

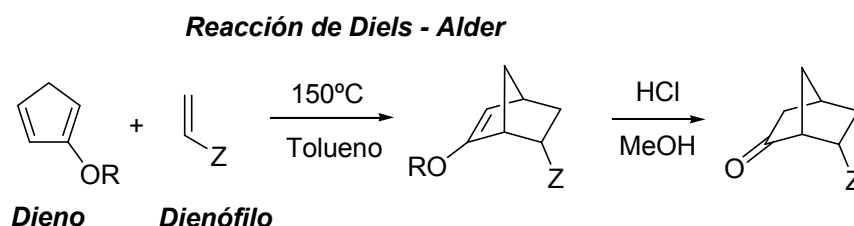


RESPUESTAS

Ejercicio 1. (30 Puntos)

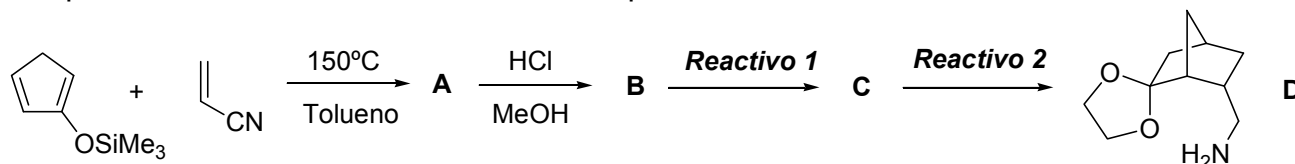
61 Marcas Totales

(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.

6 Marcas Totales; 3 Marcas por reactivo

Reactivo 1

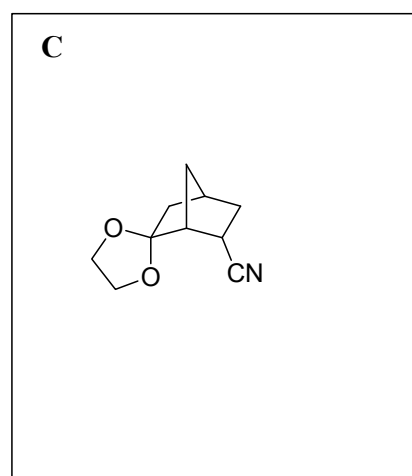
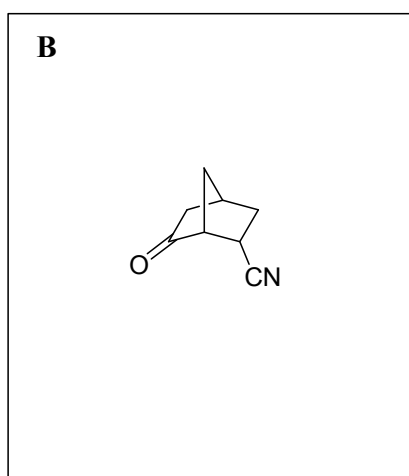
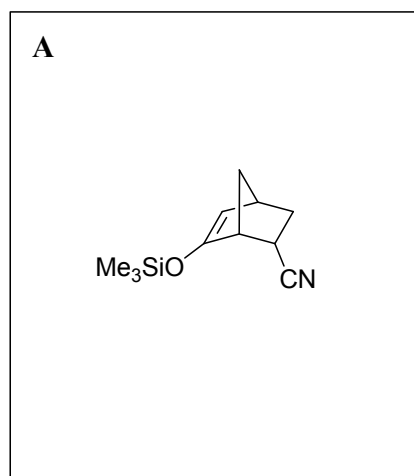
(b)

Reactivo 2

(c)

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

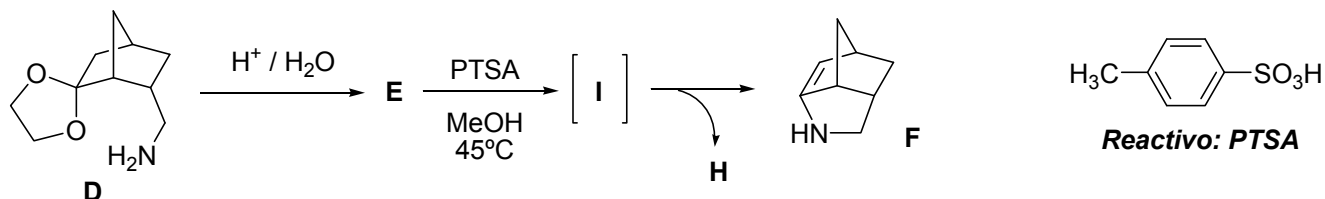
15 Marcas Totales; 5 Marcas por compuesto





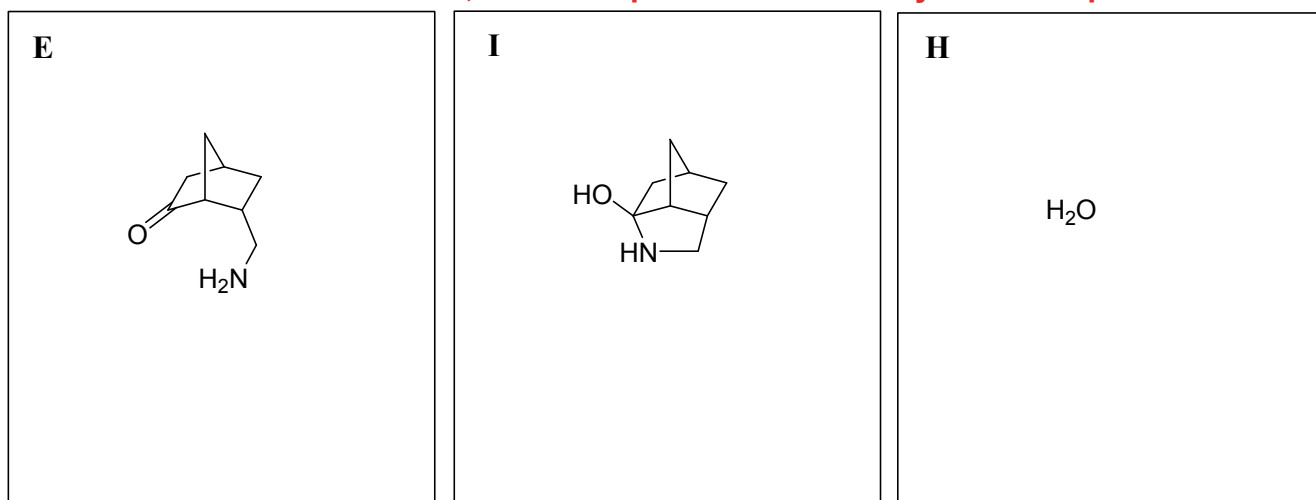
RESPUESTAS

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.

12 Marcas Totales; 5 Marcas por reactivos E e I y 2 Marcas por reactivo H



(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.

3 Marcas Totales

(i) Adición electrofílica

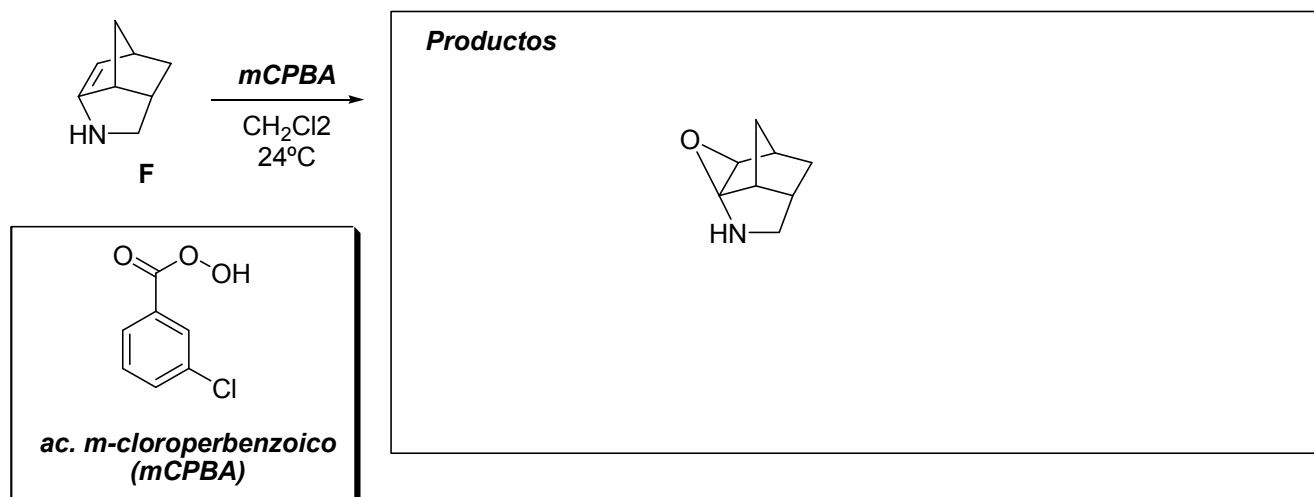
(iii) Adición nucleofílica

(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.

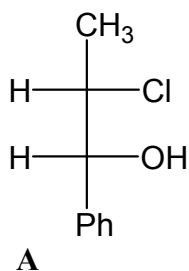
5 Marcas Totales



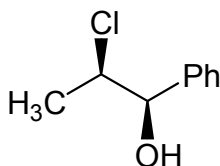


RESPUESTAS

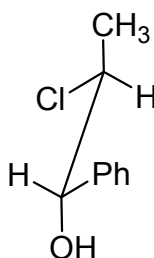
(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



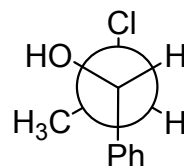
A



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.

6 Marcas Totales; 2 Marcas por respuesta

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

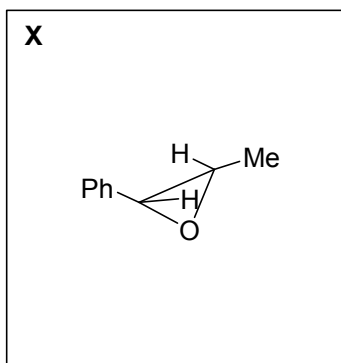
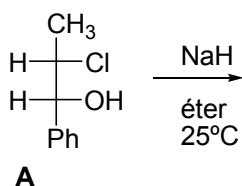
(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastéromeros

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

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

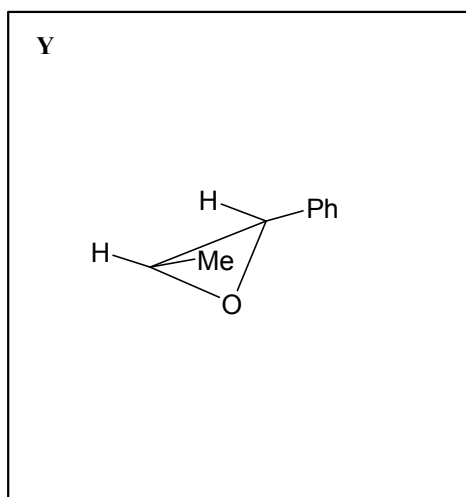
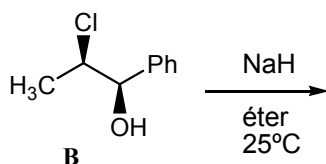
(ii) El tratamiento del compuesto **A** con NaH / éter a 0°C da un sólo producto **X**. Dibuja la estructura del producto **X** en el correspondiente recuadro.

3 Marcas



(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.

3 Marcas





RESPUESTAS

(iv) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos X e Y? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **2 Marcas**

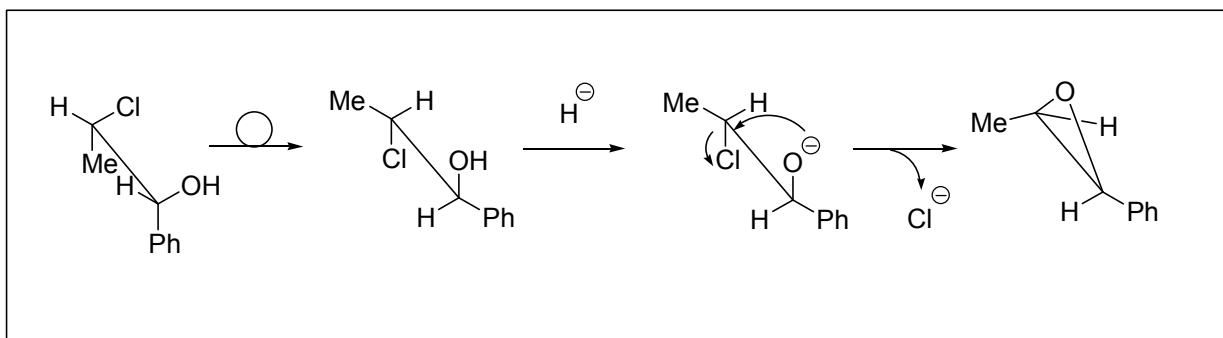
(i) Los compuestos X e Y son enantiómeros

(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

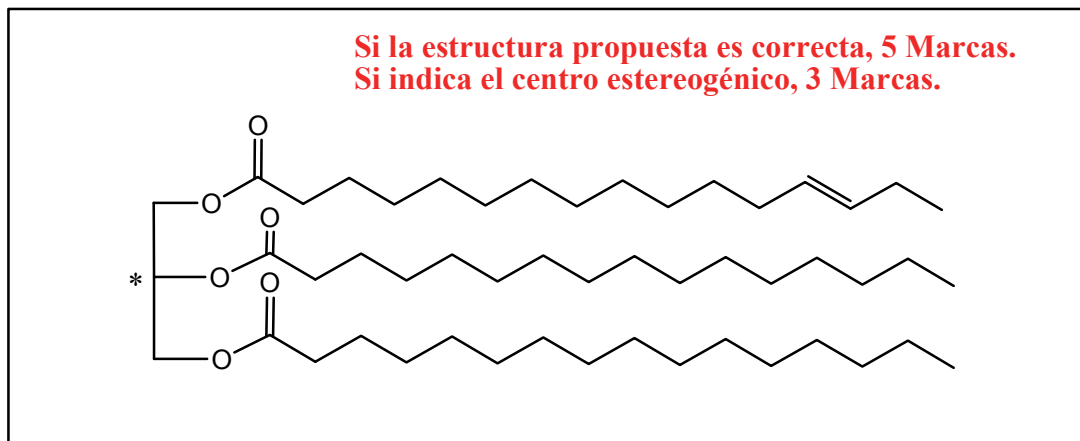
(v) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de A en X en el correspondiente recuadro. **6 Marcas**



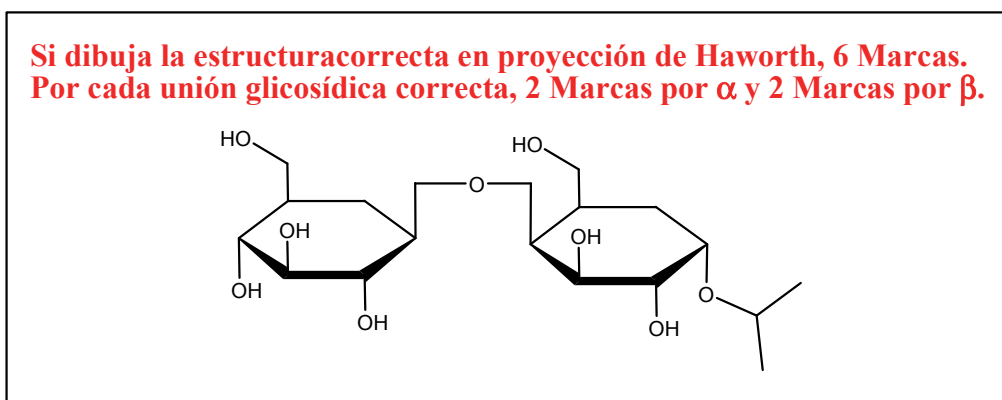
Ejercicio 2. (15 Puntos)

24 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. **8 Marcas**



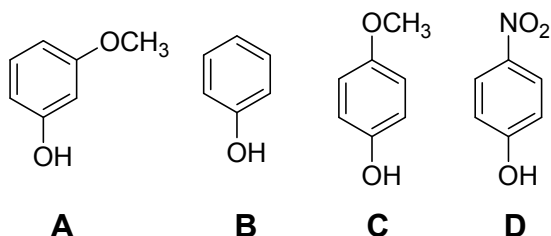
(b) Dibuja la estructura del isopropil glicósido de la 4-(β -D-Glucopiranosil)- α -D-galactopiranosido en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro. **10 Marcas**



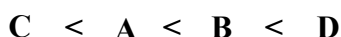


(c) Tú cuentas con la siguiente serie de compuestos:

8 Marcas Totales; 2 marcas por orden correcto



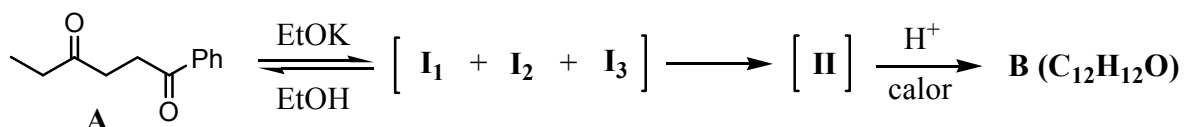
Ordénalos por acidez creciente en el correspondiente recuadro.



Ejercicio 3. (25 Puntos)

37 Marcas Totales

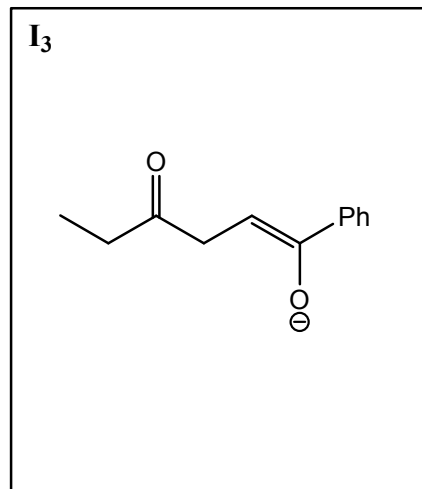
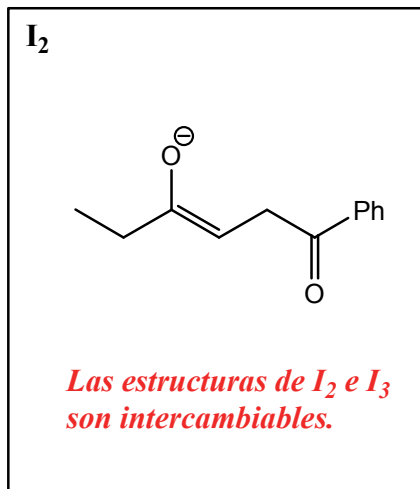
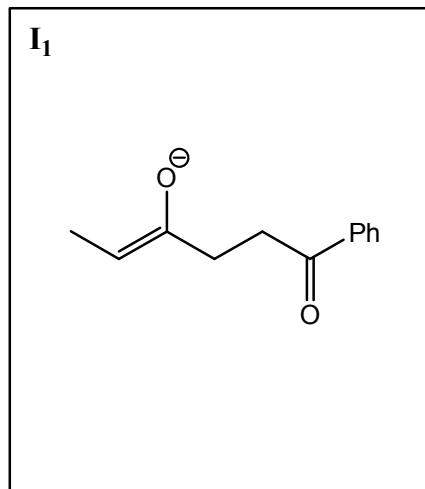
En el laboratorio de Química Orgánica se realizaron las siguientes reacciones:



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.

15 Marcas Totales, 5 Marcas por estructura correcta.

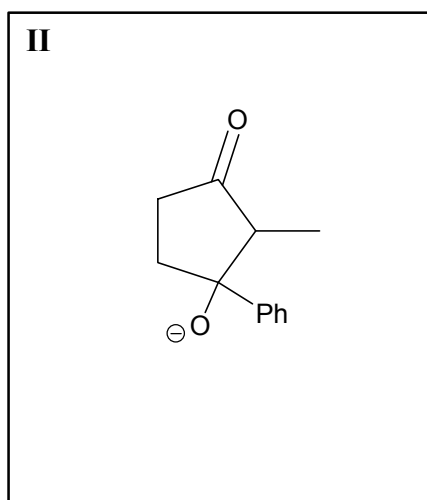




RESPUESTAS

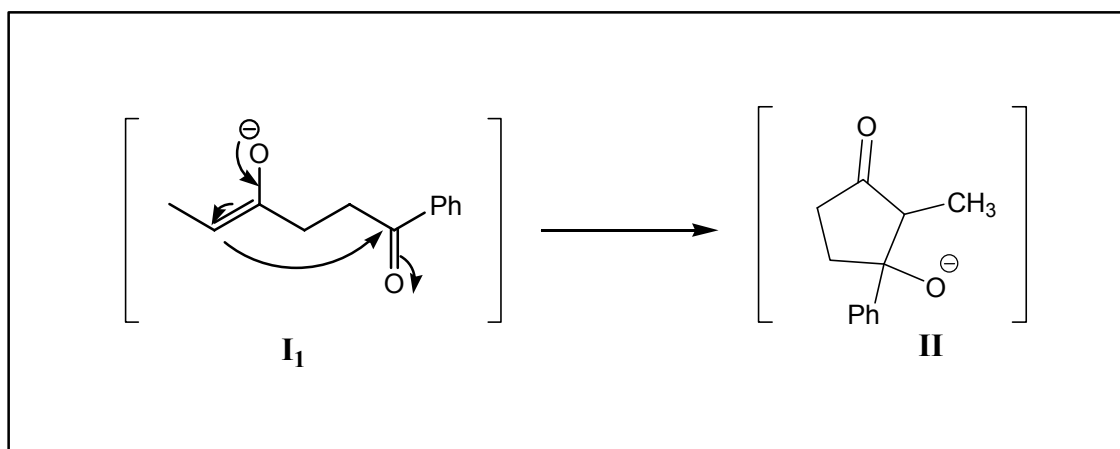
(ii) Dibuja la estructura del compuesto II en el correspondiente recuadro.

5 Marcas



(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.

8 Marcas



(iv) ¿Por qué los intermediarios I₂ e I₃ no generan al compuesto II? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta.

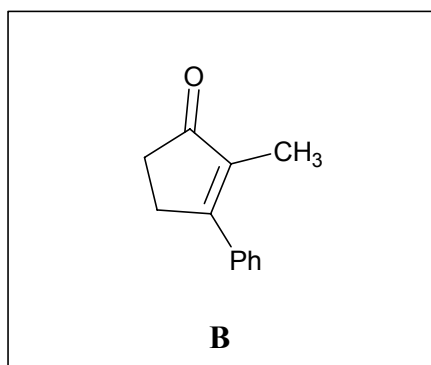
4 Marcas

- (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 I₁.
- (4) Porque ambos intermediarios no se forman en el medio de reacción.



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

5 Marcas



Ejercicio 4. (30 Puntos)

39 Marcas Totales

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 ($pK_{a1} = 1,27$; $pK_{a2} = 4,27$). 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 $H_2C_2O_4$.

(a) Calcula el pH de una solución de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 0,125 M. Expresa el valor de pH con 2 cifras decimales. **5 Marcas**

Del balance de masa del sistema:

$$[H_2C_2O_4]_{total} = 0,125 M = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^{-}] + [C_2O_4^{2-}]$$

Dado que se agrega ácido oxálico, y que en su primera disociación la constante es grande ($pK_{a1} = 1,27$), se puede ver que el pH será bastante bajo. Es por ello que se puede despreciar la concentración del anión oxalato del balance de masa, y el problema se reduce a calcular el pH de un ácido monoprótico. Entonces:

$$[H_2C_2O_4]_{total} = 0,125 M = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^{-}]$$

Luego, resulta claro que:

$$[HC_2O_4^{-}] = [H^{+}]$$

$$[H_2C_2O_4] = 0,125 M - [HC_2O_4^{-}] = 0,125 M - [H^{+}]$$

Al plantear la expresión de K_{a1} , se puede despejar la concentración de protones y, a partir de ella, el pH:

$$K_{a1} = 5,37 \times 10^{-2} = \frac{[H^{+}][HC_2O_4^{-}]}{[H_2C_2O_4]} = \frac{[H^{+}]^2}{0,125 M - [H^{+}]}$$

Resolviendo la cuadrática: $[H^{+}] = 5,94 \times 10^{-2} M$

Y por lo tanto: **pH = 1,23**

A ese pH, el anión oxalato resulta, efectivamente, despreciable. Por lo tanto, son correctas las suposiciones efectuadas.



RESPUESTAS

(b) ¿Qué volumen de una solución de NaOH 0,250 M deberás agregar a 100 mL de la solución de $H_2C_2O_4$ 0,125 M para obtener una solución reguladora de pH = 4,27? Marca con una X la respuesta que consideres correcta: **2 Marcas**

25 mL

50 mL

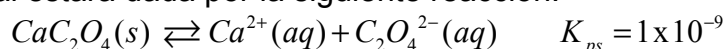
75 mL

100 mL

150 mL

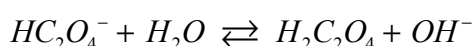
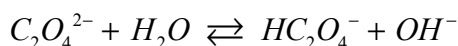
(c) Una muestra de orina presenta un valor de pH = 5,00. Calcula la solubilidad del oxalato de calcio (CaC_2O_4) a ese pH ($K_{ps} CaC_2O_4 = 1 \times 10^{-9}$) **8 Marcas**

La disolución de la sal estará dada por la siguiente reacción:



Donde: $K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$

La concentración del ion Ca^{2+} será igual al valor de solubilidad de la sal, pero no así la del ion oxalato, ya que el mismo participa de equilibrios ácido base:



Entonces:

$$[Ca^{2+}] = S$$

$$[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] = S$$

A pH = 5, la concentración de ácido oxálico será despreciable frente a la de oxalato ácido y la de oxalato, dado que $pK_{a1} = 1,27$. Luego, a partir de la expresión de K_{a2} , se puede escribir a oxalato ácido como función de la concentración de oxalato:

$$K_{a2} = 5,37 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

A pH = 5, se obtiene que: $[HC_2O_4^-] = 0,1862 [C_2O_4^{2-}]$

Reemplazando en el balance de masa para el oxálico, se obtiene que: $[C_2O_4^{2-}] = 0,843 S$

Ahora si, reemplazando en la expresión de K_{ps} es posible conocer la solubilidad de la sal oxalato de calcio a pH = 5:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S(0,843 S) = 0,843 S^2 = 1 \times 10^{-9}$$

Despejando se obtiene:

$$S = 3,44 \times 10^{-5} M$$

(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 ($C_2O_4^{2-}$) que debe tener la orina de 1 día para que no precipite oxalato de calcio. **5 Marcas**

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



RESPUESTAS

La máxima cantidad de oxalato para que no precipite oxalato de calcio en la orina, va a estar dada por la que se despeje de la expresión de K_{ps} del oxalato de calcio, con la concentración molar de Ca^{2+} correspondiente a 300 mg en 1,5 L de orina.

Los 300 mg de calcio corresponden a $7,5 \times 10^{-3}$ moles, en 1,5 L de solución. Entonces, la concentración molar de calcio en la orina es: 5×10^{-3} M.

Planteando K_{ps} , se despeja la máxima concentración de anión oxalato:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} [C_2O_4^{2-}] = 1 \times 10^{-9}$$

Despejando se obtiene: $[C_2O_4^{2-}]_{max} = 2 \times 10^{-7}$ M

Esto es, 2×10^{-7} moles de oxalato por 1 L de orina. Como la muestra tiene 1,5 L de orina, entonces, en ese volumen, el número de moles máximo de anión oxalato podrá ser 3×10^{-7} moles.

Como el M_r del anión oxalato es 88 g/mol, esto da $2,64 \times 10^{-5}$ g de oxalato = 0,026 mg.

La máxima cantidad (en mg) de anión oxalato que debe tener la orina para que no precipite oxalato de calcio será: **0,026 mg**

ii- Si el pH de la muestra de orina fuera 7, ¿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. **2 Marcas**

menor

igual

mayor

ii- 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. **2 Marcas**

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? **7 Marcas**

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

Para ello vamos a calcular, en cada caso, la concentración de anión oxalato mínima para que se observe la precipitación de cada sal.

$$Ag_2C_2O_4: [Ag^+] = 0,100 \text{ M, por lo tanto: } [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{ps} Ag_2C_2O_4}{[Ag^+]^2} = 1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$CaC_2O_4: [Ca^{2+}] = 0,100 \text{ M, por lo tanto: } [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{ps} CaC_2O_4}{[Ca^{2+}]} = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$BaC_2O_4: [Ba^{2+}] = 0,010 \text{ M, por lo tanto: } [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{ps} BaC_2O_4}{[Ba^{2+}]} = 1,58 \times 10^{-6} \text{ M}$$



RESPUESTAS

$$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3: [\text{Ce}^{3+}] = 0,010 \text{ M, por lo tanto: } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps \text{ Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3}}{[\text{Ce}^{3+}]^2}} = 6,31 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Entonces, la primera en precipitar será aquella que requiera una menor concentración de anión oxalato. Y así, siguiendo...

De esta manera, el orden en el que precipiten será:

- 1) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 2) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
- 3) CaC_2O_4
- 4) BaC_2O_4

ii- Calcula la concentración mínima de SCN^- necesaria para disolver 0,100 moles de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por litro de solución. Dadas las condiciones experimentales, puedes considerar despreciable las hidrólisis de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y de SCN^- . **8 Marcas**

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

Si se quieren disolver 0,100 moles por litro de oxalato de plata, entonces, se quiere que la concentración de $\text{Ag}(\text{I})$ en solución sea 0,200 M (se deduce a partir de la estequiometría de la sal!). Además, ello implica (sin tener en cuenta la hidrólisis del ion oxalato, como dice el enunciado) que la concentración de oxalato en equilibrio será 0,100 M.

Dada que la constante de formación del complejo con SCN^- es alta, y la solubilidad baja, se puede suponer que toda la $\text{Ag}(\text{I})$ disuelta estará, principalmente, como $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$. Luego, la concentración de Ag^+ estará dada por la que se deduzca a partir del K_{ps} del oxalato de plata, con $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,100 \text{ M}$:

$$K_{ps \text{ Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1 \times 10^{-11} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 (0,100)$$

Despejando, se obtiene que: $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, valor que resulta efectivamente despreciable frente a 0,200 M.

$$\text{Entonces: } [\text{Ag}]_{total} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}] \cong [\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}] = 0,200 \text{ M y } [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Reemplazando en la expresión de la K_f del complejo, se puede despejar la concentración de SCN^- libre:

$$K_{f[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}} = 4,76 \times 10^9 = \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]^4} = \frac{0,200}{1 \times 10^{-5} [\text{SCN}^-]^4}$$
$$[\text{SCN}^-]_{libre} = 4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Luego, $4 \times (0,200 \text{ M})$ de SCN^- debieron ser agregados para que se formen 0,200 moles por litro del complejo de Ag con SCN^- . De esta manera, la concentración mínima de CN^- necesaria para disolver 0,100 moles por litro de oxalato de plata será:

$$[\text{CN}^-] = 0,800 \text{ M} + 4,5 \times 10^{-2} \text{ M} = 0,845 \text{ M}$$