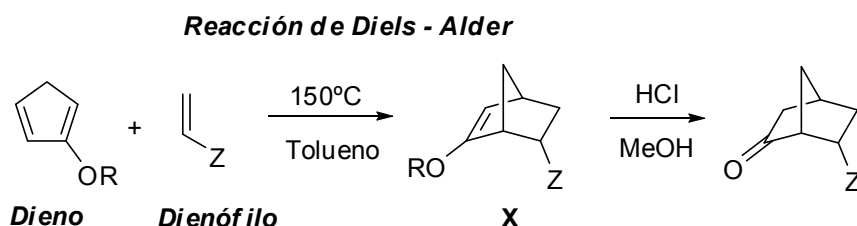




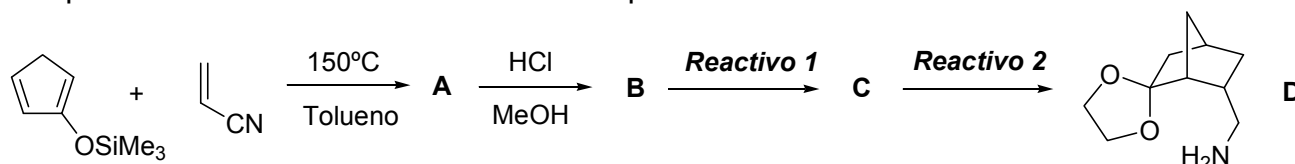
Ejercicio 1. (30 Puntos)

(a) Las reacciones pericíclicas se utilizan en síntesis orgánica debido a que permiten generar nuevas uniones C – C. Dichas reacciones están gobernadas por la simetría orbital de los reactivos y se caracterizan por ser regio y estereoespecíficas. La reacción de Diels – Alder es una típica reacción pericíclica. En el siguiente esquema se muestra dicha reacción.



Cuando R es el grupo protector trimetilsililo (TMS; $-\text{SiMe}_3$), el dieno recibe el nombre de “dieno de Danishefsky”, en honor al químico orgánico que lo desarrolló y estudió. El aducto que se obtiene en la reacción de Diels – Alder es un trimetilsililenol (del tipo **X**) que en medio ácido se hidroliza fácilmente para dar el compuesto carbonílico. Por otro lado, el grupo Z presente en el dienófilo, es un grupo atractor de electrones, tales como: COR, COOR, CN, COOH, NO_2 , etc.

Con el objeto de ilustrar la aplicación de la reacción de Diels – Alder en la síntesis de un compuesto tricíclico, se desarrolló una secuencia sintética para la obtención de dicho compuesto. A continuación se muestra una parte de dicha secuencia sintética.



Los **reactivos 1** y **2** pueden ser algunos de los que se indican a continuación:

- a) NaBH_4 / MeOH / 25°C b) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ / H^+ c) LiAlH_4 / éter / -78°C
d) $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ / AlCl_3 e) DIBAL / éter / -20°C

(i) Indica cuáles son los **reactivos 1** y **2** en los correspondientes recuadros.

Reactivo 1

Reactivo 2

(ii) Deduzca las estructuras de los compuestos **A** – **C** y dibújelos en los correspondientes recuadros.

A

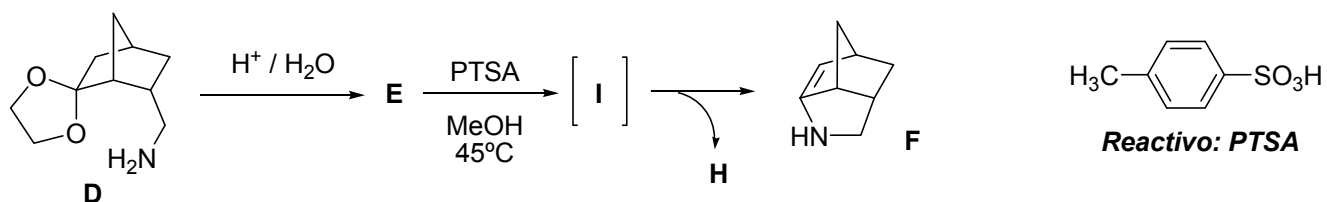
B

C

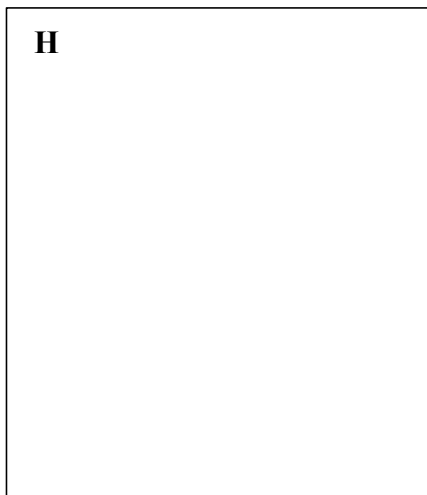
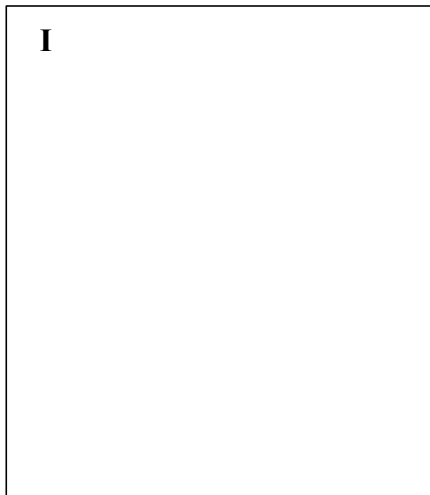
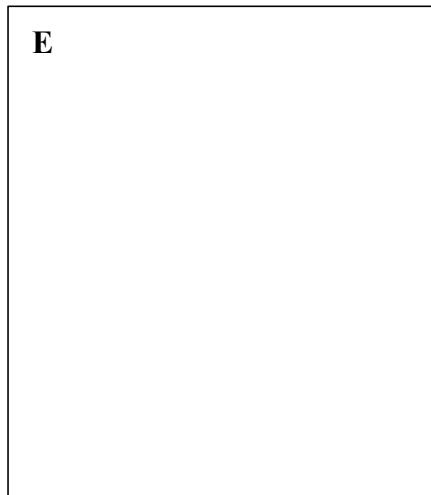


EXAMEN

Se realizaron las siguientes reacciones sobre el compuesto **D**, tal cual se indica en el siguiente esquema.



(iii) Dibuje las estructuras de los compuestos **E**, **H** y del intermediario **I** en los correspondientes recuadros.



(iv) En la transformación de **E** a **F**, ¿qué tipo de mecanismo de reacción está involucrado? Marca con una cruz (X) tu respuesta correcta en los correspondientes casilleros.

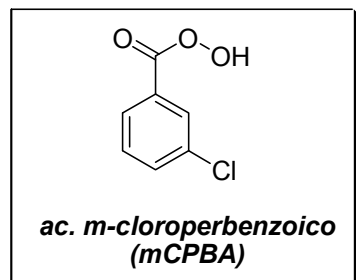
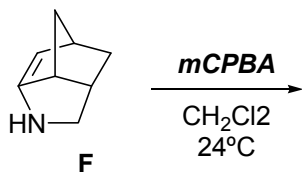
(i) Adición electrofílica

(iii) Adición nucleofílica

(ii) Sustitución Electrofílica Aromática

(iv) Condensación aldólica

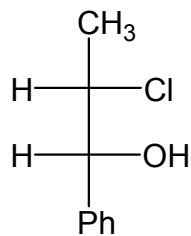
(v) ¿Qué productos se obtienen cuando se hace reaccionar al compuesto **F** con el ácido *m*-cloroperbenzoico? Dibuja la/s estructura/s del/os producto/s que se forman contemplando la estereoquímica de la reacción en el correspondiente recuadro.



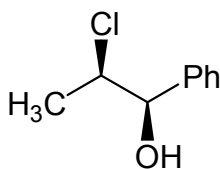


EXAMEN

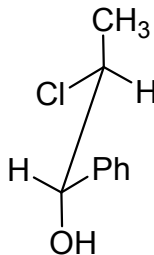
(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



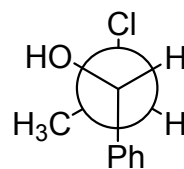
A



B



C



D

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

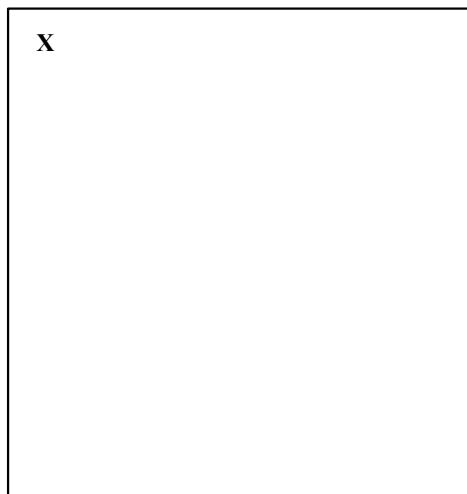
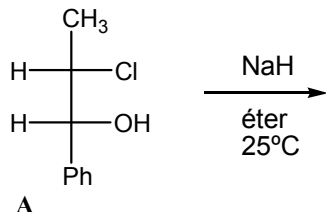
(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastéromeros

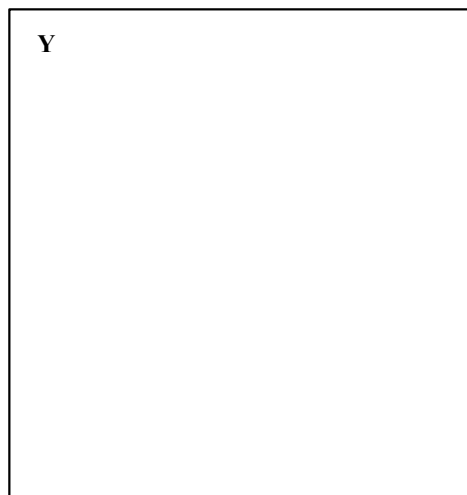
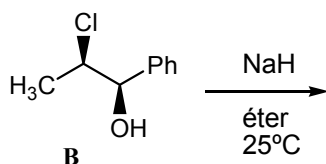
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

(iv) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

(ii) El tratamiento del compuesto **A** con NaH / éter a 0°C da un sólo producto **X**. Dibuja la estructura del producto **X** en el correspondiente recuadro.



(iii) El tratamiento del compuesto **B** con NaH / éter a 0°C da un sólo producto **Y**. Dibuja la estructura del producto **Y** en el correspondiente recuadro.





¿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

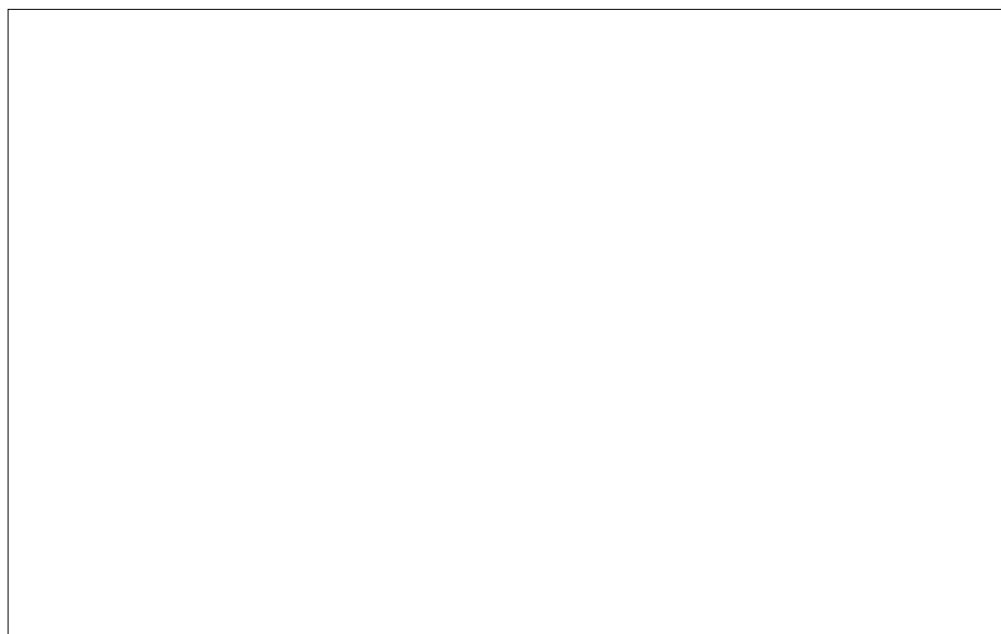
(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** en el correspondiente recuadro.

Ejercicio 2. (15 Puntos)

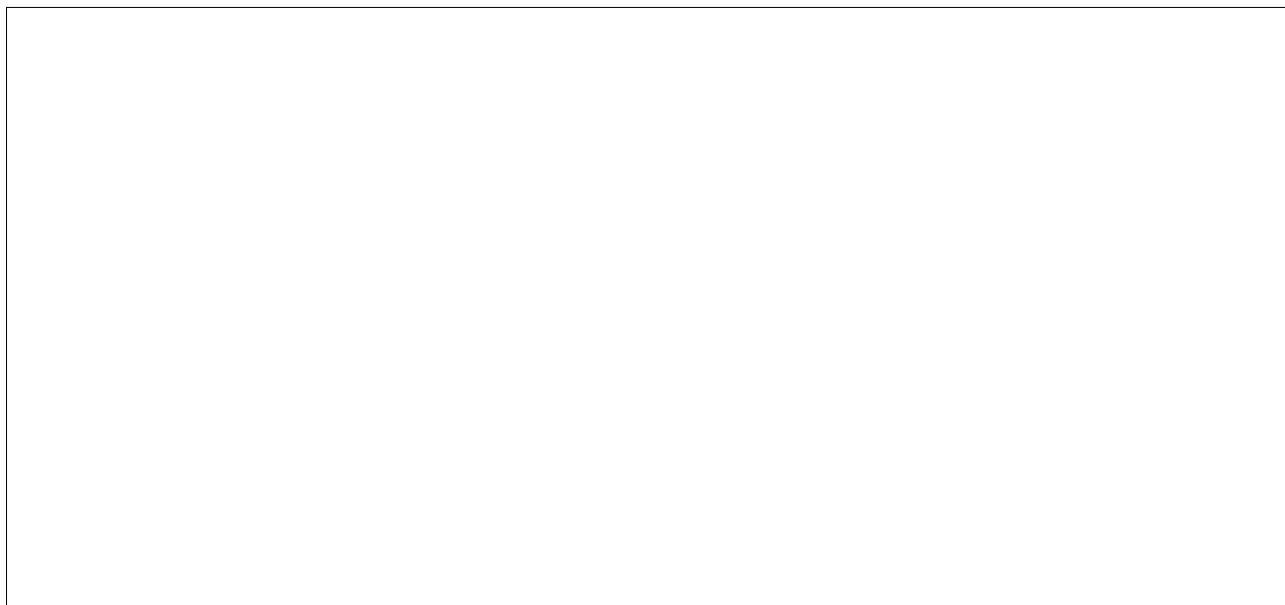
(a) Dibuja la estructura de un triglicérido en el siguiente recuadro y que presente las siguientes características: i) actividad óptica, ii) consume 1 mol de hidrógeno (H_2 / Pt) y iii) la hidrólisis básica libera sólo dos tipos de ácidos grasos, en relación 2 a 1.



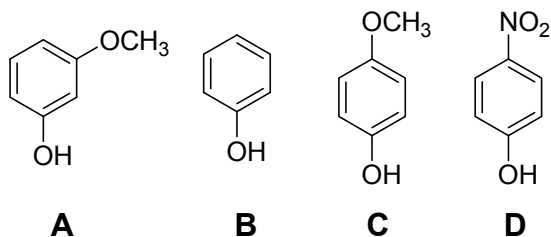
EXAMEN



(b) Dibuja la estructura del isopropil glicósido de la 4-(β -D-Glucopiranosil)- α -D-galactopiranosido en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro.



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



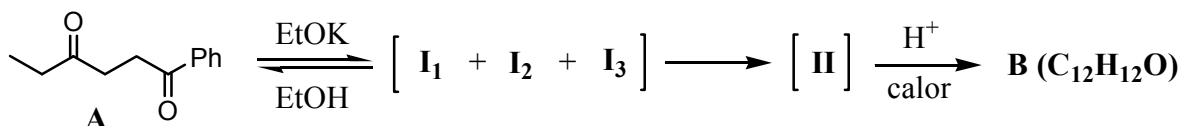
Ordénalos por acidez creciente en el correspondiente recuadro.



Ejercicio 3. (25 Puntos)

En el laboratorio de Química Orgánica se realizaron las siguientes reacciones:

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



Por tratamiento de **A** con una solución de etóxido de potasio en etanol se genera una mezcla de 3 intermediarios aniónicos I_1 , I_2 e I_3 . Cada uno de ellos se encuentra en equilibrio con el compuesto **A**. Sólo uno de ellos, por ejemplo, el intermediario I_1 reacciona para transformarse en **II**.

(i) Dibuja las estructuras de los intermediarios aniónicos I_1 , I_2 e I_3 en los correspondientes recuadros.

I₁	I₂	I₃
----------------------	----------------------	----------------------

(ii) Dibuja la estructura del compuesto **II** en el correspondiente recuadro.

II

(iii) Escriba detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la formación del compuesto **II** en el correspondiente recuadro, mostrando el movimiento de electrones con la ayuda de flechas.



(iv) ¿Por qué los intermediarios I_2 e I_3 no generan al compuesto **II**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta.

(1) Porque las condiciones de reacción no son las adecuadas.

(2) Porque ambos intermediarios generan ciclos de tres miembros termodinámicamente desfavorecidos.

(3) Porque ambos intermediarios se forman en menor proporción que el intermediario I_1 .

(4) Porque ambos intermediarios no se forman en el medio de reacción.

(v) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente recuadro.



Ejercicio 4. (30 Puntos)

El ácido oxálico, de estructura HOOC-COOH , es el más simple de los ácidos dicarboxílicos alifáticos. Su nombre deriva del género de plantas *Oxalis*, por su presencia natural en ellas, hecho descubierto por Wiegleb en 1776. Es un ácido orgánico relativamente fuerte, gracias al enlace entre los dos grupos carboxílicos ($\text{pK}_{a1} = 1,27$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$). Numerosos iones metálicos forman precipitados insolubles con el anión oxalato (OOC-COO^-), siendo un ejemplo destacado el oxalato de calcio, el cual es el principal constituyente de la forma más común de los cálculos renales.

En la resolución del ejercicio, puedes escribir al ácido oxálico como $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

(a) Calcula el pH de una solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,125 M. Expresa el valor de pH con 2 cifras decimales.

(b) ¿Qué volumen de una solución de NaOH 0,250 M deberás agregar a 100 mL de la solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,125 M para obtener una solución reguladora de $\text{pH} = 4,27$? Marca con una X la respuesta que consideres correcta:

25 mL

50 mL

75 mL

100 mL

150 mL



EXAMEN

(c) Una muestra de orina presenta un valor de $\text{pH} = 5,00$. Calcula la solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) a ese pH ($K_{\text{ps}} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 1 \times 10^{-9}$)

(d) El análisis de orina de un paciente arrojó los siguientes resultados:

Volumen de orina eliminado en 1 día: 1,5 L
Masa de calcio eliminada en 1 día: 300 mg
pH de la orina = 5,00

i- Calcula la máxima cantidad (en mg) de anión oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) que debe tener la orina de 1 día para que no precipite oxalato de calcio.

Datos: Ar Ca = 40; Ar C = 12; Ar H = 1; Ar O = 16.

Cantidad de oxalato: _____ mg



EXAMEN

ii- Si el pH de la muestra de orina fuera 7,00, ¿cómo sería la máxima cantidad (en mg) de anión oxalato ($C_2O_4^{2-}$), en comparación a la calculada en el punto anterior? Coloca una X en la respuesta que consideres correcta.

menor igual mayor

iii- Si el pH de la muestra de orina fuera 7,00, ¿cómo sería la solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) en comparación a la calculada a pH = 5,00 (item (c))? Coloca una X en la respuesta que consideres correcta.

menor igual mayor

(e) Existen otros iones metálicos que pueden formar precipitado con el anión oxalato, entre ellos Ag^+ , Ba^{2+} y Ce^{3+} .

i- Si se tiene 1 L de una solución 0,100 M en los iones Ag^+ y Ca^{2+} y 0,010 M en los iones Ba^{2+} y Ce^{3+} y se añade una solución concentrada de ion oxalato se observa la precipitación de los distintos oxalatos metálicos. Dadas las condiciones, se puede considerar despreciable la hidrólisis del ion oxalato. ¿En qué orden precipitarán los distintos iones metálicos?

Datos: $K_{ps} Ag_2C_2O_4 = 1 \times 10^{-11}$; $K_{ps} BaC_2O_4 = 1,58 \times 10^{-8}$; $K_{ps} Ce_2(C_2O_4)_3 = 2,51 \times 10^{-29}$.

Orden en que precipitarán: 1)_____; 2)_____; 3)_____; 4)_____



EXAMEN

ii- Calcula la concentración mínima de SCN^- necesaria para disolver 0,100 moles de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (s) en 1 L de solución. Dadas las condiciones experimentales, puedes considerar despreciable las hidrólisis de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y de SCN^- .

Datos: $K_f [\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-} = 4,76 \times 10^9$