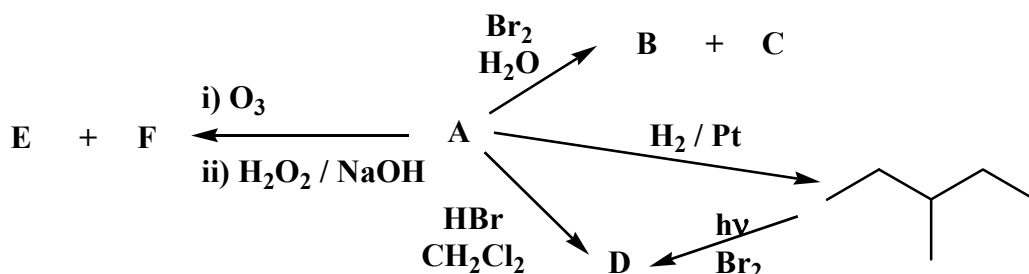




**Problema 1. (30 Puntos)**

**52 Marcas Totales**

(a) Con el objeto de determinar la estructura del compuesto **A**, se realizaron las reacciones que se muestran en el esquema:



(i) Deduzca las estructuras de los compuestos **A – F** y dibújelos en los correspondientes recuadros, indicando cuando corresponda, la estereoquímica.

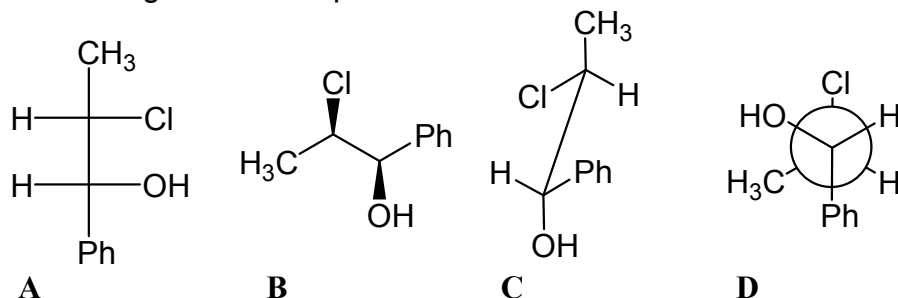
(ii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) tu respuesta correcta en los correspondientes casilleros.

- |  |                          |   |                          |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| (i) Son un par de isómeros geométricos | <input type="checkbox"/> | (iii) Son un par de enantiómeros          | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Son un par de diastereómeros      | <input type="checkbox"/> | (iv) Son un par de compuestos <i>meso</i> | <input type="checkbox"/> |

(iii) ¿Qué productos **E** y **F** se hubieran obtenido si al compuesto **A** se lo hubiera tratado con: (i)  $O_3$  y luego, (ii)  $Zn^0 / AcOH$ ? Dibuja los productos por tí esperados en los correspondientes recuadros.

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción en la transformación de 3-metilpentano en el compuesto **D**.

(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



(i) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

- |  |                          |   |                          |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| (i) Los compuestos <b>B</b> y <b>C</b> son enantiómeros  | <input type="checkbox"/> | (iii) Los compuestos <b>B</b> y <b>D</b> son diastereómeros | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Los compuestos <b>A</b> y <b>D</b> son enantiómeros | <input type="checkbox"/> | (iv) Los compuestos <b>A</b> y <b>C</b> son enantiómeros    | <input type="checkbox"/> |

(ii) El tratamiento del compuesto **A** con  $H_2SO_4 / H_2O$  y calor da dos compuestos **X** e **Y**. Dibuja las estructuras de los productos **X** e **Y** en los correspondientes recuadros.



(iii) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos X e Y? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.

(i) Los compuestos X e Y son enantiómeros

(iii) Los compuestos X e Y son diastereómeros

(ii) Los compuestos X e Y son isómeros geométricos

(iv) Los compuestos X e Y no presentan estereoisomería

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de A en X e Y en el correspondiente recuadro.

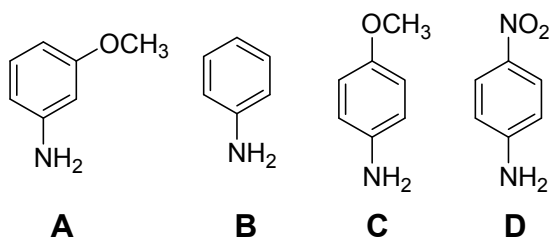
**Problema 2. (20 Puntos)**

**25 Marcas Totales**

(a) Dibuja la estructura de un triglicérido en el siguiente recuadro 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, en relación 2 a 1.

(b) Dibuja la estructura del metil glicósido de la D-Glucosa en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro.

(c) Tú cuentas con la siguiente serie de compuestos:

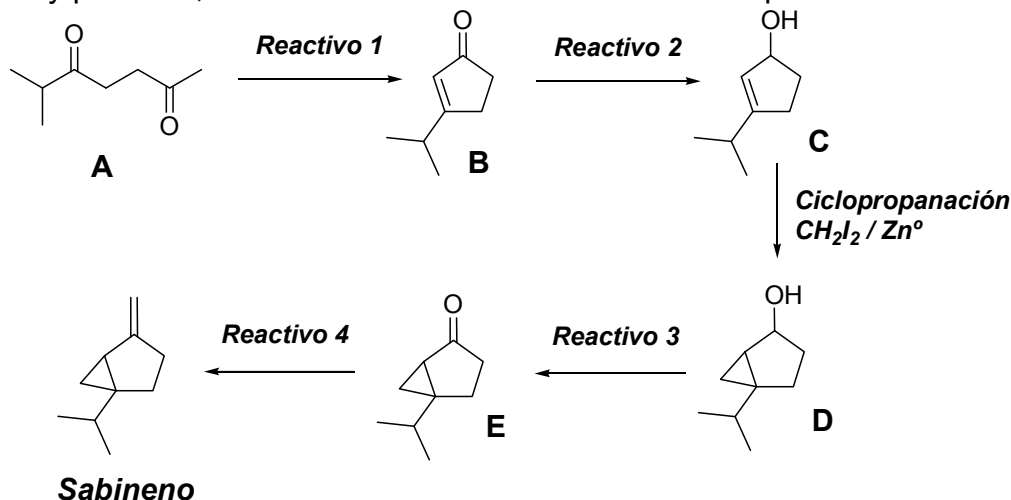


Ordénalos por basicidad creciente en el correspondiente recuadro.

**Problema 3. (25 Puntos)**

**47 Marcas Totales**

(a) El **sabineno** es un monoterpeno que existe en los aceites de los cítricos y de las plantas. Dicho compuesto se ha logrado sintetizar en el laboratorio, partiendo de la 6-metil-2,5-heptanodiona y para ello, se realizó la secuencia de reacciones que se indica en el esquema.



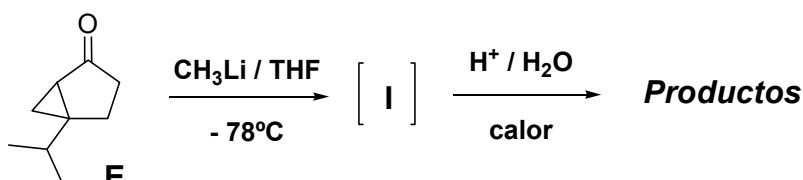


(i) Sugiera los reactivos necesarios para realizar cada una de las transformaciones químicas planteadas.

(ii) Escriba detalladamente el mecanismo de la transformación de **A** a **B** en el correspondiente recuadro.

(iii) ¿Cuántos estereoisómeros se generan al pasar del compuesto **B** al **C**? Dibújelos en el correspondiente recuadro, y si corresponde, asigne la configuración absoluta del centro estereogénico.

(iv) ¿Qué productos se obtienen al tratar al compuesto **E** de la siguiente manera?

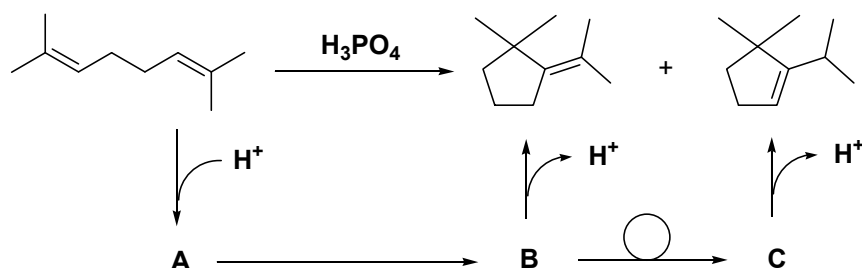


Dibuja las estructuras de los productos en el correspondiente recuadro.

(v) Dibuje la estructura del intermediario **I** en el correspondiente recuadro.

(b) Los terpenos suelen reaccionar fácilmente cuando se los trata con un ácido de Lewis, siendo el más simple el ion protón:  $H^+$ .

En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento:



Dibuje las estructuras de los intermediarios carbocatiónicos **A**, **B** y **C** en los correspondientes recuadros.

#### Problema 4. (25 Puntos)

41 Marcos Totales

(a) Calcule la concentración de todas las especies presentes en una solución acuosa de  $Na_2S$  0,1 M. (Datos:  $pK_a$ 's  $H_2S$ : 6,97 y 12,90;  $pK_w = 14$ )

(b) El amoníaco ( $NH_3$ ), a temperatura ambiente, es un gas incoloro de olor muy penetrante y nauseabundo. Se produce naturalmente por descomposición de la materia orgánica y también se fabrica industrialmente. Se disuelve fácilmente en agua y generalmente se vende en forma líquida. La cantidad de amoníaco producido industrialmente cada año es casi igual a la producida por la naturaleza. El amoníaco es producido naturalmente en el suelo por bacterias, por plantas y animales en descomposición y por desechos de animales. Es esencial para muchos procesos biológicos. Se utiliza principalmente para fabricar abonos, en textiles, plásticos, explosivos, en producción de papel, productos de limpieza domésticos, refrigerantes, entre otros. Su nombre fue dado por el químico sueco Torbern Bergman.

(i) Se desean preparar 250 mL de una solución reguladora de  $pH = 9,15$ . Para ello dispones únicamente en el laboratorio de una solución de amoníaco 1,10 M y otra de cloruro



de amonio 8% p/V. ¿Qué volumen de cada solución deberás utilizar para preparar dicha solución reguladora? (Datos:  $pK_b \text{NH}_3 = 4,75$ ; Ar: N = 14, H = 1, Cl = 35,5)

(ii) Calcula la máxima cantidad (en gramos) de  $\text{MnCl}_2$  que podrás agregar a 100 mL de la solución reguladora del punto anterior para no observar aparición de precipitado. Asume que el agregado de sólido no produce variación de volumen. (Datos:  $pK_{ps} \text{Mn(OH)}_2 = 12,72$ ; Ar: Mn = 54,94, Cl = 35,5)

(iii) Si se parte de una solución de  $[\text{AgNO}_3] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_3] = 1,10 \text{ M}$  y  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 1,35 \text{ M}$ , calcula la concentración de  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$  y  $[\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  en el equilibrio. (No consideres la hidrólisis del amoníaco para efectuar los cálculos). (Datos:  $K_f [\text{Ag(NH}_3)_2]^+ = 1,6 \times 10^7$ ;  $K_f [\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 1,7 \times 10^{13}$ )