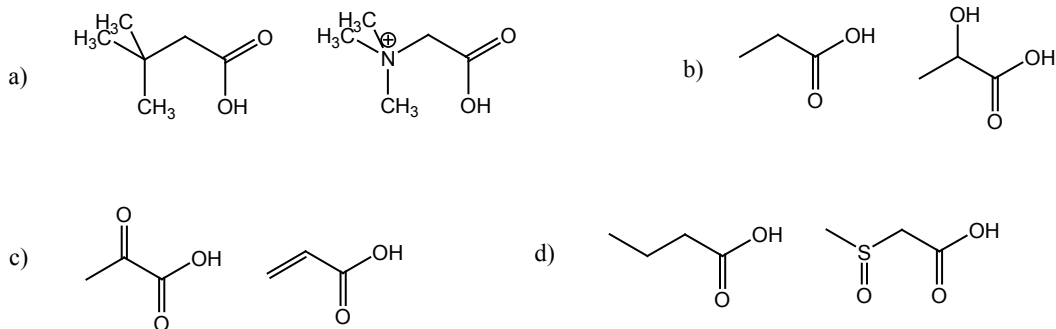
Muestra en las siguientes moléculas: i) dónde ocurren los cortes de los polioles, ii) indica cuántos moles de HCOOH se forman y iii) cuántos moles de HIO_4 se consumen por mol de hidrato de carbono.



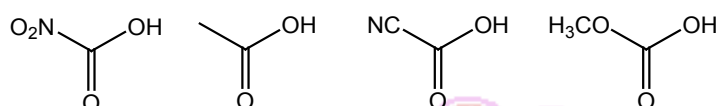
Ejercicio 71. Los *glicósidos cianogénicos* son potencialmente tóxicos por que liberan HCN al ser tratados en medio ácido o por enzimas. Muestra este fenómeno para la *Amigdalina*, cuando ésta es tratada con HCl en $\text{H}_2\text{O} - \text{THF}$ (1:1). Nombra el monosacárido que se obtiene como producto.



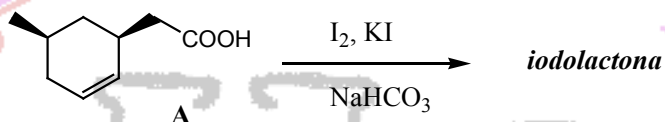
Ejercicio 72. a) Dados los pares de compuestos siguientes, indicar cuál es el ácido más fuerte. Justificar la respuesta.



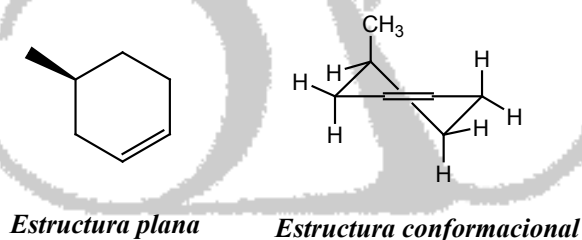
b) Poner en correspondencia los valores de pK_a siguientes: 4,7; 1,7; 3,6 y 2,5 con las estructuras de derivados de ácidos carboxílicos que se indican a continuación:



Ejercicio 73. En química orgánica existen muchas reacciones que ocurren a través de un proceso intramolecular, cuando en la misma molécula están presentes los grupos funcionales adecuados. Las iodolactonas son compuestos orgánicos que se encuentran en muchos productos naturales. En este ejercicio se describe la síntesis de una iodolactona en un solo paso de reacción. Las condiciones experimentales son las siguientes:

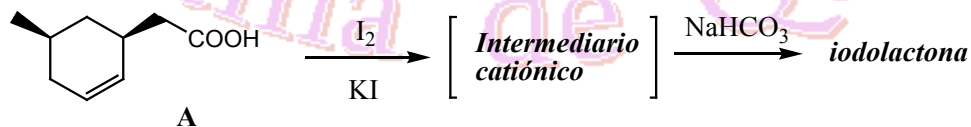


Asimismo, la conformación del 4-metilciclohexeno es la siguiente:



- (a) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **A**? Dibujarlos en proyección plana.
 (b) Dibujar la estructura conformacional del compuesto **A**.

La transformación química desde **A** hasta iodolactona ocurre en dos etapas de reacción, tal cual se muestra en el esquema siguiente:



El agregado de KI tiene el propósito de aumentar la solubilidad del yodo en el solvente y no participa en el mecanismo de la reacción de iodolactonización.

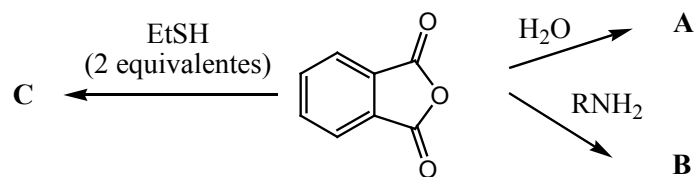
- (c) Dibujar la estructura del intermediario cationico en su forma conformacional. ¿De qué tipo de reacción se trata? Considerando que el doble enlace es plano y que la molécula **A** tiene una conformación definida, ¿por dónde ataca el ion yodonio (I^+)?

- (d) En la segunda etapa de la reacción de iodolactonización se usa una solución de $NaHCO_3$. ¿Cuál es la función de la base?

- (e) En el sistema se encuentran diferentes nucleófilos: HO^- , I^- y el ion carboxilato ($-COO^-$). ¿Cuál de ellos atacará al intermediario cationico? Justificar brevemente analizando el concepto de reactividad *inter* e *intramolecular*.

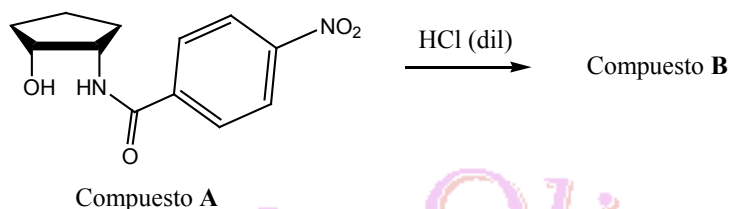
- (f) Dibujar la estructura conformacional y la estructura plana de la iodolactona.

Ejercicio 74. Dibujar las estructuras de los productos de las reacciones siguientes:



¿Cuál es el mecanismo de reacción para la transformación del anhídrido ftálico en **A**?

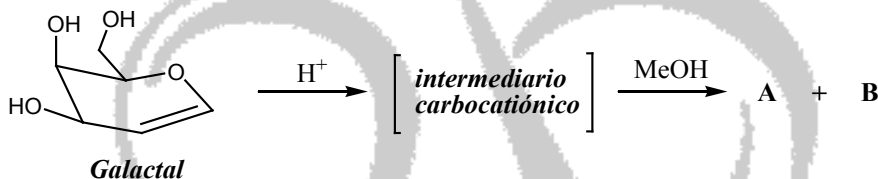
Ejercicio 75. El compuesto **A** se convierte rápidamente en el compuesto **B** cuando se lo trata con HCl diluido. El compuesto **B** es un isómero constitucional del compuesto **A**.



- Sugerir una estructura razonable para el compuesto **B**.
- Plantear un mecanismo de reacción plausible para explicar dicha transformación.
- El isómero *trans* del compuesto **A** es estable en presencia de HCl diluido. Justificar este hecho experimental y dibujar la estructura del isómero *trans*.

Ejercicio 76. Los metilglicósidos de los 2-desoxiazúcares se preparan por tratamiento de glicales en presencia de metanol (MeOH) y catálisis ácida.

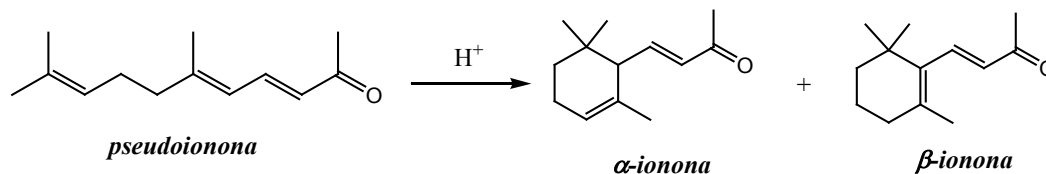
Los glicales son hidratos de carbono que presentan una insaturación en su estructura, tal cual se muestra para el galactal, un glical derivado de la D-galactosa.



Los compuestos **A** y **B** son los metil glicósidos, un par de anómeros.

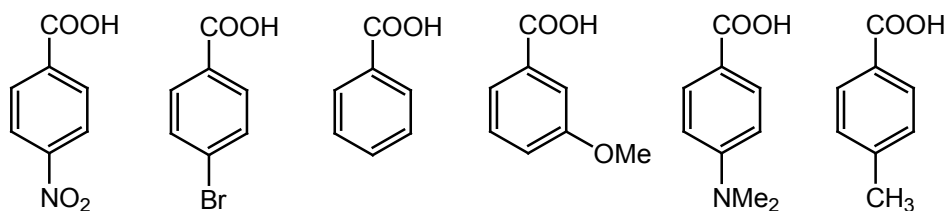
- ¿Qué función cumple el protón?
- ¿Cuál es la estructura del intermediario carbocatiónico? Dicho intermediario, ¿presentará estructuras de resonancia?
- Los compuestos **A** y **B** se forman en una relación molar 1:1. Mostrar con la ayuda de flechas, el movimiento de electrones durante el ataque del MeOH sobre el intermediario carbocatiónico y dibujar las estructuras de dichos compuestos en proyección de Haworth.

Ejercicio 77. Las iononas son sustancias fragantes que están presentes en los lirios y se usan habitualmente en perfumería. Estos compuestos pertenecen a la familia de los terpenos, dentro de la clasificación de los productos naturales. Existen dos isómeros de la ionona, α -ionona y β -ionona, y se pueden sintetizar fácilmente por tratamiento de la pseudoionona con ácido sulfúrico.



Escribir un mecanismo de reacción por pasos que justifique la transformación química.

Problema 78. Ordenar los siguientes compuestos por acidez creciente.

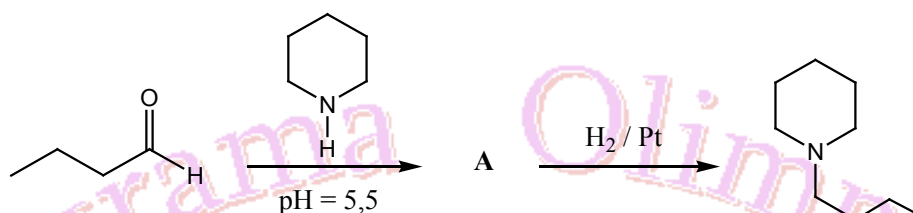


Problema 79. La reacción de Hell-Volhard-Zelinsky permite sintetizar ácidos α -bromocarboxílicos.

- (a) Aplica la reacción usando como sustrato al ácido butanoico.
(b) Plantea una secuencia sintética para obtener al ácido α -iodo pentanoico a partir del ácido pentanoico.

Problema 80. Muchos compuestos nitrogenados se reducen fácilmente en presencia de H_2 y un catalizador metálico, por ejemplo, el grupo nitro y el grupo ciano. También así lo hacen las *iminas* como compuestos nitrogenados.

- (a) Completa la siguiente secuencia sintética.

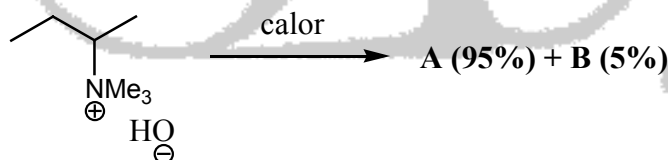


En química orgánica se suele usar la reacción de *aminación reductiva* como un método alternativo para la metilación de grupos aminas. El reactivo que se utiliza en este caso es: HCHO (formaldehído) en presencia de $NaBH_3(CN)$ en metanol. En este caso el cianoborohidruro de sodio es el agente reductor, que reemplaza al H_2 / Pt como agente reductor.

- (b) Escriba la reacción correspondiente usando como sustrato nitrogenado a la anilina.
(c) Escriba el mecanismo de la reacción indicando todos los intermediarios que se forman.

Problema 81. La reacción de eliminación de Hofmann permite obtener alquenos menos sustituidos a partir de alquiltrimetilamonios. Esta notable reacción ocurre con una determinada regioquímica, siendo el efecto estérico el responsable de que en el estado de transición se favorezca la formación de un determinado rotámero que conduce al alqueno menos impedido.

- (a) Dibuja los productos de la siguiente reacción.

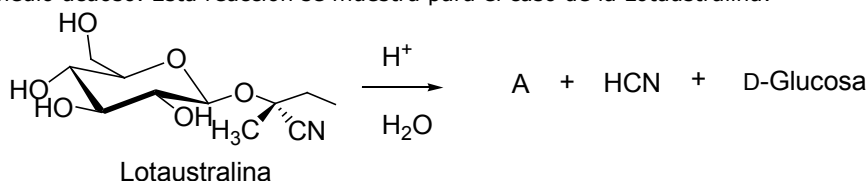


- (b) ¿La eliminación de Hofmann es *anti* o *syn*? Dibuja el rotámero que da origen al alqueno menos sustituido.
(c) ¿Cómo se sintetiza la sal de amonio del ejemplo indicado en el ítem (a)? Escriba la reacción correspondiente.

Problema 82. Las sales de bencendiazonio son útiles para realizar transformaciones químicas que no pueden lograrse a través de la sustitución electrofílica aromática (SEA).

- (a) Indique cómo podría prepararse *m*-iodobromobenceno a partir de benceno.
(b) ¿Qué es el acoplamiento azoico? Descríballo y dé un ejemplo de reacción.

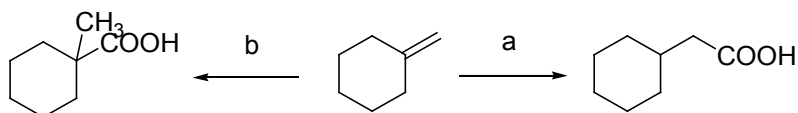
Ejercicio 83. Los compuestos naturales conocidos como glucósidos cianogénicos liberan ácido cianhídrico cuando se los trata ácido en medio acuoso. Esta reacción se muestra para el caso de la Lotaustralina:



- (a) Muestra el mecanismo de hidrólisis del acetal y dibuja la estructura de la cianhidrina que se forma.
(b) ¿Qué producto se forma a partir la cianhidrina en el medio ácido? Dibuja la estructura del producto A y escribe detalladamente el mecanismo de reacción.

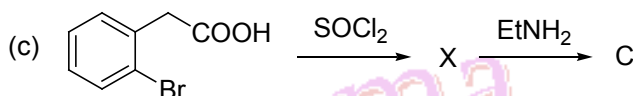
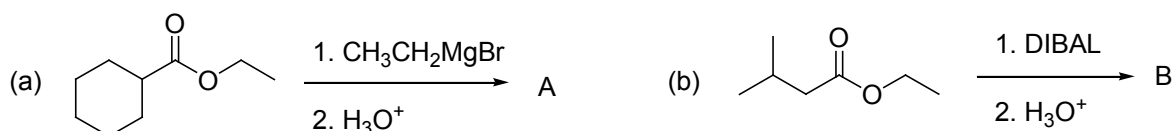


Ejercicio 84. ¿Cómo realizaría las siguientes transformaciones? Escriba los reactivos necesarios.



Ejercicio 85.

(a) Predice el(los) producto(s) de las siguientes reacciones:



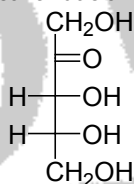
(b) (ii) Escriba el mecanismo detallado de la transformación de X a C.

Ejercicio 86.

(a) Los lípidos son biomoléculas y, dentro de esta clasificación, se encuentran una serie de subfamilias. Dibuja las estructuras de. i) una cera; ii) una grasa; iii) un fosfolípido; iv) un terpeno y v) una prostaglandina.

(b) ¿Qué es el sorbitol? Dibuja su estructura en proyección de Fischer. ¿A partir de que monosacárido se obtiene? Escribe el reactivo necesario para la obtención del sorbitol.

(c) La estructura de la D-ribulosa se muestra a continuación:



Dibuja la estructura de la misma en proyección de Haworth. ¿Cuántos anómeros se forman? Dibújalos.

Ejercicio 87. Define los siguientes términos, citando ejemplos en cada caso:

- (a) compuesto de coordinación
- (b) ligando
- (c) 1ra esfera de coordinación
- (d) ligando monodentado y polidentado
- (e) quelato
- (f) ligando puente

Ejercicio 88. Justifica los siguientes hechos:

- (a) el oro metálico es insoluble en ácido nítrico concentrado, pero se disuelve en una solución alcalina de KCN en presencia de aire,
- (b) el oro metálico no se disuelve ni en HCl concentrado ni en HNO₃ concentrado, pero se disuelve en una mezcla (3:1, agua regia) de ambos.

Ejercicio 89.

- (a) Explica qué se entiende por complejos octaédricos, tetraédricos y cuadrado-planos. Dé ejemplos, indicando en cada caso las distancias metal-ligando.
- (b) ¿Existen complejos con alguna/s de la/s siguiente/s geometría/s: lineal, triangular, pirámide de base cuadrada?



(c) Dibuja los posibles isómeros geométricos del ión $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

Ejercicio 90.

(a) Discute los diagramas de desdoblamiento de los orbitales d en un campo de ligandos:

- I. octaédrico
- II. tetraédrico
- III. cuadrado-plano

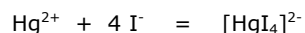
(b) Dibuja los diferentes orbitales d en el ión libre y explica cómo se comportan cada uno de ellos en cada una de las geometrías.

Ejercicio 91. Selecciona la especie que presente mayor Δ_{Oh} en cada uno de los siguientes pares de compuestos. Justifica claramente tu respuesta

- (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (b) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- (c) $[\text{MnF}_6]^{2-}$ y $[\text{ReF}_6]^{2-}$

Calcula para todas las especies anteriores la Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC).

Ejercicio 92. El ion Hg^{2+} en presencia de I^- puede formar el ion complejo soluble $[\text{HgI}_4]^{2-}$, cuya constante de formación es $K_f = 5 \times 10^{29}$ y corresponde a la siguiente reacción:



Como K_f tiene un valor muy alto, se puede suponer que la reacción anterior se encuentra muy desplazada hacia la formación de $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Por lo tanto, se puede considerar que el reactivo limitante (ya sea Hg^{2+} o I^-) reacciona prácticamente en forma completa (esto es, su concentración en el equilibrio es muy pequeña en comparación con la concentración de las demás especies que participan del equilibrio de complejación).

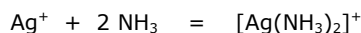
Calcula la concentración de todos los iones presentes en solución en los siguientes casos:

- (a) 500 mL $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ + 500 mL $[\text{KI}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- (b) 500 mL $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ + 500 mL $[\text{KI}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

R: (a) $[\text{I}^-] = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HgI}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Hg}^{2+}] = 1,54 \times 10^{-24} \text{ M}$; (b) $[\text{HgI}_4^{2-}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Hg}^{2+}] = 7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{I}^-] = 2,86 \times 10^{-8} \text{ M}$.

Ejercicio 93.

(a) El ion Ag^+ en presencia de exceso de NH_3 puede formar el ion complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ según la siguiente reacción:



Si se parte de una solución de $[\text{AgNO}_3] = 0,01 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$, se encuentra que la concentración de Ag^+ en el equilibrio es $9,36 \times 10^{-8} \text{ M}$. Calcula la constante de formación de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. (no tengas en cuenta la hidrólisis del NH_3)

(b) La sal AgCl es poco soluble en agua, siendo su solubilidad en ese medio $1,26 \times 10^{-5} \text{ M}$. Indica (sin hacer cuentas) como será la solubilidad de $\text{AgCl}(s)$ en una solución de $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$ en comparación con la solubilidad en agua pura. Justifica.

R: (a) $K_f = 1,67 \times 10^7$; (b) S mayor en NH_3 0,1 M.

Ejercicio 94. El ácido sulfhídrico (H_2S) es diprótico. Esto quiere decir que presenta dos hidrógenos ácidos:

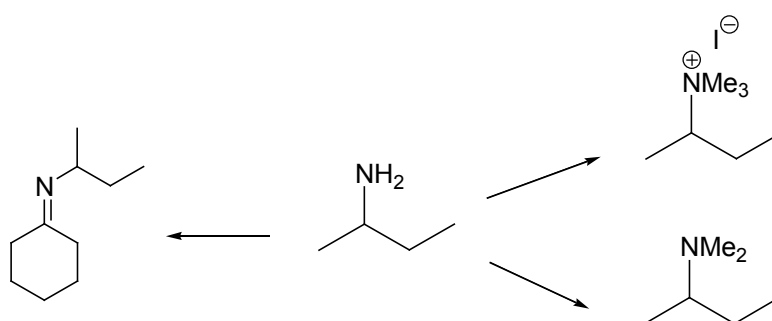


Para calcular el pH de este tipo de ácidos resulta útil comparar los valores de ambas constantes de acidez. Cuando $K_{a1} \gg K_{a2}$ (como en el caso de H_2S) se puede suponer que la reacción (2) prácticamente no ocurre. Por lo tanto, se puede tratar el problema como si fuese un ácido monoprótico.

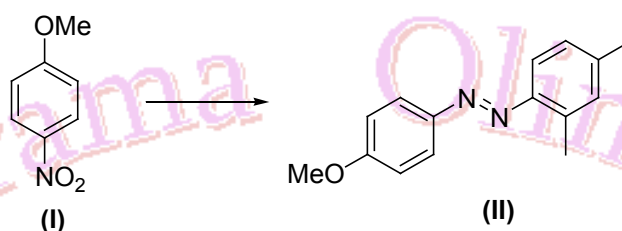
Calcula el pH de una solución 0,1 M en H_2S .

R: pH = 4.

Ejercicio 95. Realiza las siguientes transformaciones químicas.



Ejercicio 96. ¿Cómo obtendría el siguiente colorante? Escriba la secuencia sintética partiendo de p-nitroanisol (I) y usando como reactivo orgánico al compuesto (II). El desafío es que la transformación química ocurre en sólo 3 pasos.



Ejercicio 97.

- ¿Qué se entiende por el fenómeno de mutarrotación en hidratos de carbono? Ejemplifica usando como compuesto modelo a la D-glucosa.
- Dibuja un triglicérido que presente actividad óptica.
- ¿Qué se entiende por punto isoeléctrico (pI) de un aminoácido? Busca la definición en cualquier libro de Química Orgánica y luego explica por qué la glicina tiene pI igual a 6,9 mientras que la lisina tiene pI mayor que 8.

Ejercicio 98. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- H_3PO_4 (ácido fosfórico) 0,1 M $K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$
- H_2S 0,02 M $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-15}$
- Na_2CO_3 0,005 M $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$

R: (a) pH = 1,64; (b) pH = 4,35; (c) pH = 10,97.

Ejercicio 99.

- Se sabe que el ion Zn^{2+} , en presencia de cianuro (CN^-) puede formar un complejo muy estable, cuya fórmula molecular es $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. **i)** Escribe la reacción de formación del ion complejo, correctamente balanceada. **ii)** Si la K_f de dicho ion complejo vale 1×10^{18} a temperatura ambiente, calcula la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio, cuando a 250 mL de una solución de Zn^{2+} $1,5 \times 10^{-3}$ M se le agregan 500 mL de una solución de CN^- 1 M. (No consideres la hidrólisis del CN^- para realizar los cálculos)
- El ion Ni^{2+} también puede formar un ion complejo en presencia de CN^- : $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Si a 500 mL de una solución de Ni^{2+} 1,5 M se le agregan 500 mL de una solución de CN^- $2,4 \times 10^{-4}$ M, calcula la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio si la K_f vale 2×10^{31} a temperatura ambiente. (No consideres la hidrólisis del CN^- para realizar los cálculos)
- El ion Co^{3+} , en presencia de etilendiamina (en), forma el complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, cuya K_f vale $4,9 \times 10^{48}$ a temperatura ambiente. Si una solución 2×10^{-3} M de dicho complejo se formó partiendo de una dada concentración de Co^{3+} y de etilendiamina 1 M, calcula la concentración del ion Co^{3+} en el equilibrio.
- El ion Ag^+ en presencia de exceso de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ puede formar el ion complejo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ según la siguiente reacción:



Si se parte de una solución de $[\text{AgNO}_3] = 1,5 \times 10^{-4}$ M y $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0,5$ M, se encuentra que la concentración



de Ag^+ en el equilibrio es $3,54 \times 10^{-17}$ M. Calcula la constante de formación de $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

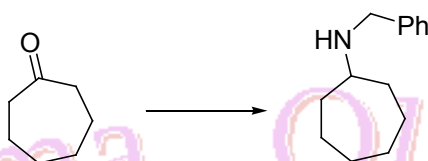
R: (a) ii- $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = 5 \times 10^{-4}$ M; $[\text{CN}^-] = 0,665$ M; $[\text{Zn}^{2+}] = 2,56 \times 10^{-21}$ M; (b) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,75$ M; $[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 3 \times 10^{-5}$ M; $[\text{CN}^-] = 1,19 \times 10^{-9}$ M; (c) $[\text{Co}^{3+}] = 4,16 \times 10^{-52}$ M; (d) $K_f = 1,7 \times 10^{13}$.

Ejercicio 100. A una solución 0,01 M en Cu^+ y 10^{-4} M en Cd^{2+} se le agrega KCN hasta tener un exceso de cianuro de 0,02 moles/litro, sin producir variación de volumen. Se pasa H_2S (g) hasta que la concentración de sulfuro es 0,01 M. ¿Cuál de los dos iones precipitará como sulfuro? Considera despreciables los procesos de hidrólisis.

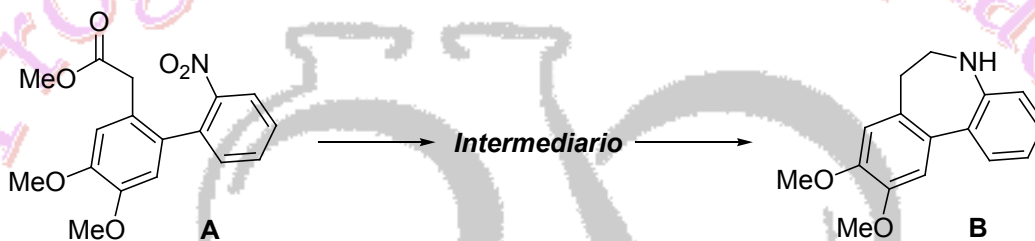
Datos: $\text{p}K_{\text{ps}} \text{Cu}_2\text{S} = 46$; $\text{p}K_{\text{ps}} \text{CdS} = 29$; $K_f \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} = 1 \times 10^{27}$; $K_f \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} = 1 \times 10^{19}$.

R: Precipitará Cd^{2+} como CdS .

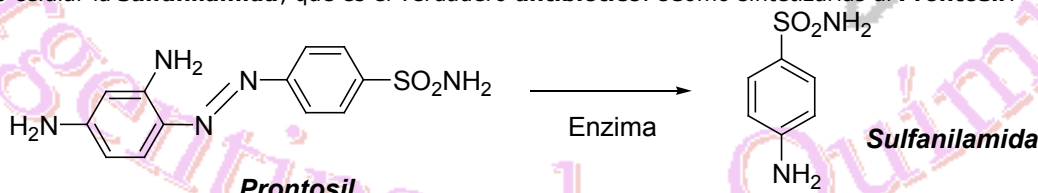
Ejercicio 101. Realiza la siguiente transformación química en un solo paso de reacción indicando los reactivos adecuados.



La siguiente transformación química es un interesante desafío. Sólo requiere el uso de dos reacciones muy simples: la reacción de reducción y la sustitución nucleofílica. Analiza detenidamente los grupos funcionales presentes en la molécula A y aplica las reacciones sugeridas.



Ejercicio 102. El **Prontosil** es un colorante que en los años 30 del siglo XX se utilizó como agente bacteriano contra *estafilococos*. Posteriormente, se verificó que el **Prontosil** se degrada *in vivo* (vía una reacción enzimática) para liberar en el medio celular la **sulfanilamida**, que es el verdadero **antibiótico**. ¿Cómo sintetizarías al **Prontosil**?



Ejercicio 103.

- Escribe detalladamente el mecanismo de reacción de la formación del metil glicósido de la D-glucosa.
- Dibuja un triglicérido que presente actividad óptica.
- ¿Cómo sintetizarías la glicina usando el método de síntesis de Gabriel? ¿Por qué la glicina presenta un valor de pI (punto isoeléctrico) igual a 6,9? Justifica su respuesta.

Ejercicio 104. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- H_3AsO_4 (ácido arsénico) 0,02 M $K_{a1} = 2,5 \times 10^{-4}$; $K_{a2} = 4,5 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 3,2 \times 10^{-13}$
- Na_2S 0,1 M $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-15}$
- H_2Ft (ácido ftálico) 0,5 M $K_{a1} = 1,12 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 3,91 \times 10^{-6}$

R. (a) $\text{pH} = 2,67$; (b) $\text{pH} = 13,00$; (c) $\text{pH} = 1,64$.

Ejercicio 105.

- El ion Ag^+ puede formar un ion complejo, en exceso de CN^- . Para la reacción:



La constante de equilibrio (conocida como K_f del complejo) vale 2×10^{-19} a 25°C . Calcula la concentración de Ag^+ en una solución:

- i- 0,01M en $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.
- ii- 0,01M en $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ y 0,001M en CN^- .

Considera despreciable la hidrólisis del CN^- .

(b) Además, el ion Ag^+ forma una sal insoluble con CN^- : AgCN .

- i- Calcula la solubilidad molar de AgCN en agua pura, sin considerar la hidrólisis del cianuro. ($K_{ps} \text{AgCN} = 2,2 \times 10^{-16}$)
- ii- Calcula la solubilidad molar de AgCN , a cada uno de los pH señalados:
(I) pH = 3,60; (II) pH = 9,12 ($K_a \text{HCN} = 6,2 \times 10^{-10}$)

Discute los resultados obtenidos.

R. (a) i- $[\text{Ag}^+] = 7,94 \times 10^{-8} \text{ M}$, **ii-** $[\text{Ag}^+] = 2 \times 10^{-15} \text{ M}$; **(b) i-** $S_{\text{AgCN}} = 1,48 \times 10^{-8} \text{ M}$, **ii-(I)** $S_{\text{AgCN}} = 9,44 \times 10^{-6} \text{ M}$, **ii-(II)** $S_{\text{AgCN}} = 2,21 \times 10^{-8} \text{ M}$.

Ejercicio 106.

(a) Se tienen 10^{-5} moles de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado. Calcula:

- i- El pH necesario para disolverlos en 20 mL.
- ii- Ídem, si la solución final fuese 0,1M en F^- libre.

(Considera despreciables los procesos de hidrólisis)

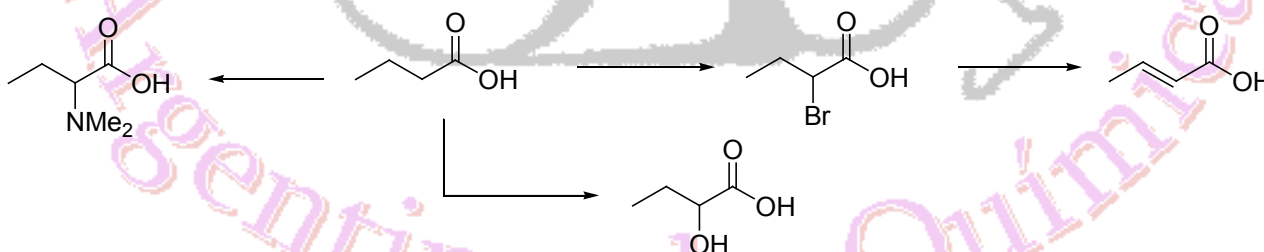
Datos: $pK_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 38$; $K_f [\text{FeF}_2]^+ = 3,16 \times 10^5$.

(b) Calcula la concentración mínima de CN^- necesaria para disolver 0,1 moles por litro de Ag_2S . A partir de este resultado deduce si será posible la reacción de disolución.

Datos: $K_{ps} \text{Ag}_2\text{S} = 6,3 \times 10^{-50}$; $K_f [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 5 \times 10^{18}$.

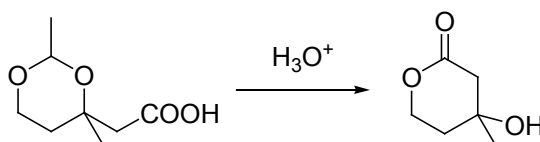
R. (a) i- pH = 2,43, **ii-** pH = 3,60; **(b)** $[\text{CN}^-]_{\text{mínima}} = 224,5 \text{ M}$, entonces no será posible la disolución de 0,1 moles de Ag_2S en 1 L de solución por agregado de CN^- .

Ejercicio 107. Indica cómo realizarías las siguientes transformaciones químicas.

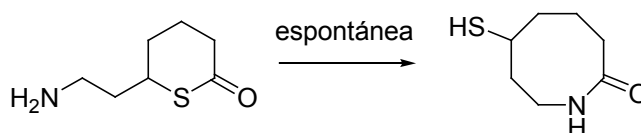


Ejercicio 108.

(a) Escribe detalladamente el mecanismo de la siguiente reacción química:

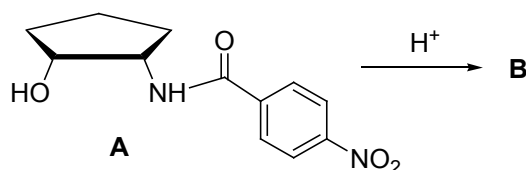


(b) ¿Cómo explicas que la siguiente reacción es espontánea? Justifica escribiendo detalladamente el mecanismo.

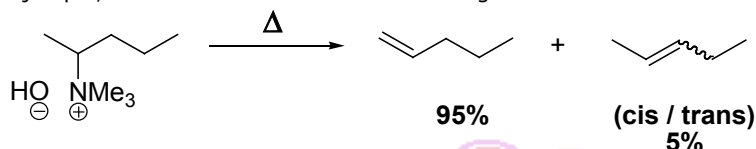




Ejercicio 109. Las reacciones intramoleculares de esterificación y de amidación también ocurren eficientemente. El tratamiento de **A** con HCl diluido da el compuesto **B** con muy buen rendimiento. Deduce la estructura de **B** y propón un mecanismo de reacción.

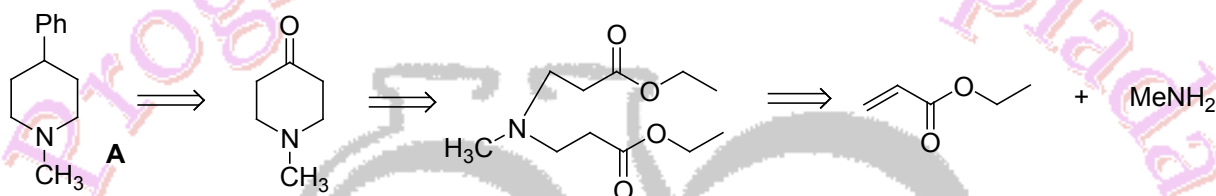


Ejercicio 110. El químico **August Hoffmann** en el siglo XIX estudió la reacción de eliminación de hidróxidos de alquiltrimetilamonio. Por ejemplo, un resultado de su estudio es el siguiente:



Explica tan notable regioselectividad mediante el análisis del mecanismo de la reacción.

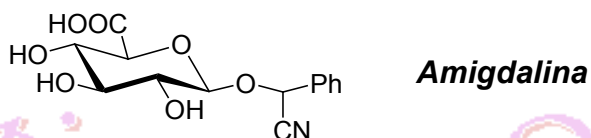
Ejercicio 111. En las clases de entrenamiento de la OAQ se planteó el siguiente esquema retrosintético:



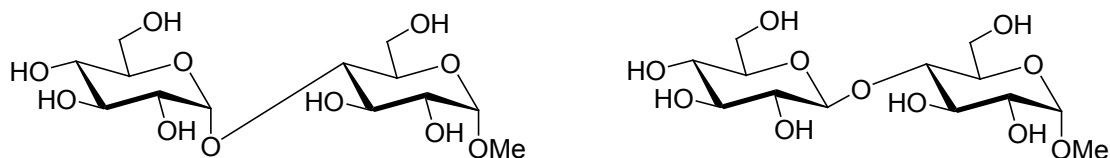
Propón una secuencia sintética para la obtención de la 4-fenil-N-metilpiperidina (**A**).

Ejercicio 112. Los **glicósdiocianogénicos** son hidratos de carbono tóxicos porque frente a una hidrólisis ácida liberan HCN, un gas muy tóxico que por inhalación causa la muerte.

La **amigdalina** es uno de estos compuestos. Escriba detalladamente el mecanismo por el cual se libera HCN al tratarlo con un medio ácido.



Ejercicio 113. Dados los siguientes disacáridosmetil glicosidados:



- Identifica si ambos disacáridos son azúcares reductores o no reductores.
- ¿Qué reactivos se utilizan para determinar si un azúcar es reductor o no reductor? Escríbelos.
- ¿Qué productos se obtienen si a ambos disacáridos se los trata con las enzimas α -glicosidasa y β -glicosidasa? Dibújalos a todos.

Ejercicio 114.

- Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:



$$K_{a1} = 2,43 \times 10^{-2}; K_{a2} = 5,0 \times 10^{-8}$$



ii- Na_2CO_3 0,15 M $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-12}$

(b) Indica, sin hacer cuentas, si el pH de las siguientes soluciones será ácido o básico:

i- i- NaHCO_3 0,10 M $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-12}$

ii- ii- NaH_2PO_4 0,05 M $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,6 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 1,0 \times 10^{-12}$

(c) Calcula el pH que resulta de la mezcla de las siguientes soluciones

i- 50,0 mL de NaH_2PO_4 0,200 M con 50,0 mL de NaOH 0,120 M.

(Constantes de acidez del H_3PO_4 : $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,6 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 1,0 \times 10^{-12}$)

ii- 100,0 mL de ftalato de potasio (K_2Ft) 0,150 M con 100,0 mL de HCl 0,080 M.

(Constantes de acidez del H_2Ft : $K_{a1} = 1,12 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 3,91 \times 10^{-6}$)

R: (a) i- pH = 2,12; ii- pH = 12,22; (b) i- pH básico; ii- pH ácido; (c) i- pH = 7,36; ii- pH = 5,34.

Ejercicio 115.

(a) Calcula la solubilidad molar de las siguientes sales a cada uno de los pH señalados:

i- CaF_2 a pH = 1,00; pH = 3,19; pH = 7,00 ($K_{ps} \text{CaF}_2 = 2,7 \times 10^{-11}$; $K_a \text{HF} = 6,5 \times 10^{-4}$)

ii- SrCO_3 a pH = 6,00; pH = 11,32 ($K_{ps} \text{SrCO}_3 = 5,2 \times 10^{-10}$; K_a 's $\text{H}_2\text{CO}_3 = 4,5 \times 10^{-7}$; $4,8 \times 10^{-12}$)

(b) Calcula la solubilidad del sulfuro ferroso en una solución acuosa de ácido acético 1,00 M que se encuentra ionizado en un 0,4%.

Datos: $K_{ps} \text{FeS} = 3,60 \times 10^{-19}$; $K_a \text{HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$; K_a 's $\text{H}_2\text{S} = 1,0 \times 10^{-7}$ y $1,0 \times 10^{-15}$.

R: (a) i- $S_{\text{pH}=1} = 5,45 \times 10^{-3}$ M; $S_{\text{pH}=3,19} = 3 \times 10^{-4}$ M; $S_{\text{pH}=7} = 1,89 \times 10^{-4}$ M; ii- $S_{\text{pH}=6} = 1,87 \times 10^{-2}$ M; $S_{\text{pH}=11,32} = 3,22 \times 10^{-5}$ M; (b) $S_{\text{FeS}} = 0,24$ M.

Ejercicio 116.

(a) Se tienen 10^{-3} moles de PbSO_4 (s) en 150 mL de solución. Calcula la concentración mínima de Br^- libre que tiene que existir en el equilibrio para disolver todo el PbSO_4 . (Considera despreciable la hidrólisis del ion sulfato (Datos: $K_{ps} \text{PbSO}_4 = 2,2 \times 10^{-8}$; $K_f [\text{PbBr}_4]^{2-} = 5,56 \times 10^{13}$)

(b) Calcula la solubilidad del AgBr en una solución donde la concentración de CN^- en el equilibrio es 1×10^{-7} M. (Datos: $K_{ps} \text{AgBr} = 4,9 \times 10^{-13}$; $K_f [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \times 10^{22}$)

R: (a) $[\text{Br}^-]_{\text{mínima}} = 2,46 \times 10^{-3}$ M; (b) $S_{\text{AgBr}} = 7 \times 10^{-3}$ M.