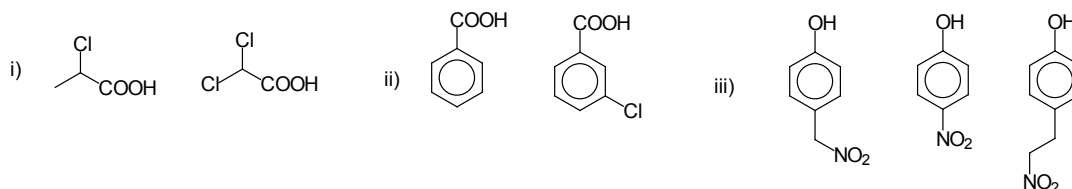


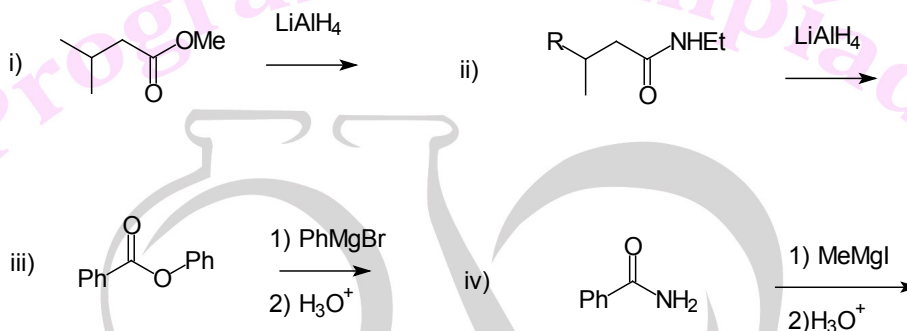
Nivel 3 - Serie 4

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

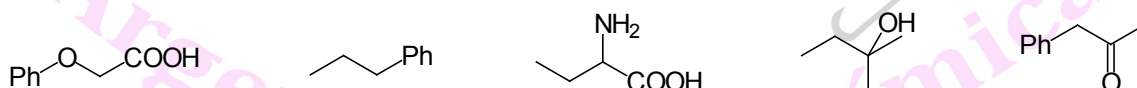


Ejercicio 2. Indica los reactivos necesarios para convertir el ácido benzoico en: **(a)** un cloruro de ácido; **(b)** un anhídrido; **(c)** una amida; **(d)** un éster metílico; **(e)** un nitrilo.

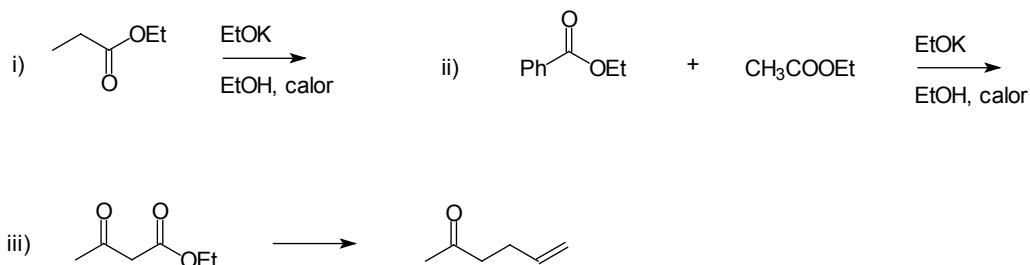
Ejercicio 3. Indica los productos que se obtienen en las siguientes transformaciones químicas.



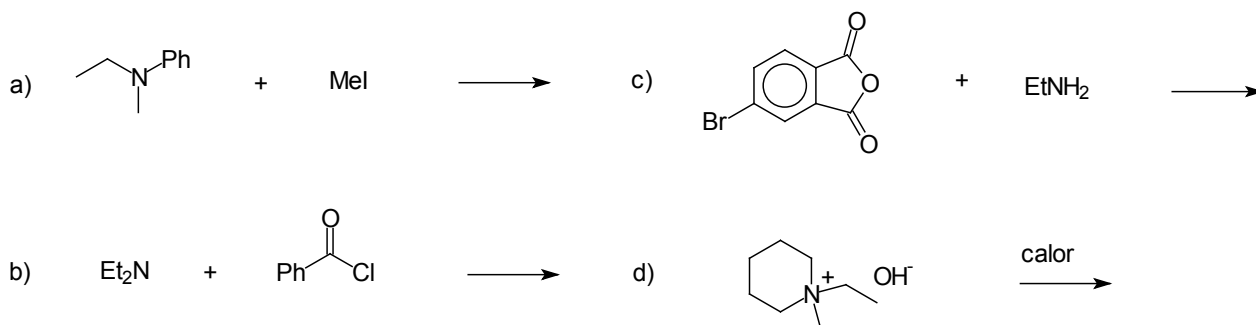
Ejercicio 4. Esquematiza una síntesis para obtener los siguientes compuestos, empleando en cada caso un ácido carboxílico sencillo.



Ejercicio 5. Indica los productos de reacción:

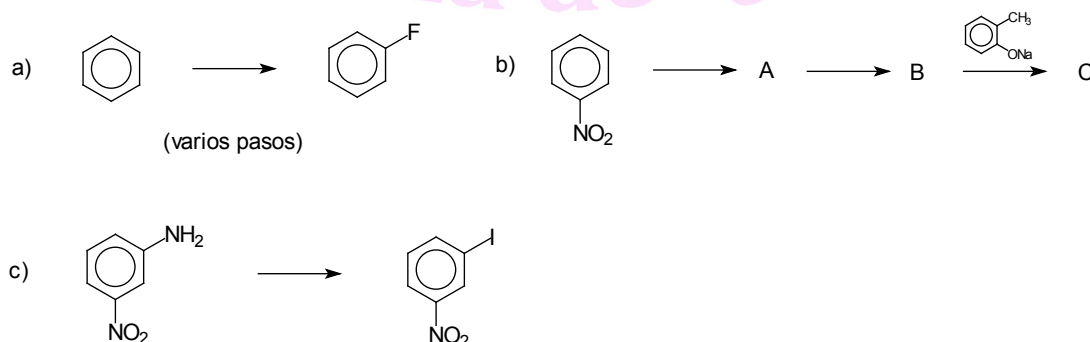


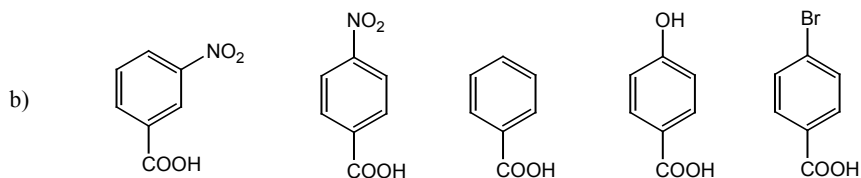
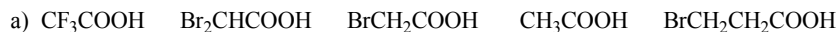
Ejercicio 6. Completa las siguientes ecuaciones:

**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_0 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:

**Ejercicio 10.**

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

(i) RCONH_2

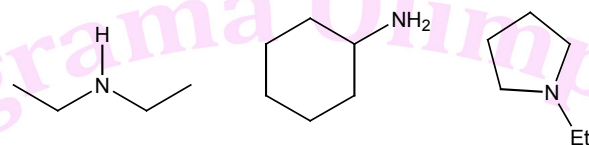
(ii) RCOOMe

(iii) RCOX , con X: Cl o Br

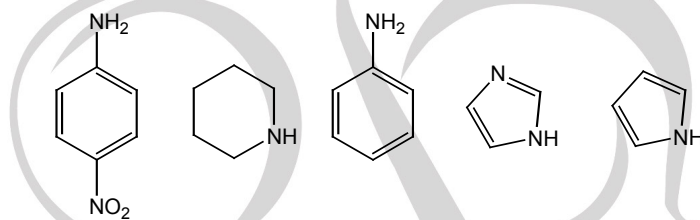
(b) ¿Qué productos obtendrías al tratar los derivados del ítem (a) cuando se los trata con LiAlH_4 ?

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

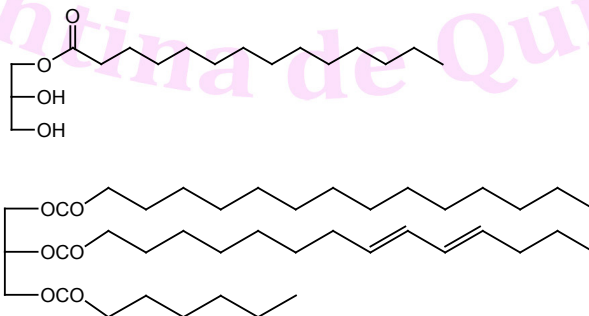
Ejercicio 11. Mediante el ensayo de Hinsberg, ¿cómo diferenciarías los siguientes compuestos?



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

**Ejercicio 13.**

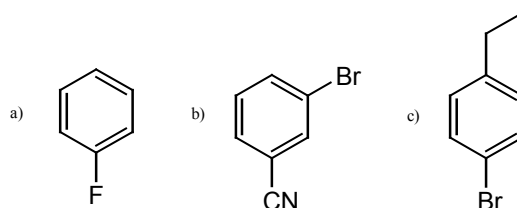
(a) Define peso equivalente e índice de saponificación (IS). Determina dichos parámetros para los siguientes compuestos:



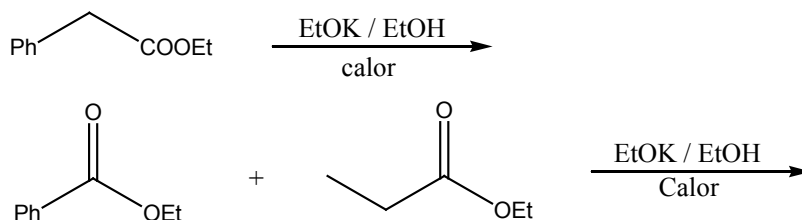
(b) Define punto isoeléctrico (PI). Justifica por qué la lisina es un aminoácido más básico que la glicina. ¿Qué puedes decir del aminoácido glutámico?

(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 nitrobenenceno, 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 tetraaminodichlorocromo(III); (iii) aquabis(tiocianato)(tiosulfato)platino(IV); (iv) etilendiaminotetraacetatocobaltato(III) de potasio; (b) (i) $[Pt(CN)_2(en)_2](ClO_4)$; (ii) $[U(CO_3)(O)_2(H_2O)_3(NH_3)_2]^{1-}$; (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;

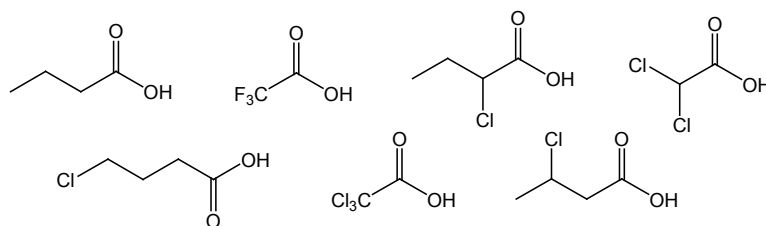
(d) Ordena a los complejos según la magnitud creciente del parámetro Δ .

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

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

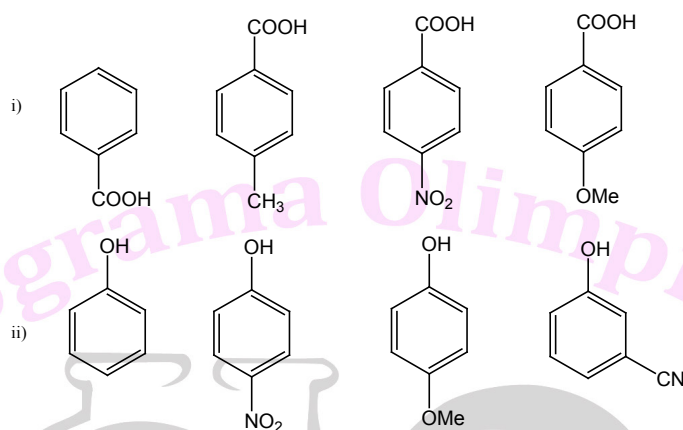
(d) $iv < i < ii < iii$; Justificación: iv) tiene geometría tetraédrica y Δ_T es menor que para el resto de los compuestos (que poseen geometría octaédrica). $i < ii$ por efecto de la carga (el Δ para el ion 3+ es mayor que para el ion 2+). iii) tiene el mayor Δ porque si bien tiene igual carga que ii), 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:

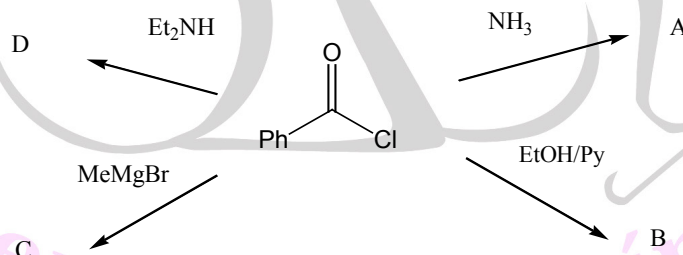


pK_a : 0,23; 0,64; 1,26; 2,84; 4,06; 4,52; 4,82. Justifica el ordenamiento propuesto.

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

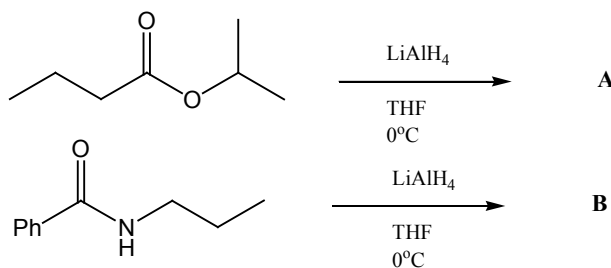


Ejercicio 21. Completa las siguientes reacciones:

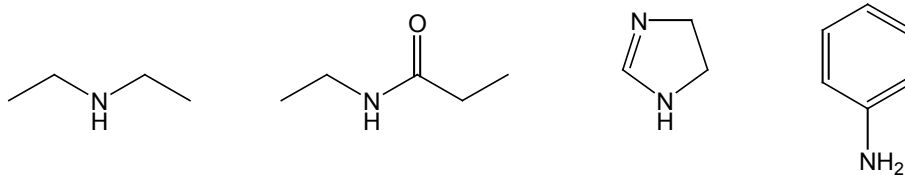


Justifica tus respuestas indicando el mecanismo de reacción que ocurre en cada caso.

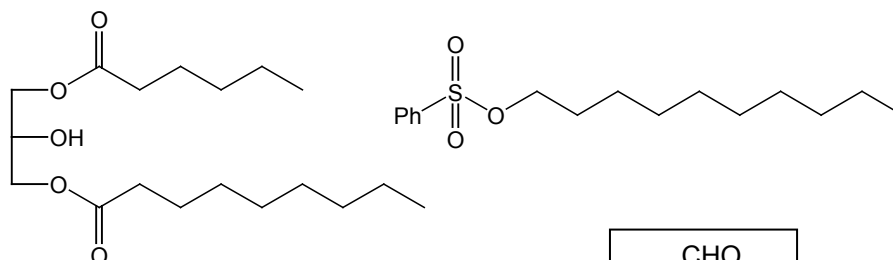
Ejercicio 22. Completa las siguientes reacciones:



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

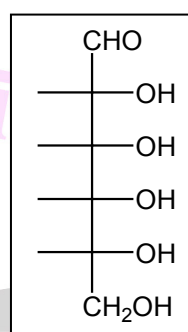


Ejercicio 24. Determina el peso equivalente y el índice de saponificación para los siguientes compuestos:

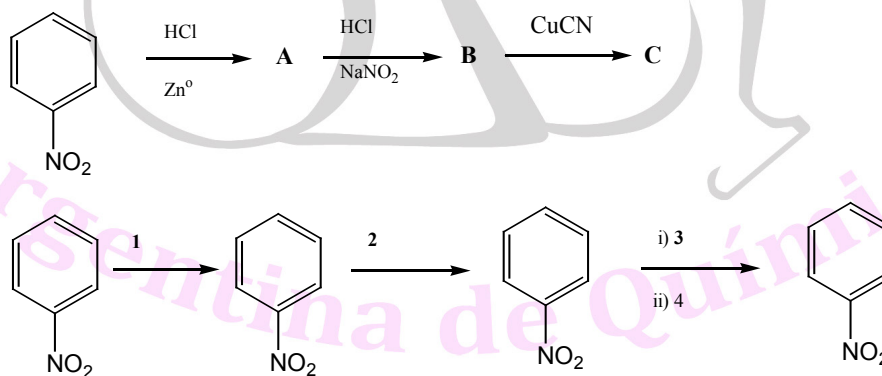


Dado el siguiente monosacárido:

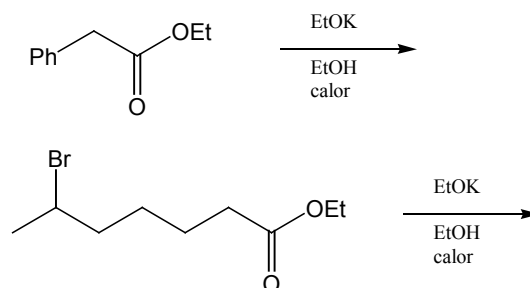
- (a) Dibuja la proyección de Haworth
- (b) Dibuja el enantiómero
- (c) Dibuja un epímero.



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:

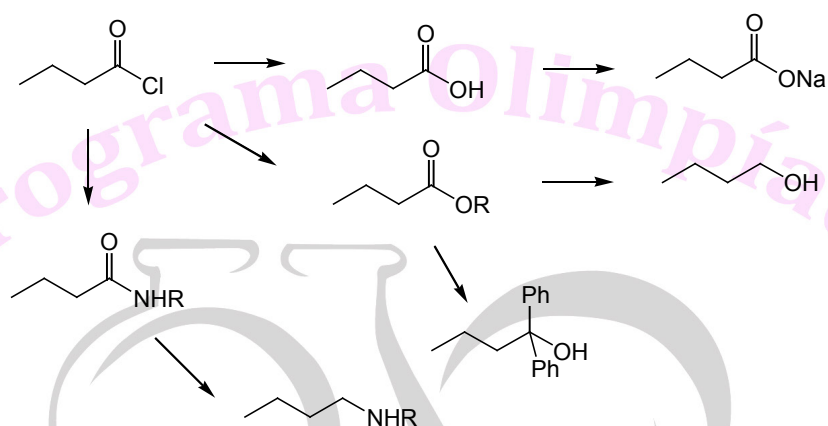
(i) hexacianoferrato(II) de estaño(IV); (ii) bromuro de hexaamminníquel(II); (iii) *trans*-diammindinitroplatino(II); (iv) triacuo-*cis*-dibromoclorocromo(III)

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

(i) ion diacuatetraammincromo(III); (ii) ion triacuatriammincromo(III); (iii) ion diammindibromodichlorocromato(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:



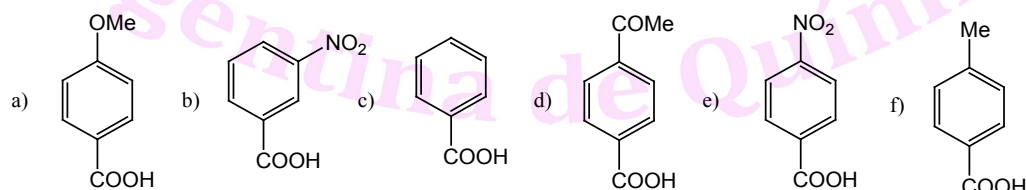
Ejercicio 31. Ordena por acidez creciente los siguientes compuestos:

(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

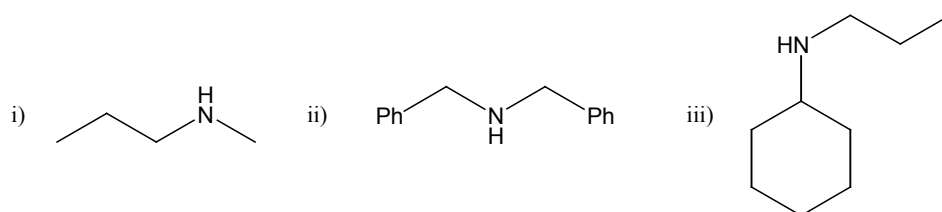
(II)



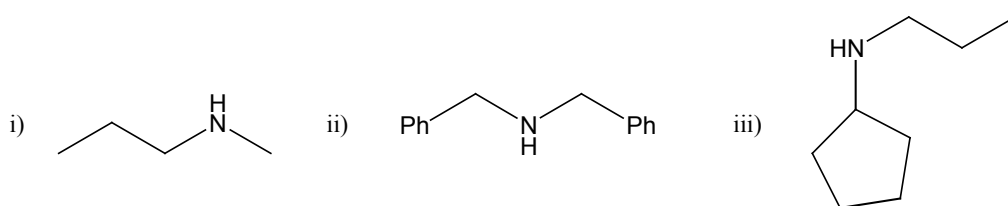
Justifica tu razonamiento.

Ejercicio 32.

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

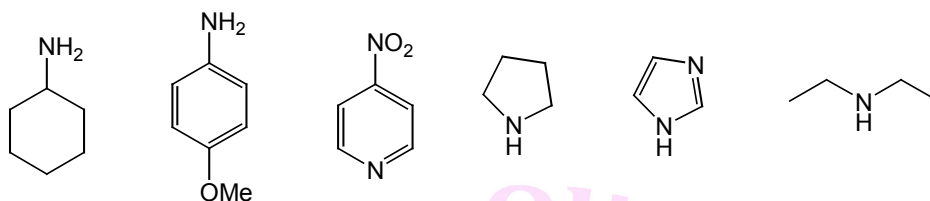


(b) ¿Cómo prepararías las siguientes aminas haciendo uso de la reacción de aminación reductiva?

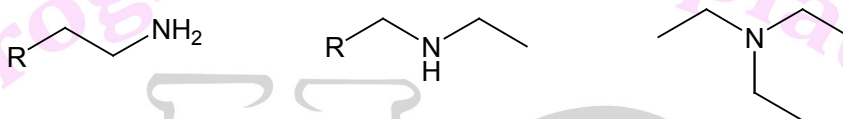


Ejercicio 33.

(a) Ordena los siguientes compuestos por basicidad creciente:

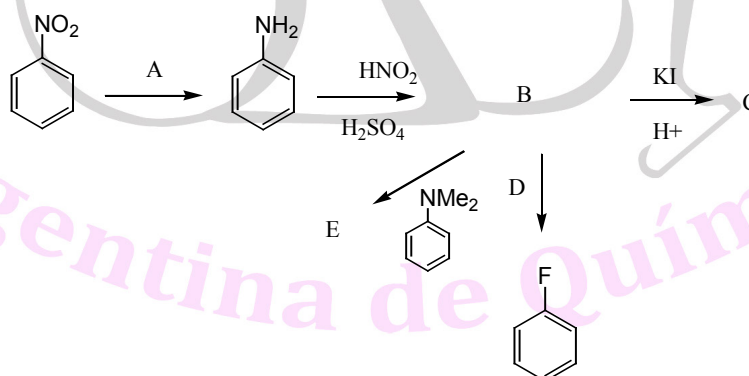


(b) ¿Cómo distinguirías por el ensayo de Hinsberg las siguientes aminas? Indica detalladamente los pasos a seguir.

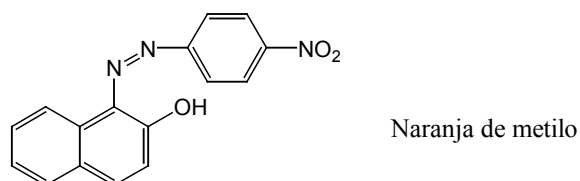


Ejercicio 34.

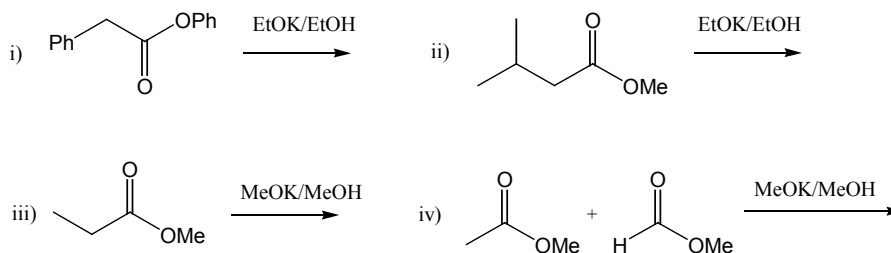
(a) Completa las siguientes reacciones:



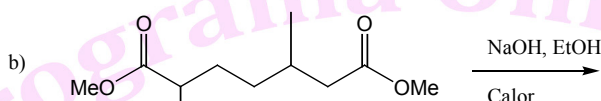
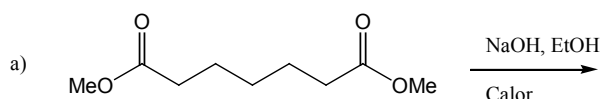
(b) ¿Cómo sintetizarías el siguiente colorante?



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?

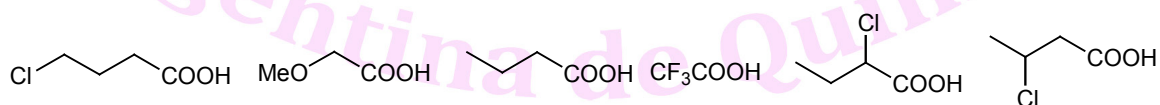


Ejercicio 36.

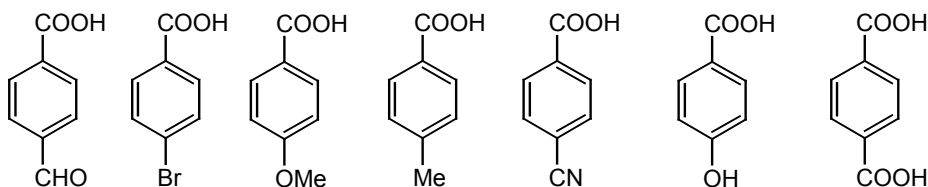
- (a) Define punto isoeléctrico. Mediante ecuaciones químicas, dibuja el zwitterion de la fenilalanina.
- (b) ¿Cómo sintetizarías el dipéptido alanilglicina? (Sugerencia: haz uso de adecuados grupos protectores en la síntesis de Merrifield).
- (c) Dibuja la proyección de Fischer y de Haworth de la D-galactosa. ¿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.

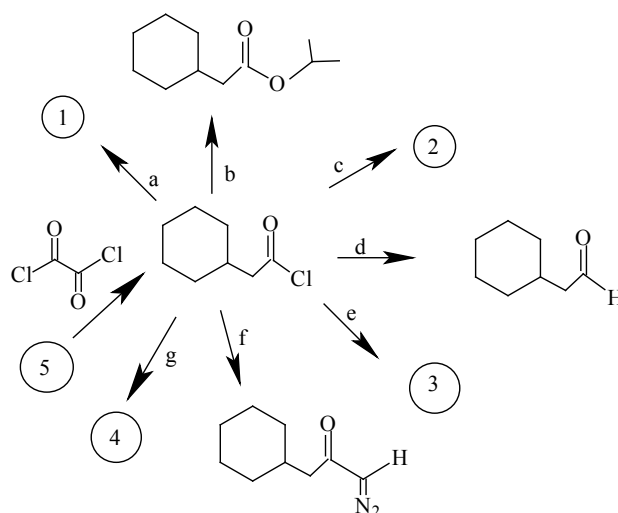
- (a) Ordena los siguientes compuestos por orden creciente de acidez:



- (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.



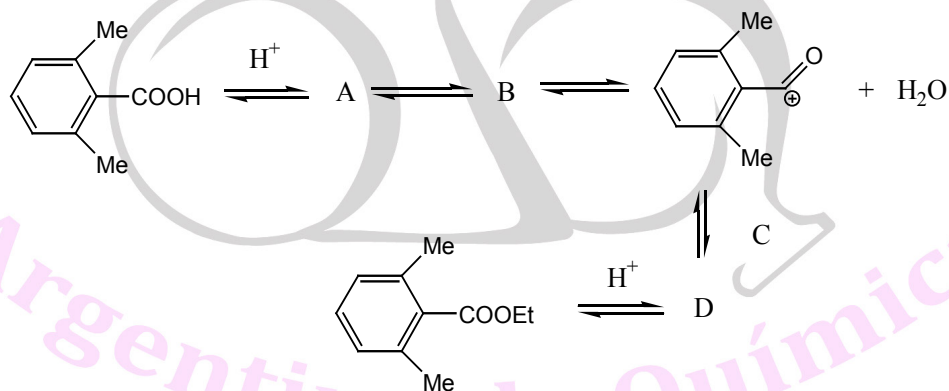
Ejercicio 38. Completa el siguiente esquema indicando el producto que se forma y los reactivos necesarios cuando corresponda.



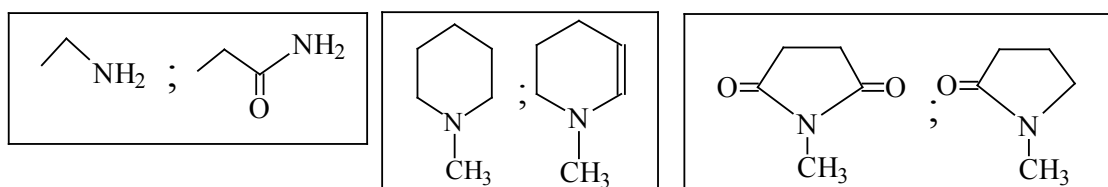
Reactivos



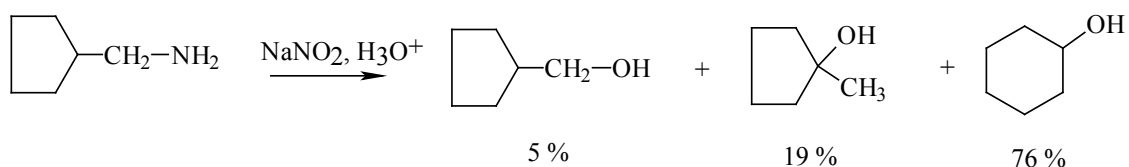
Ejercicio 39. Los ácidos benzoicos 2,6 di-sustituídos, son difíciles de esterificar debido a su impedimento estérico. La reacción se puede llevar a cabo disolviendo el ácido en H_2SO_4 100% y añadiendo esa disolución sobre un alcohol tal como metanol. Completa el mecanismo.



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



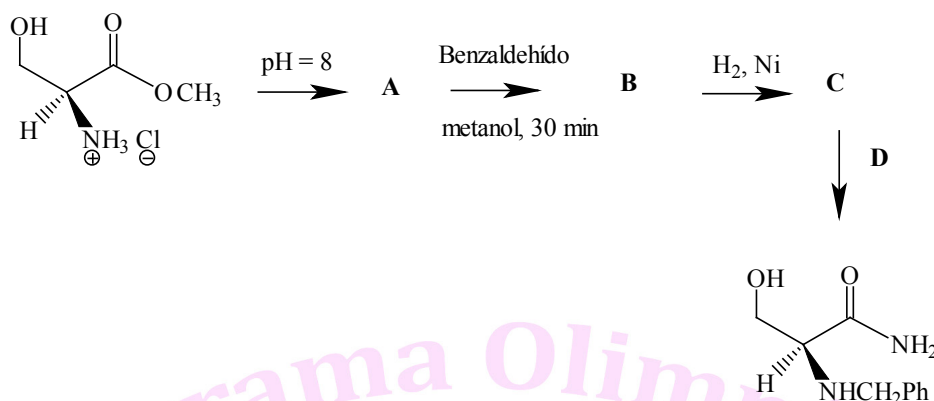
Ejercicio 41. Cuando el aminometilciclopentano se trata con nitrito de sodio y dihidrogenosulfato de sodio (un ácido) en medio acuoso se obtiene la siguiente mezcla de alcoholes:



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.

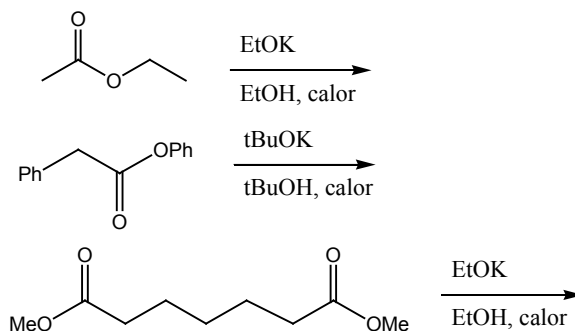
- (a) Propón un mecanismo para la formación del α -D-glucopiranosido de metilo a partir de la α -D-glucopiranososa. ¿Cómo puedes explicar este mecanismo el hecho de que tanto la α - como la β -D-glucopiranososa dan la misma mezcla de glucopiranosidos de metilo?
- (b) ¿Los glicósidos experimentan mutarrotación?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

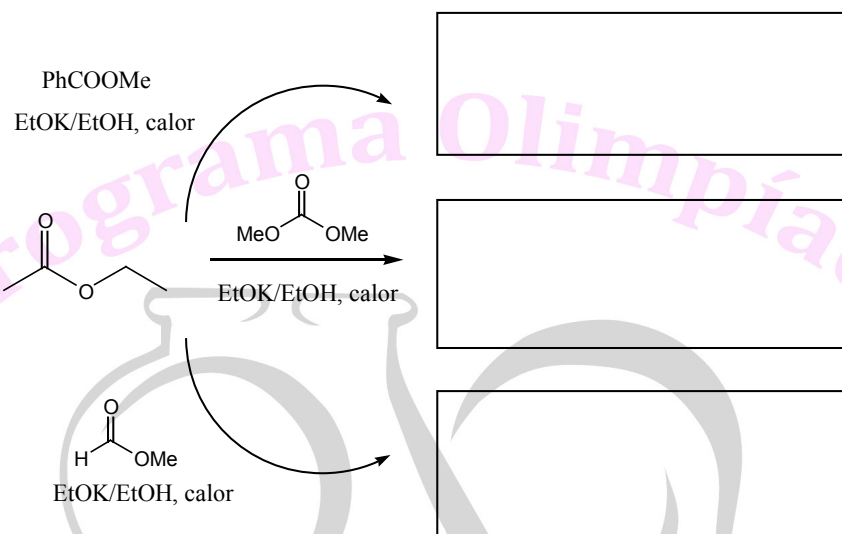
Ejercicio 45.

- (a) Indica qué productos se obtienen en las siguientes reacciones:

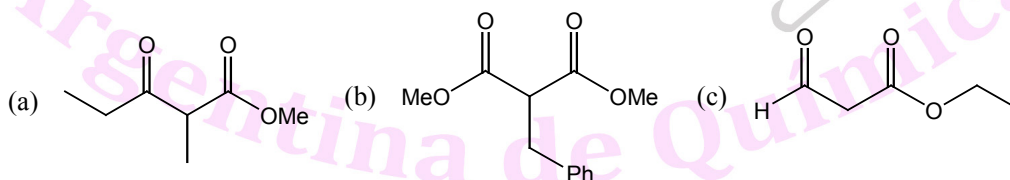


(b) Elige una reacción y escribe su mecanismo.

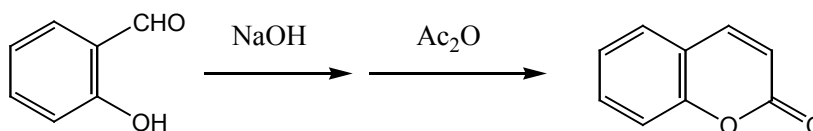
(c) Indica los productos que se forman en las siguientes reacciones:



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

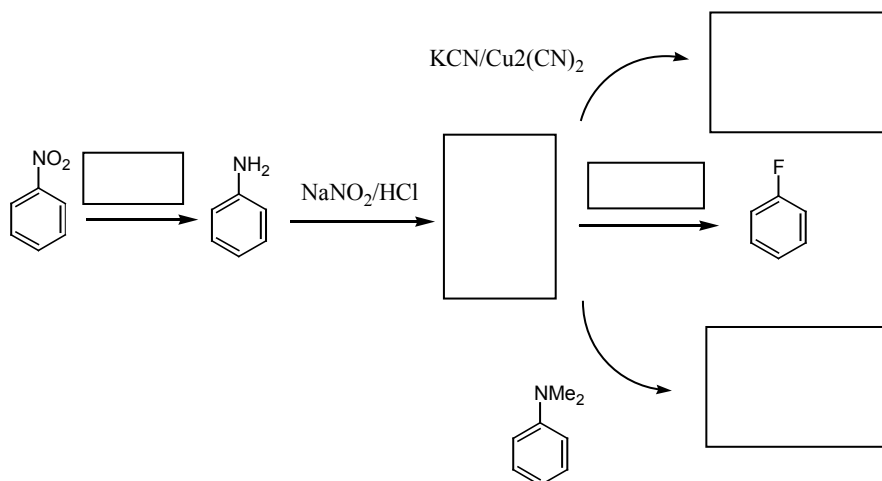


Ejercicio 46. El tratamiento del 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) con NaOH, seguida de anhídrido acético, produce una lactona bicíclica conocida como cumarina. Sir William Henry Perkin descubrió esta reacción en 1868. Proporciona un mecanismo de reacción detallado que explique la formación de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



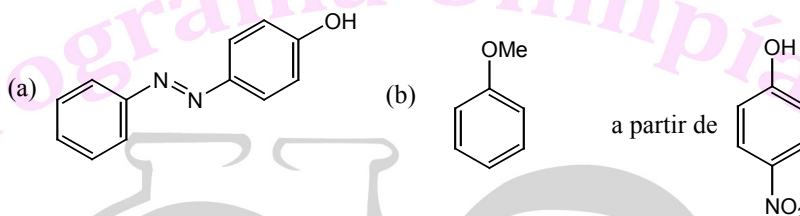
Ejercicio 47.

(a) Completa la siguiente secuencia de reacciones.



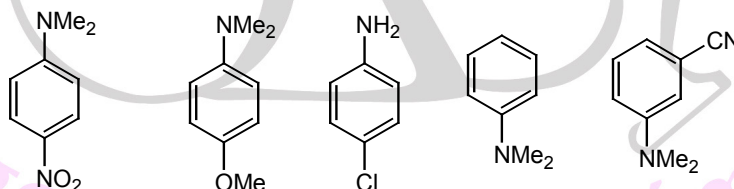
(b) Indica los reactivos necesarios para obtener: fenol, iodobenceno, bromobenceno, clorobenceno a partir de nitrobenceno.

(c) Indica cómo sintetizar los siguientes compuestos:

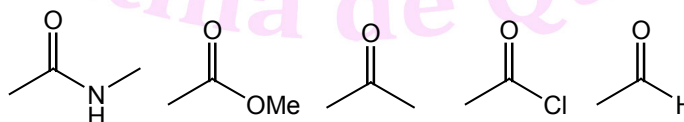


Ejercicio 48.

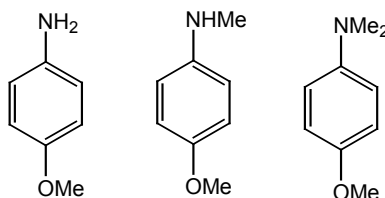
(a) Ordena las siguientes anilinas en orden creciente de basicidad.



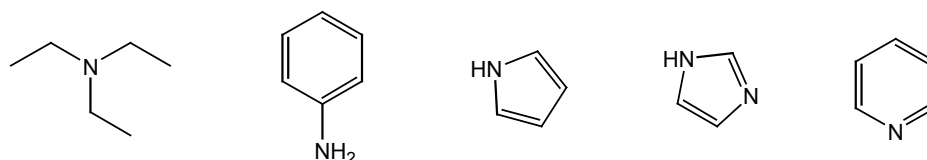
(b) Ordena según reactividad creciente frente a un nucleófilo:



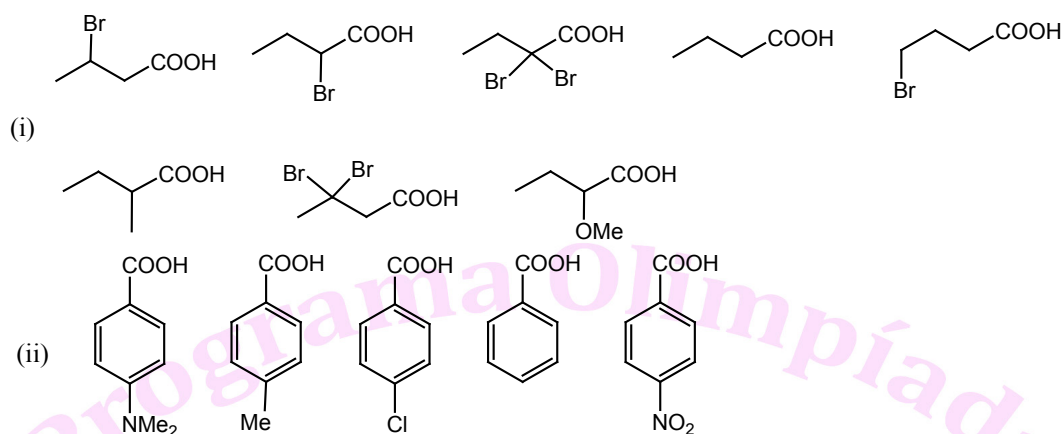
(c) Escribe todos los pasos en el ensayo de Hinsberg para distinguir las siguientes aminas:



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

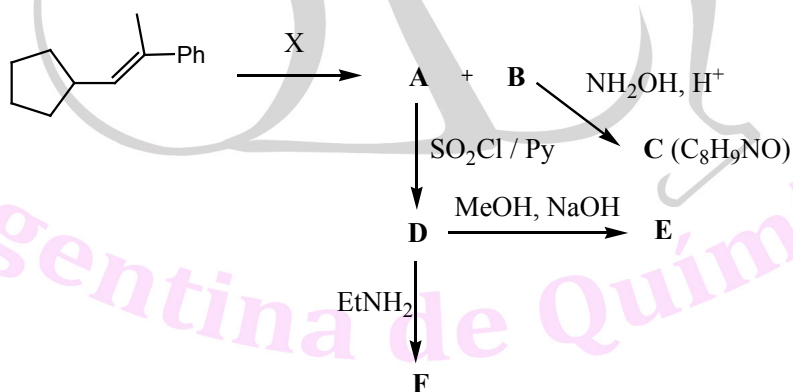


Ejercicio 49. Los ácidos carboxílicos son ácidos orgánicos débiles, pero su acidez puede aumentar o disminuir con la presencia de diversos sustituyentes en la molécula. Ordena los siguientes ácidos carboxílicos en orden creciente de acidez.



Justifica tu respuesta.

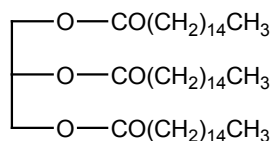
Ejercicio 50. Dibuja los productos que se obtienen en el siguiente esquema de reacciones e indica el reactivo X necesario para realizar la transformación química del sustrato de partida a los productos A y B.



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).

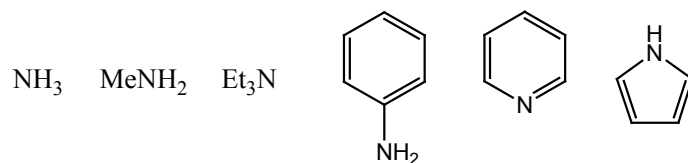
- (a) Dibuja la estructura de un acil glicérido que presente actividad óptica y otro que no presente actividad óptica.
 (b) ¿Qué es el índice de saponificación? Supón que cuentas con 2 g de una grasa animal cuyo componente principal es el siguiente triglicérido:



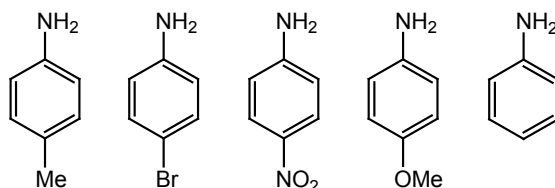
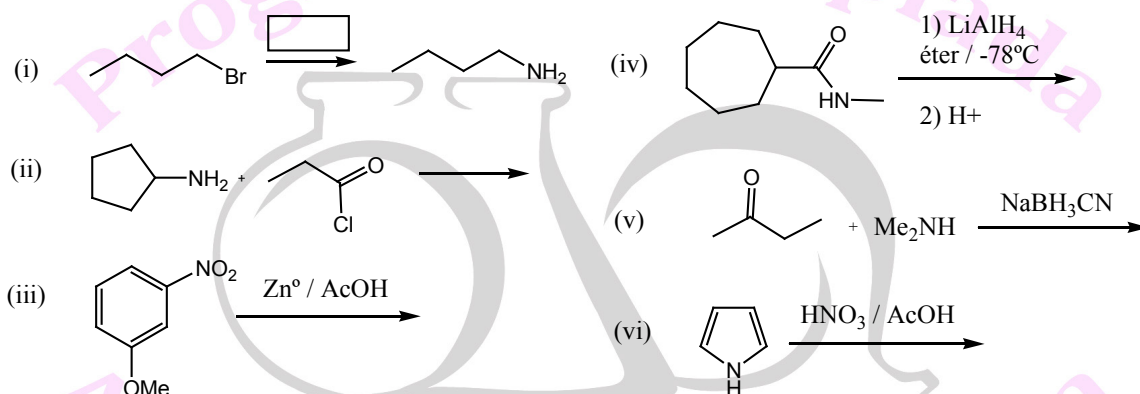
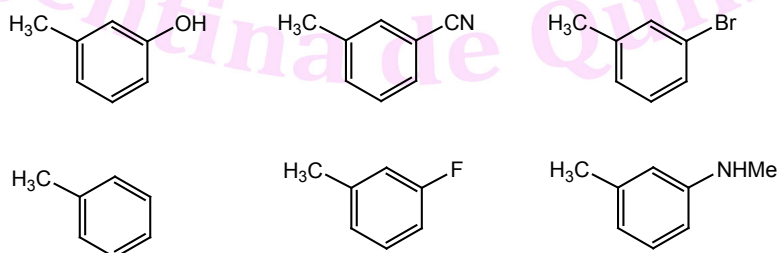
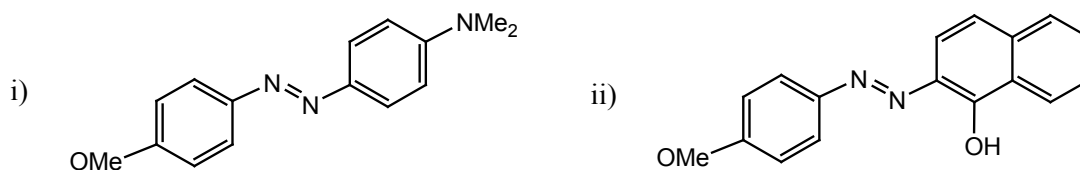
- (c) Calcula el volumen de solución acuosa de hidróxido de potasio 0,10 M necesario para saponificar dicha grasa. ¿Cuál será su índice de saponificación?

Ejercicio 52.

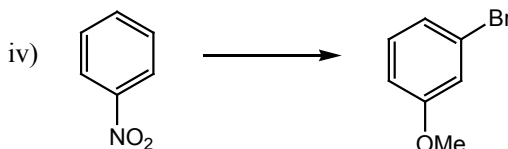
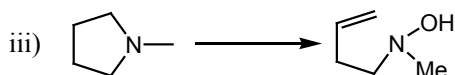
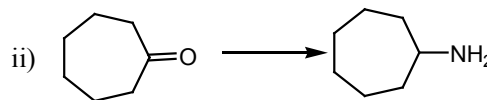
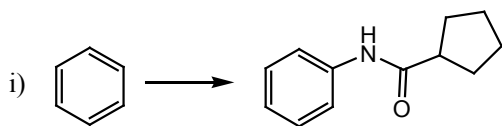
(a) Ordena los siguientes compuestos en orden creciente de su basicidad.



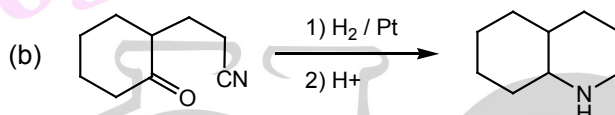
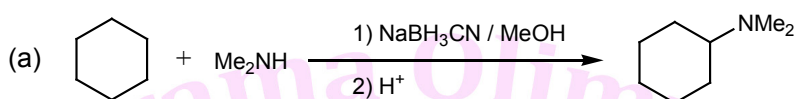
(b) Ordena por orden creciente de basicidad los siguientes compuestos. Justifica tu respuesta mediante el uso de estructuras de resonancia.

**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.

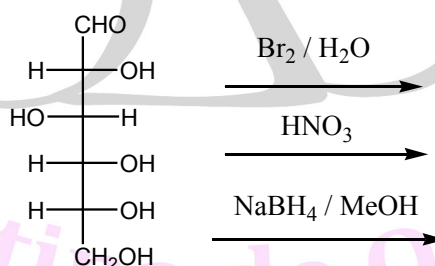


Ejercicio 57. Propón un mecanismo de reacción que explique la formación de los productos para cada una de las reacciones siguientes.



Ejercicio 58.

(a) Indica los productos que se forman en las siguientes reacciones.

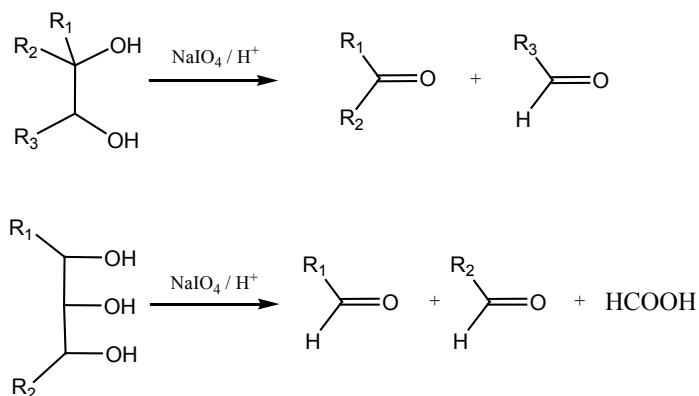


(b) Dibuja a la *D*-glucosa en proyección de Haworth. Indica cuántos **anómeros** son posibles dibujar para esta sustancia.

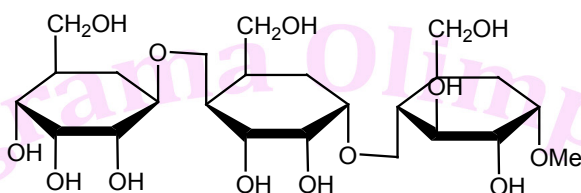
(c) Los aldehídos y las cetonas reaccionan fácilmente con MeOH en medio ácido para dar los acetales y cetales, respectivamente. En los hidratos de carbono esta reacción también ocurre con facilidad y el acetal que se obtiene se denomina **glucósido**.

(d) Dibuja en proyección de Haworth a la β -*D*-galactopiranososa y a su metil glucósido.

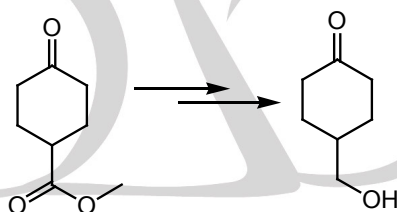
Los glicoles (1,2-dioles) reaccionan con $\text{NaIO}_4 / \text{H}^+$ para dar aldehídos o cetonas, como se muestra a continuación:



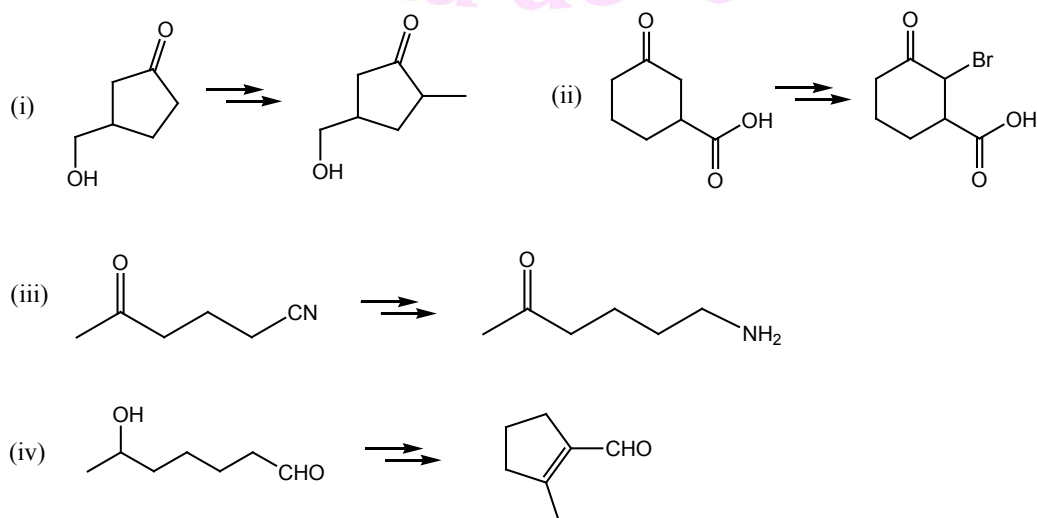
- (e) Dibuja al isopropil α -D-manopiranosido en proyección de Haworth e indica qué cantidad (expresada en moles) de $NaIO_4$ se consumirá, y qué cantidad de ácido fórmico se obtiene.
- (f) ¿Qué cantidad de $NaIO_4 / H^+$ consumirá y qué productos se obtendrán a partir del siguiente trisacárido?



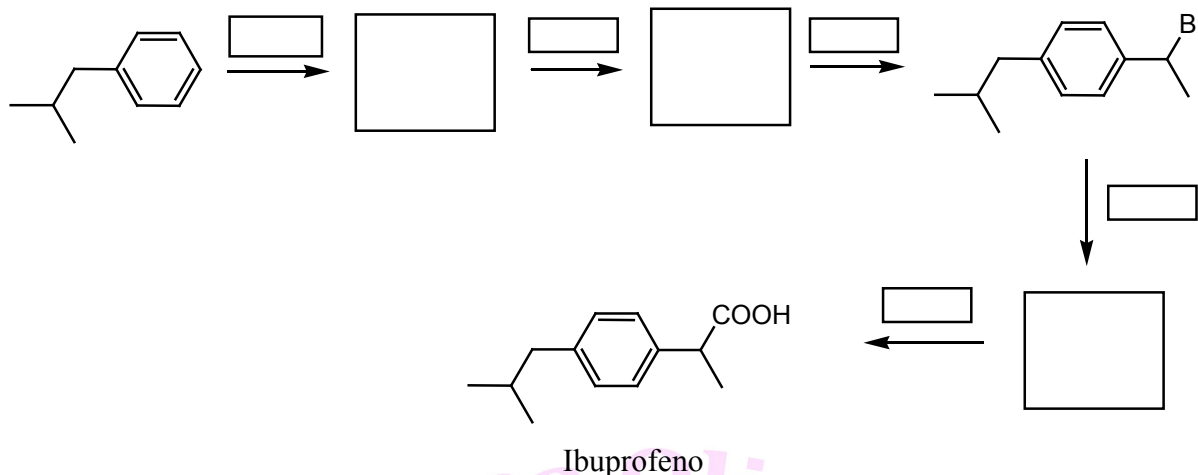
Ejercicio 59. Los grupos protectores son útiles en química orgánica por que permiten realizar transformaciones químicas de un dado grupo funcional cuando en una molécula están presentes dos grupos funcionales que son sensibles al mismo reactivo. Por ejemplo, se desea llevar a cabo la siguiente transformación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

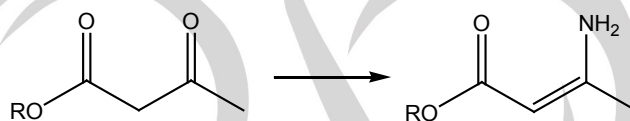


Además, cuentas con los siguientes reactivos:

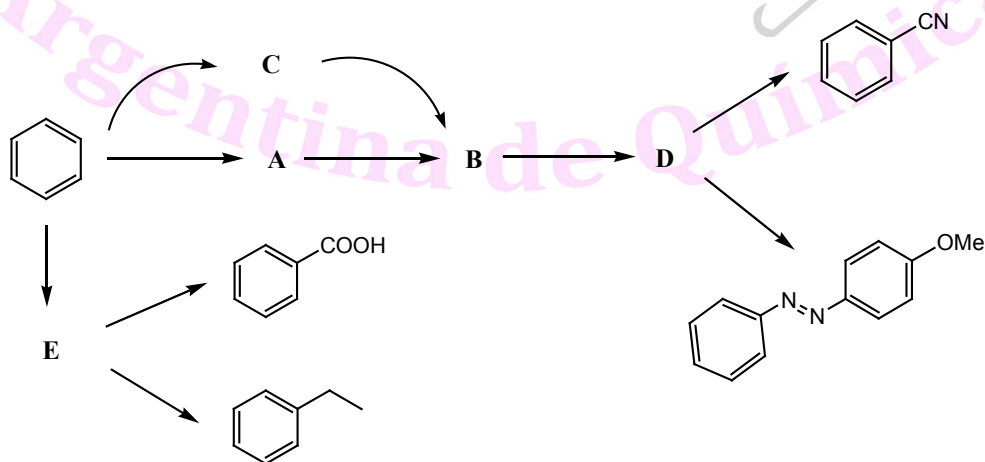
- (i) 1) NaOH; 2) H₃O⁺ (ii) CH₃COCl / AlCl₃ (iii) NaCN (iv) PBr₃ (v) NaBH₄ / MeOH

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

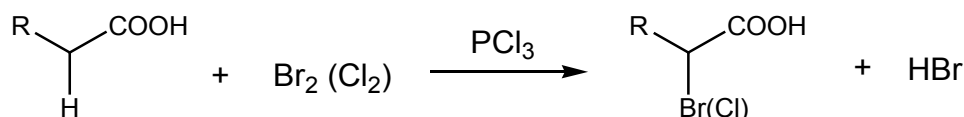
Ejercicio 61. La reacción de amoníaco o de aminas primarias con una cetona da como producto la imina en vez de una enamina. Explica el siguiente hecho experimental.



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

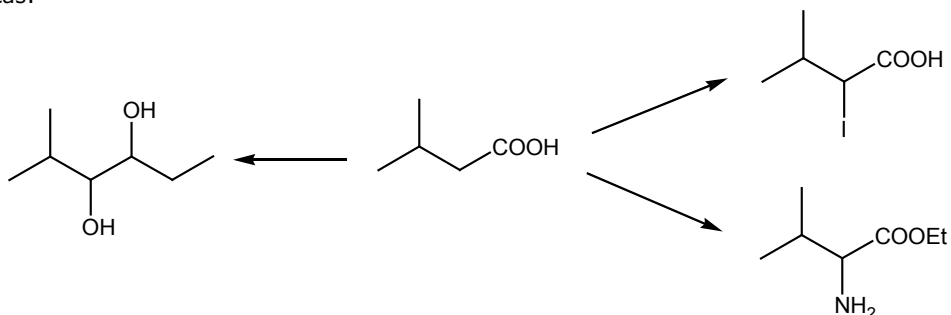


Ejercicio 63. La reacción de Hell - Vollarhd - Zelinsky permite halogenar ácidos carboxílicos en posición α :

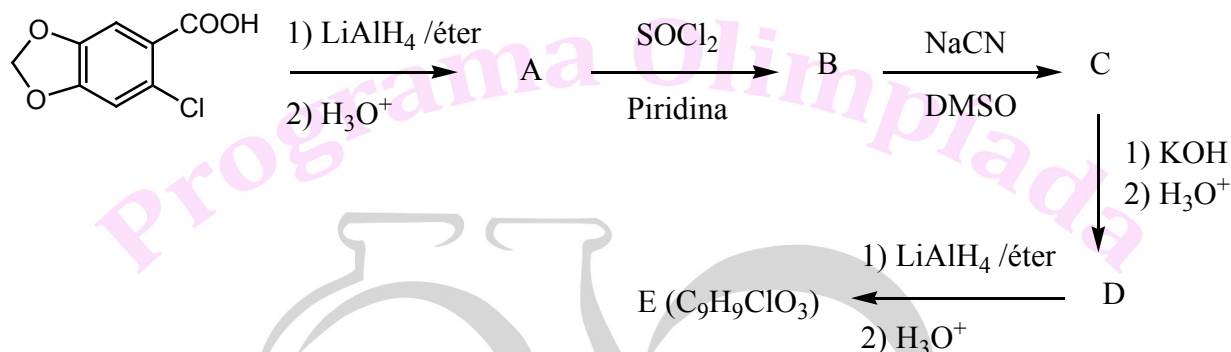


(a) ¿Qué propiedad presenta el grupo carboxílico para que se adicione un átomo de bromo en posición α ?

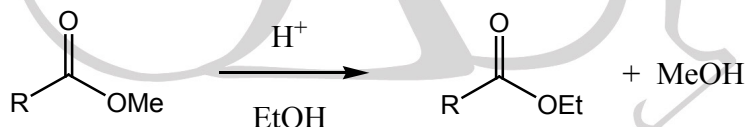
- (b) ¿Cuál es la función del catalizador PCl_3 ?
 (c) Escribe el mecanismo de la reacción de halogenación en α de ácidos carboxílicos.
 (d) Usando la reacción de H - V - Z, muestre una secuencia lógica para realizar las siguientes transformaciones químicas:



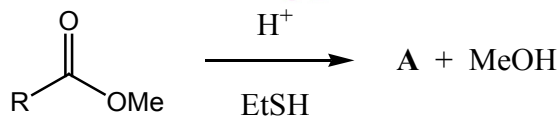
Ejercicio 64. Dibuja los intermediarios de la siguiente secuencia sintética:



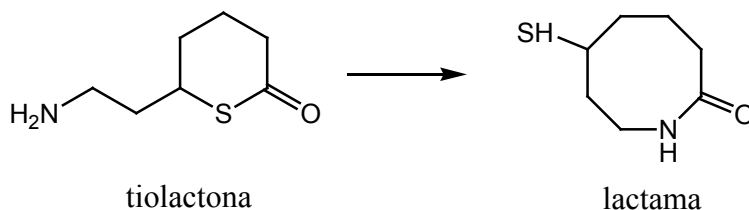
Ejercicio 65. Una reacción de trans esterificación se puede plantear de la siguiente manera:



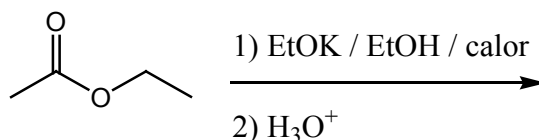
- (a) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción.
 (b) ¿Qué función cumple el protón?
 (c) ¿Qué producto se obtiene en la siguiente reacción?



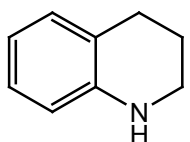
(d) Plantea un mecanismo razonable para la siguiente transformación química:



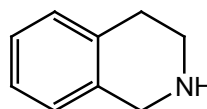
Ejercicio 66. Los β -cetoésteres son intermediarios útiles en la síntesis orgánica, un área muy importante de la química orgánica. Estos intermediarios se obtienen fácilmente a través de la condensación de Claisen. Escribe el mecanismo de la condensación de Claisen usando como sustrato al acetato de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

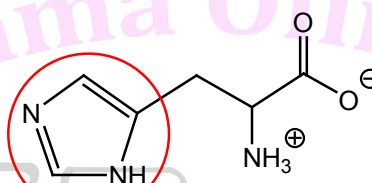


(I)



(II)

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

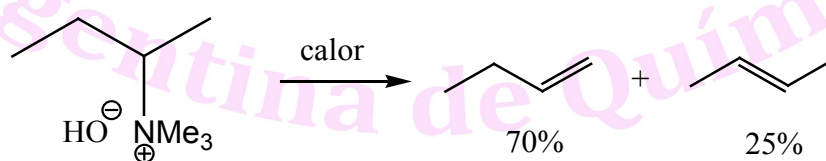


Imidazol

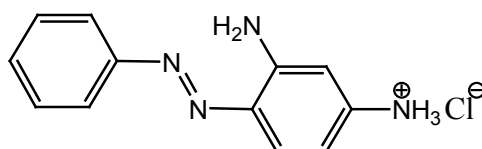
Este aminoácido forma parte de los bloques de construcción de las proteínas y participa directamente en procesos de transferencia de protones a nivel biológico.

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

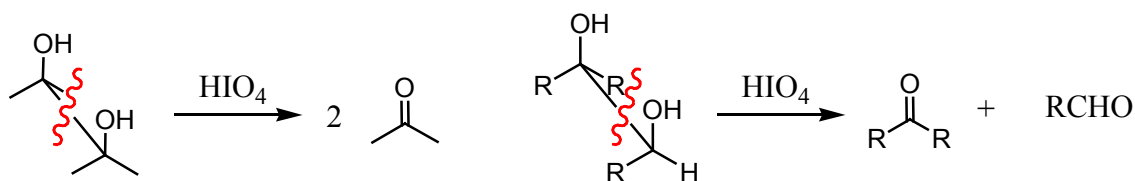
Ejercicio 68. Dibuja las proyecciones de *Newman* que muestran las conformaciones del hidróxido de *sec*-butiltrimetilamonio para dar 1-buteno y *trans*-2-buteno en la reacción de eliminación de Hofmann.



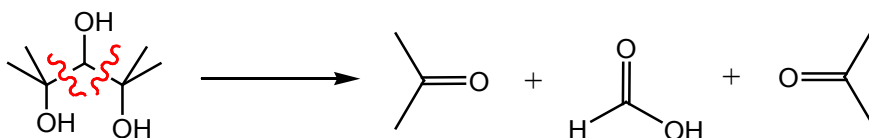
Ejercicio 69. Indica a partir de qué amina y de qué compuesto aromático se necesita partir para sintetizar **Crisoidina**, cuya estructura se muestra a continuación.



Ejercicio 70. Los **glicoles** se oxidan fácilmente con HIO₄ a los aldehídos y cetonas correspondientes. Dos ejemplos:

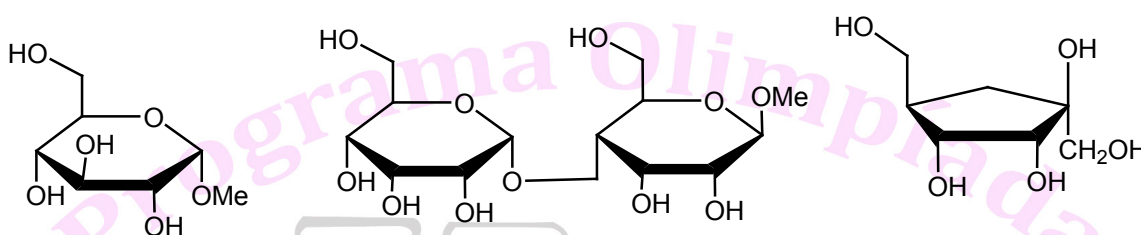


Cuando en una molécula hay un **tríol**, ésta también reacciona con el ácido periódico de la siguiente manera:

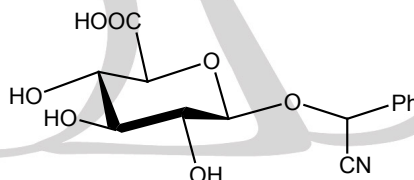


Los hidratos de carbono que son polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas, también reaccionan con el ácido periódico.

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 HIO₄ se consumen por mol de hidrato de carbono.

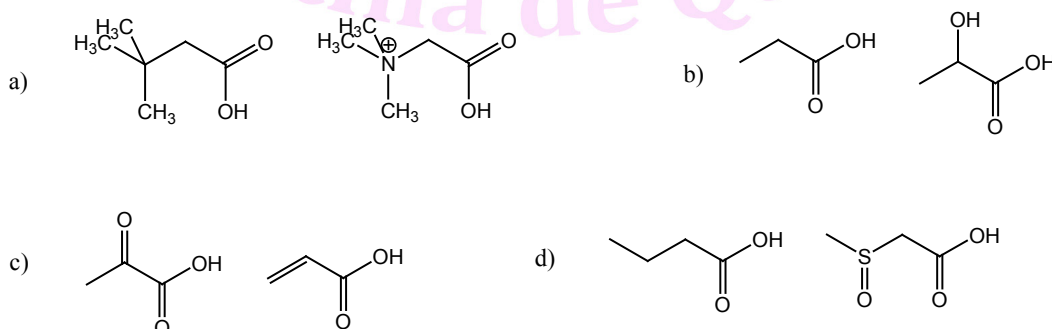


Ejercicio 71. Los **glicósidos cianogénicos** son potencialmente tóxicos por que liberan HCN al ser tratados en medio ácido o por enzimas. Muestra este fenómeno para la **Amigdalina**, cuando ésta es tratada con HCl en H₂O - THF (1:1). Nombra el monosacárido que se obtiene como producto.

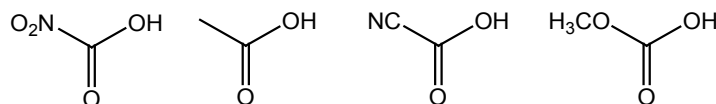


Ejercicio 72.

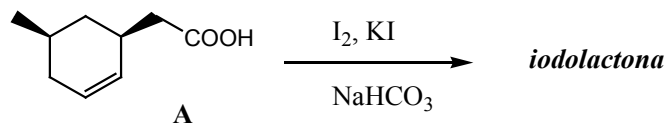
(a) Dados los pares de compuestos siguientes, indicar cuál es el ácido más fuerte. Justificar la respuesta.



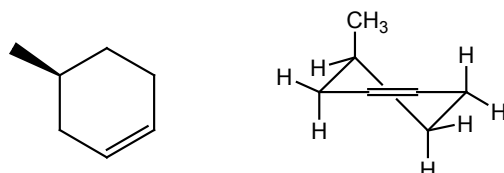
(b) Poner en correspondencia los valores de pK_a siguientes: 4,7; 1,7; 3,6 y 2,5 con las estructuras de derivados de ácidos carboxílicos que se indican a continuación:



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:



Estructura plana *Estructura conformacional*

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

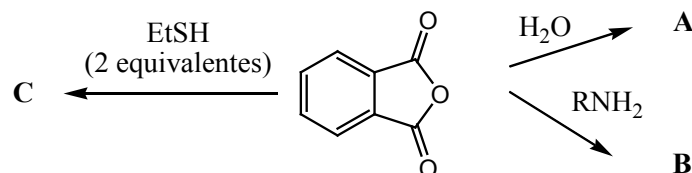
La transformación química desde **A** hasta iodolactona ocurre en dos etapas de reacción, tal cual se muestra en el esquema siguiente:



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.

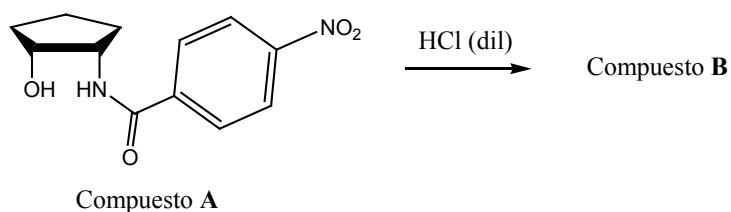
- (c) Dibuja la estructura del intermediario catiónico en su forma conformacional. ¿De qué tipo de reacción se trata? Considerando que el doble enlace es plano y que la molécula **A** tiene una conformación definida, ¿por dónde ataca el ion yoduro (I^+)?
 (d) En la segunda etapa de la reacción de iodolactonización 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 ($-\text{COO}^-$). ¿Cuál de ellos atacará al intermediario catiónico? Justifica brevemente analizando el concepto de reactividad *inter* e *intramolecular*.
 (f) Dibuja la estructura conformacional y la estructura plana de la iodolactona.

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



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

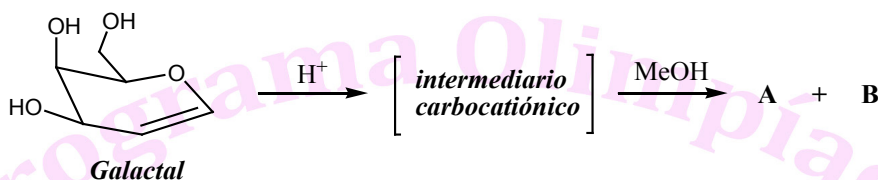
Ejercicio 75. El compuesto **A** se convierte rápidamente en el compuesto **B** cuando se lo trata con HCl diluido. El compuesto **B** es un isómero constitucional del compuesto **A**.



- (a) Sugiere una estructura razonable para el compuesto **B**.
 (b) Plantea un mecanismo de reacción plausible para explicar dicha transformación.
 (c) El isómero *trans* del compuesto **A** es estable en presencia de HCl diluido. Justifica este hecho experimental y dibuja 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.

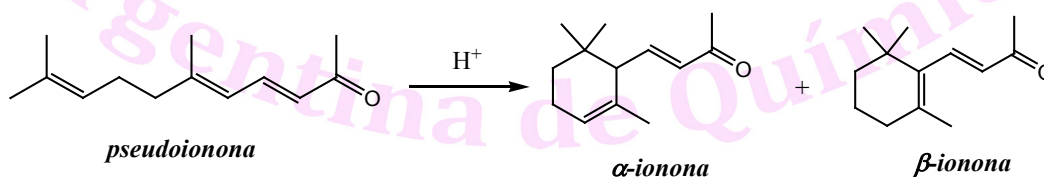
Los glicales son hidratos de carbono que presentan una insaturación en su estructura, tal cual se muestra para el galactal, un glical derivado de la D-galactosa.



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

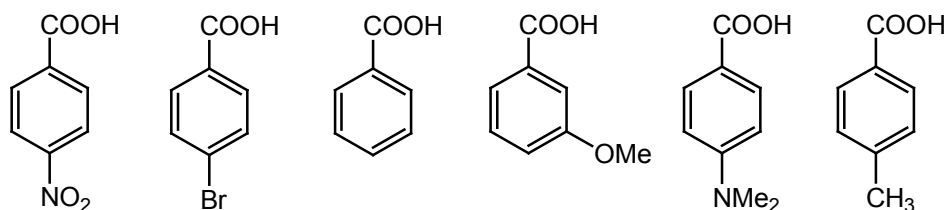
- (a) ¿Qué función cumple el protón?
 (b) ¿Cuál es la estructura del intermediario carbocatiónico? Dicho intermediario, ¿presentará estructuras de resonancia?
 (c) Los compuestos **A** y **B** se forman en una relación molar 1:1. Mostrar con la ayuda de flechas, el movimiento de electrones durante el 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.



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

Problema 78. Ordena los siguientes compuestos por acidez creciente.



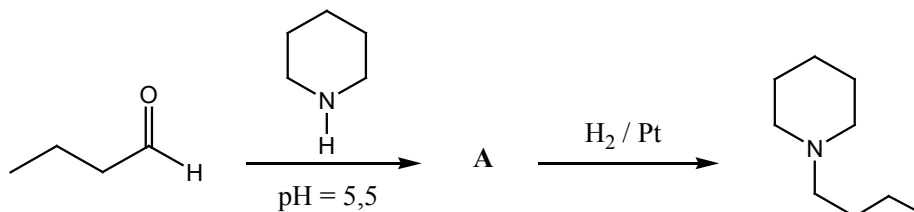
Problema 79. La reacción de Hell-Volhard-Zelinsky permite sintetizar ácidos α -bromocarboxílicos.

- (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.



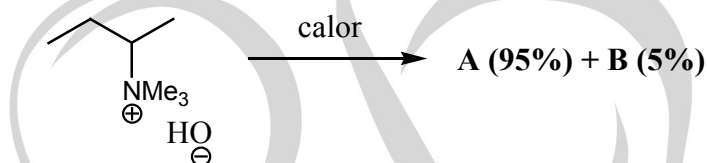
En química orgánica se suele usar la reacción de *aminación reductiva* como un método alternativo para la metilación de grupos aminas. El reactivo que se utiliza en este caso es: HCHO (formaldehído) en presencia de $NaBH_3(CN)$ en metanol. En este caso el cianoborohidruro de sodio es el agente reductor,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

(b) Escribe la reacción correspondiente usando como sustrato nitrogenado a la anilina.

(c) Escribe 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.

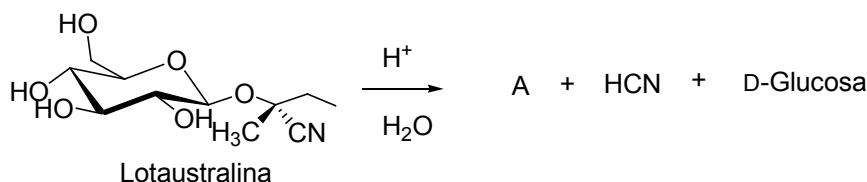
(c) ¿Cómo se sintetiza la sal de amonio del ejemplo indicado en el ítem (a)? Escribe la reacción correspondiente.

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) Indica cómo podría prepararse *m*-iodobromobenceno a partir de benceno.

(b) ¿Qué es el acoplamiento azoico? Descríbelo y dá un ejemplo de reacción.

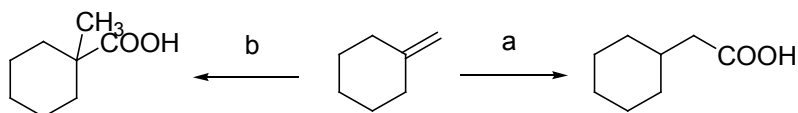
Ejercicio 83. Los compuestos naturales conocidos como glucósidos cianogénicos liberan ácido cianhídrico cuando se los trata ácido en medio acuoso. Esta reacción se muestra para el caso de la Lotaustralina:



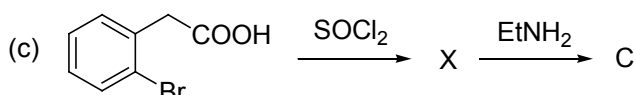
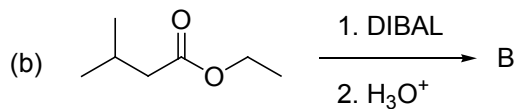
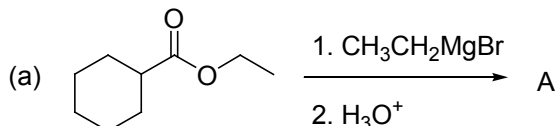
(a) Muestra el mecanismo de hidrólisis del acetal y dibuja la estructura de la cianhidrina que se forma.

(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.**

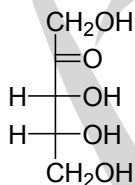
(a) Predice el(los) producto(s) de las siguientes reacciones:



(b) Escribe 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) Primera 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 HNO_3 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.

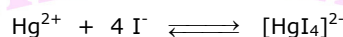
- (a) Discute los diagramas de desdoblamiento de los orbitales d en un campo de ligandos:
- octaédrico
 - tetraédrico
 - cuadrado-plano
- (b) Dibuja los diferentes orbitales d en el ión libre y explica cómo se comportan cada uno de ellos en cada una de las geometrías.

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).

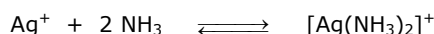
Calcula la concentración de todos los iones presentes en solución en los siguientes casos:

- (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:

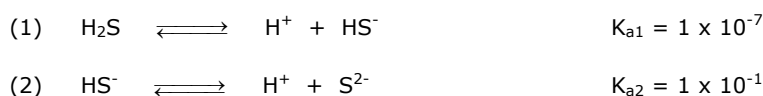


Si se parte de una solución de $[\text{AgNO}_3] = 0,01 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$, se encuentra que la concentración de Ag^+ en el equilibrio es $9,36 \times 10^{-8} \text{ M}$. Calcula la constante de formación de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. (no tengas en cuenta la hidrólisis del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

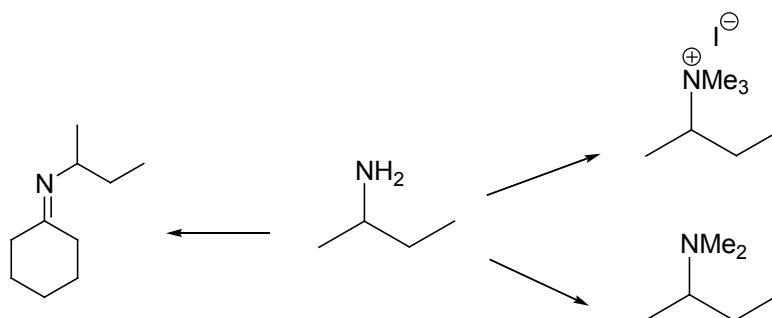


Para calcular el pH de este tipo de ácidos resulta útil comparar los valores de ambas constantes de acidez. Cuando $K_{a1} \gg K_{a2}$ (como en el caso de H_2S) se puede suponer que la reacción (2) prácticamente no ocurre. Por lo tanto, se puede tratar el problema como si fuese un ácido monoprotónico.

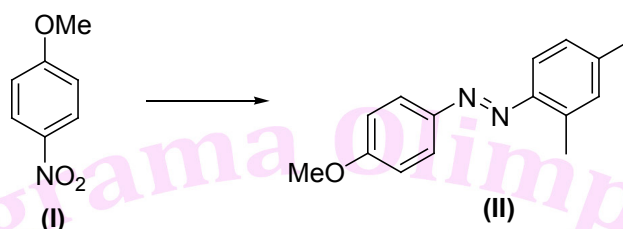
Calcula el pH de una solución 0,1 M en H_2S .

R: pH = 4.

Ejercicio 95. Realiza las siguientes transformaciones químicas.



Ejercicio 96. ¿Cómo obtendrías el siguiente colorante? Escribe 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.

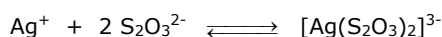
Ejercicio 98. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- 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; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 3$

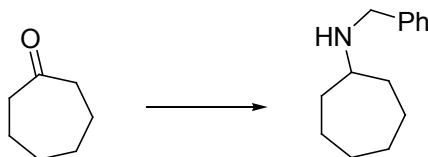
$\times 10^{-5}$ M; $[\text{CN}^-] = 1,19 \times 10^{-9}$ M; **(c)** $[\text{Co}^{3+}] = 4,16 \times 10^{-52}$ M; **(d)** $K_f = 1,7 \times 10^{13}$.

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.

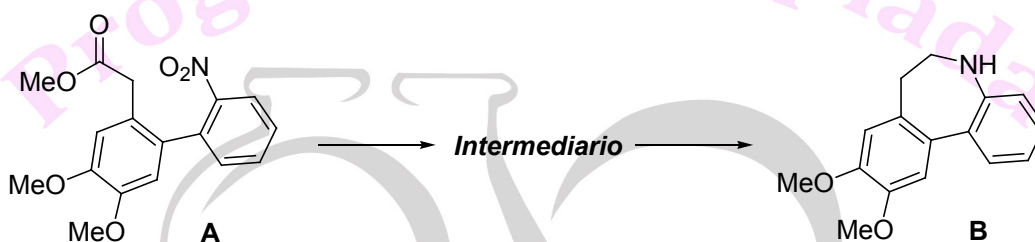
Datos: $\text{p}K_{\text{ps}} \text{Cu}_2\text{S} = 46$; $\text{p}K_{\text{ps}} \text{CdS} = 29$; $K_f \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} = 1 \times 10^{27}$; $K_f \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} = 1 \times 10^{19}$.

R: Precipitará Cd^{2+} como CdS.

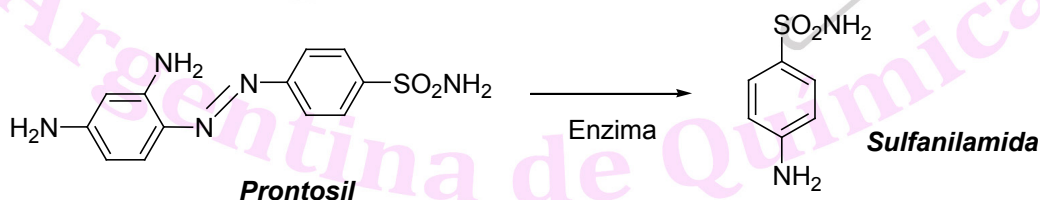
Ejercicio 101. Realiza la siguiente transformación química en un solo paso de reacción indicando los reactivos adecuados.



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.

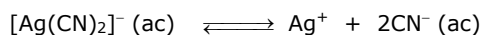
Ejercicio 104. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- 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.

(a) 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: **(1)** pH = 3,60; **(2)** 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- **(1)** $S_{\text{AgCN}} = 9,44 \times 10^{-6} \text{ M}$, **(2)** $S_{\text{AgCN}} = 2,21 \times 10^{-8} \text{ M}$.

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)

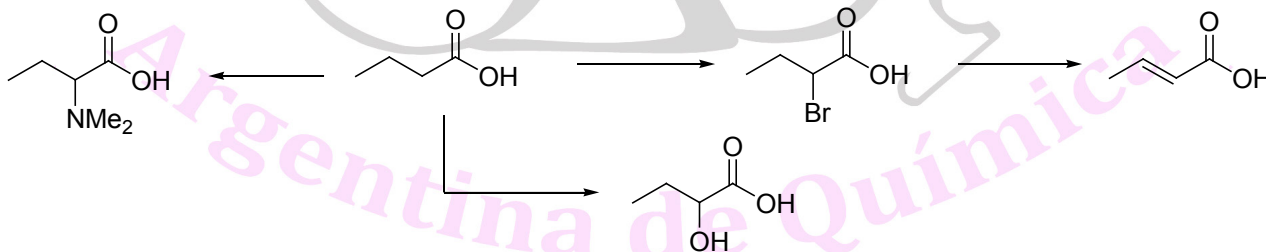
Datos: $\text{p}K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 38$; $K_f [\text{FeF}_2]^+ = 3,16 \times 10^5$.

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

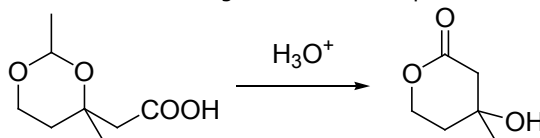
R. (a) i- pH = 2,43, ii- pH = 3,60; (b) $[\text{CN}^-]_{\text{mínima}} = 224,5 \text{ M}$, entonces no será posible la disolución de 0,1 moles de Ag_2S en 1 L de solución por agregado de CN^- .

Ejercicio 107. Indica cómo realizarías las siguientes transformaciones químicas.

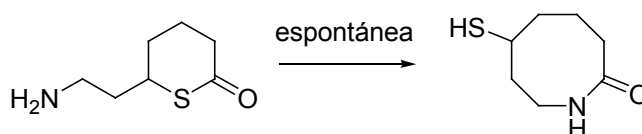


Ejercicio 108.

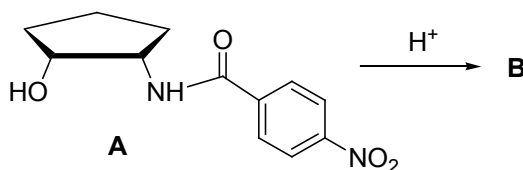
(a) Escribe detalladamente el mecanismo de la siguiente reacción química:



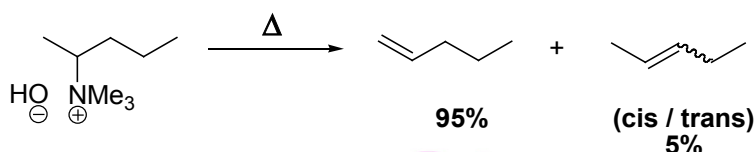
(b) ¿Cómo explicas que la siguiente reacción es espontánea? Justifica escribiendo detalladamente el mecanismo.



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.

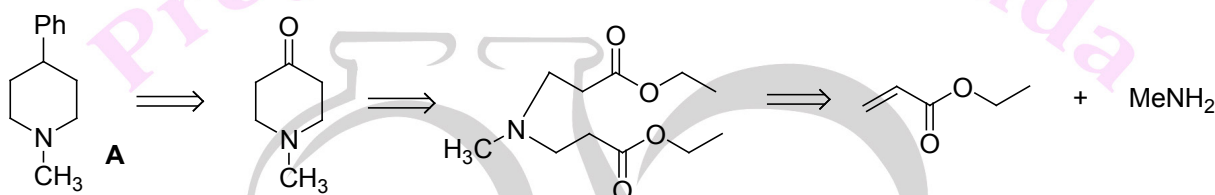


Ejercicio 110. El químico **August Hoffmann** en el siglo XIX estudió la reacción de eliminación de hidróxidos de alquiltrimetilamonio. Por ejemplo, un resultado de su estudio es el siguiente:



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

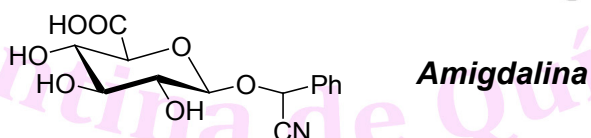
Ejercicio 111. En las clases de entrenamiento de la OAQ se planteó el siguiente esquema retrosintético:



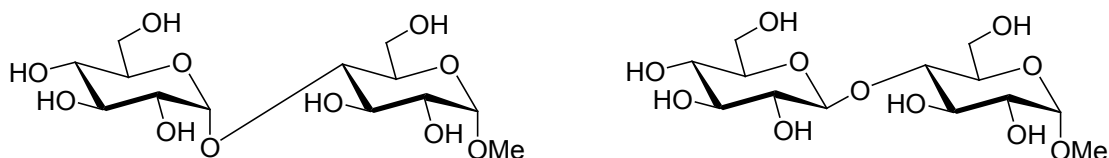
Propón una secuencia sintética para la obtención de la 4-fenil-*N*-metilpiperidina (**A**).

Ejercicio 112. Los **glicósdioscianogénicos** 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:

- i- H_2SO_3 0,01 M $K_{a1} = 2,43 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,0 \times 10^{-8}$
 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- NaHCO_3 0,10 M $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-12}$
 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 $1,0 \times 10^{-15}$.

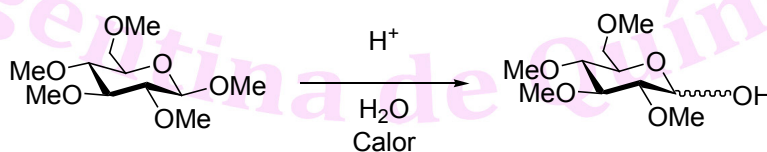
R: (a) i- $S_{\text{pH}=1} = 5,45 \times 10^{-3}$ M; $S_{\text{pH}=3,19} = 3 \times 10^{-4}$ M; $S_{\text{pH}=7} = 1,89 \times 10^{-4}$ M; ii- $S_{\text{pH}=6} = 1,87 \times 10^{-2}$ M; $S_{\text{pH}=11,32} = 3,22 \times 10^{-5}$ M; (b) $S_{\text{FeS}} = 0,24$ M.

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: $K_{ps} \text{AgBr} = 4,9 \times 10^{-13}$; $K_f [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \times 10^{22}$)

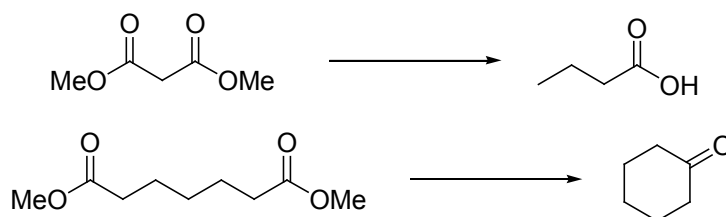
R: (a) $[\text{Br}^-]_{\text{mínima}} = 2,46 \times 10^{-3}$ M; (b) $S_{\text{AgBr}} = 7 \times 10^{-3}$ M.

Ejercicio 117. Escribe detalladamente el mecanismo de la siguiente reacción característica de los hidratos de carbono.



Ejercicio 118.

(a) Plantea una estrategia sintética para cada una de las siguientes reacciones.



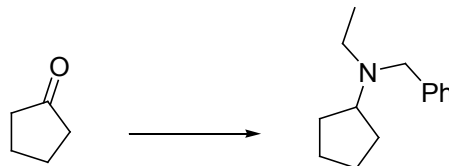
(b) Escribe detalladamente el mecanismo de descarboxilación de sistemas β -cetoésteres.

Ejercicio 119. ¿Cómo explicas que la *p*-metoxianilina es más básica que la *p*-nitroanilina? Justifica mediante

estructuras de resonancia.

Ejercicio 120.

(a) Indica cómo realizarías la siguiente transformación química.



(b) Escribe detalladamente el mecanismo de formación de iminas.

(c) Explica el siguiente hecho experimental: El ángulo H-X-H es alrededor de 107° en el amoníaco (X = N) mientras que es igual a 104° en la molécula de agua (X = O).

Ejercicio 121. Dibuja la estructura química de un fosfolípido, un nucleósido, un triglicérido insaturado y un sesquiterpeno.

Ejercicio 122.

(a) Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

i. H_3PO_4 0,1 M ($K_{a1} = 6,9 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$)

ii. Na_3AsO_4 0,015 M ($K_{a1} = 2,5 \times 10^{-4}$; $K_{a2} = 4,5 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 3,2 \times 10^{-13}$)

(b) A 1 L de la solución de H_3PO_4 0,1 M se le agregan 0,15 moles de NaOH (s).

i. Calcula el pH de la solución resultante, despreciando el cambio de volumen.

ii. Calcula la concentración de las cuatro especies que contienen fosfato.

iii. A la misma solución se le agregan 0,01 moles adicionales de NaOH (s). Calcula el nuevo valor de pH.

R: (a) i- pH = 1,64; ii- pH = 12,04; (b) i- pH = 7,21; ii- $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 4,49 \times 10^{-7}$ M; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,05$ M; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,05$ M; $[\text{PO}_4^{3-}] = 3,87 \times 10^{-7}$ M; iii- pH = 7,39.

Ejercicio 123.

(a) Se desean preparar 250,0 mL de un buffer de pH = 9,80. Para ello cuentas en el laboratorio con una solución de $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,95$ M y con otra solución de $[\text{HCl}] = 1$ M. Calcula los volúmenes de Na_2CO_3 y de HCl necesarios para preparar los 250,0 mL de la solución buffer requerida. Supone que los volúmenes son aditivos. (Datos: H_2CO_3 : $K_{a1} = 4 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$)

(b) Calcula el pH que resulta al mezclar 50,0 mL de solución de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 1,50$ M con 100,0 mL de solución de $[\text{NaOH}] = 1,27$ M. Supone que los volúmenes son aditivos. (Datos: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $\text{p}K_{a1} = 1,25$; $\text{p}K_{a2} = 4,80$)

R: (a) $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 145,2$ mL; $V_{\text{HCl}} = 104,8$ mL; (b) pH = 5,15.

Ejercicio 124.

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

i. CaC_2O_4 a pH = 5,00 y pH = 9,00 ($K_{ps} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 1,7 \times 10^{-9}$; $\text{p}K_{a1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1,25$; $\text{p}K_{a2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 4,80$)

ii. SnS a pH = 1,50 y pH = 10,90 ($K_{ps} \text{SnS} = 7,6 \times 10^{-26}$; $\text{p}K_{a1} \text{H}_2\text{S} = 7,0$; $\text{p}K_{a2} \text{H}_2\text{S} = 15,0$)

(b) ¿Cuál debe ser el pH de una solución de AgCN para que su solubilidad sea la misma que la del AgCl?

Datos: $\text{p}K_{ps} (\text{AgCl}) = 9,80$; $\text{p}K_{ps} (\text{AgCN}) = 15,90$; $\text{p}K_a (\text{HCN}) = 9,31$.

R: (a) i- $S_{\text{pH}=5} = 5,27 \times 10^{-5}$ M; $S_{\text{pH}=9} = 4,12 \times 10^{-5}$ M; ii- $S_{\text{pH}=1,5} = 8,71 \times 10^{-4}$ M; $S_{\text{pH}=10,9} = 3,09 \times 10^{-11}$ M; (b) pH = 3,21.

Ejercicio 125.

(a) Calcula la solubilidad del ZnS a pH = 9,00, donde además $[\text{CN}^-]$ libre es 0,002 M.

(Datos: $K_{ps} \text{ZnS} = 2 \times 10^{-24}$; $\text{p}K_a \text{HCN} = 9,31$; $\text{p}K_{a1} \text{H}_2\text{S} = 7,0$; $\text{p}K_{a2} \text{H}_2\text{S} = 15,0$; $K_f [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 4,17 \times 10^{19}$).

(b) Determina la máxima concentración de $[\text{Ag}^+]$ y de $[\text{Br}^-]$ en el equilibrio que puede existir en solución si se agrega AgBr (s) a una solución donde $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 1$ M.

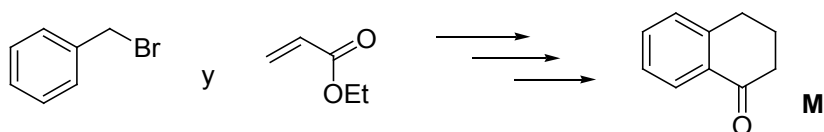
(Datos: $K_{ps} \text{AgBr} = 4,9 \times 10^{-13}$; $K_b \text{NH}_3 = 2 \times 10^{-5}$; $K_f [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1,61 \times 10^7$).

R: (a) $S = 3,65 \times 10^{-5} \text{ M}$; (b) $[\text{Ag}^+] = 1,75 \times 10^{-10} \text{ M}$; $[\text{Br}^-] = 2,81 \times 10^{-3} \text{ M}$.

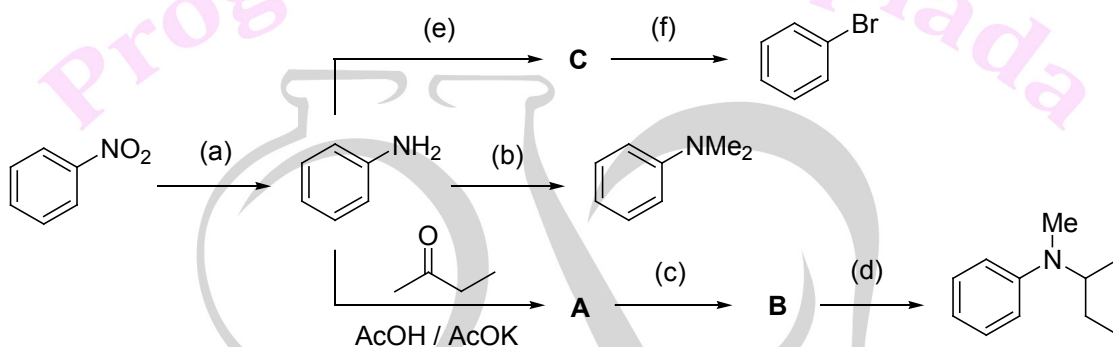
Ejercicio 126. El compuesto **G** es un lípido que se extrae de la nuez moscada. El tratamiento de **G** con una solución de KOH (0,10 M) en etanol acuoso (50 %) a reflujo durante 1 hora da dos productos **E** y **F**. Luego del agregado de una solución de HCl hasta alcanzar un pH igual 3 y un solvente orgánico, se separa la fase orgánica. Después de secar dicha fase con Na_2SO_4 , filtrar y evaporar el solvente orgánico, se obtiene un único compuesto cristalino **H** que presenta un p.f. en el rango de 53 – 54 °C. Luego de titular una solución de **H** con KOH valorado, se obtuvo una fórmula molecular igual a $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$.

Deduce las estructuras de **G**, **E**, **F** y **H**.

Ejercicio 127. Plantea una secuencia sintética para preparar el compuesto **M** a partir de los compuestos que se indican en el esquema.



Ejercicio 128. Completa el siguiente esquema de reacciones, dibujando los intermediarios e indicando los reactivos cuando corresponda.



Ejercicio 129.

- (a) Calcula la concentración de S^{2-} en una solución de H_2S de concentración 0,018 M (pK_a 's $\text{H}_2\text{S} = 7,02$ y 14).
 (b) Calcula el pH de una solución de Na_2CO_3 0,050 M (pK_a 's $\text{H}_2\text{CO}_3 = 6,35$ y 10,33).
 (c) Si a 250,0 mL de una solución de ácido sulfuroso 0,085 M (pK_a 's = 1,86 y 7,17) se le agregan, sin cambio de volumen, 0,028 moles de NaOH (s), determina:
 i. El pH de la solución resultante.
 ii. La concentración de H_2SO_3 en el equilibrio.

R: (a) $[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$; (b) $\text{pH} = 11,50$; (c) (i) $\text{pH} = 6,84$, (ii) $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 6,09 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Ejercicio 130.

- (a) Se desea preparar 1 L de una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$. Para ello dispones en el laboratorio de una solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 1,0 M y de otra solución de NaOH de idéntica concentración. Calcula los volúmenes de cada solución que serán necesarios para preparar 1 L de la solución reguladora requerida (pK_a 's $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1,25$ y 4,80).
 (b) Determina el pH que resulta de mezclar 50,0 mL de NaH_2PO_4 0,200 M con 50,0 mL de NaOH 0,120 M (K_a 's $\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,1 \times 10^{-3}$; $6,3 \times 10^{-8}$; $4,4 \times 10^{-13}$). Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.
 (c) Si a la solución resultante del ítem anterior se le agregan, sin cambio de volumen, 1×10^{-3} moles de NaOH (s), ¿cuál es el nuevo valor de pH?

R: (a) $V_{\text{NaOH}} = 571,5 \text{ mL}$, $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 428,5 \text{ mL}$; (b) $\text{pH} = 7,38$; (c) $\text{pH} = 7,57$.

Ejercicio 131.

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

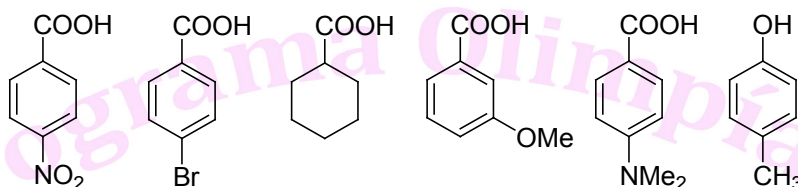
- (i) CaF_2 a pH = 2 y 6 ($\text{pK}_{\text{ps}} \text{CaF}_2 = 10,50$; $\text{pK}_a \text{HF} = 3,17$)
 (ii) FeCO_3 a pH 5 y 10 ($\text{pK}_{\text{ps}} \text{FeCO}_3 = 10,68$; pK_a 's $\text{H}_2\text{CO}_3 = 6,35$ y $10,33$)
 (b) ¿A qué pH se deberá regular una solución para que la solubilidad del ZnS sea 1×10^{-8} M? ($\text{K}_{\text{ps}} \text{ZnS} = 2 \times 10^{-25}$; pK_a 's $\text{H}_2\text{S} = 7,02$ y 14).

R: (a) (i) $S_{\text{pH}2} = 1,25 \times 10^{-3}$ M, $S_{\text{pH}6} = 2 \times 10^{-4}$ M; (ii) $S_{\text{pH}5} = 1,02 \times 10^{-2}$ M, $S_{\text{pH}10} = 8,1 \times 10^{-6}$ M; (b) pH = 6,16.

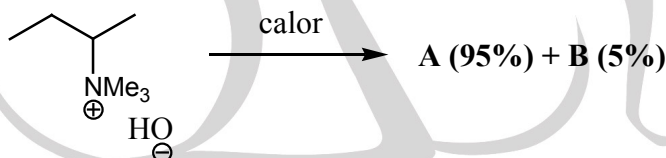
Ejercicio 132.

- (a) Se cuenta en el laboratorio con una solución donde $[\text{Ag}^+]_{\text{total}} = 5 \times 10^{-4}$ M y etilendiamina (en) libre es 1×10^{-2} M. Si a 1 L de la solución anterior se le agregan 0,035 g de KI, precipitará AgI? ($\log K_f [\text{Ag(en)}_3]^+ = 9,7$; $\text{pK}_{\text{ps}} \text{AgI} = 16$)
 (b) Determina la solubilidad de NiS en una solución donde la concentración de CN^- libre es 1×10^{-4} M y el pH es 13 ($\text{pK}_{\text{ps}} \text{NiS} = 19,4$; $\log K_f [\text{Ni(CN)}_4]^{2-} = 30$; pK_a 's $\text{H}_2\text{S} = 7,02$ y 14).

R: (a) precipita AgI; (b) $S = 6,62 \times 10^{-3}$ M.

Ejercicio 133. Ordena los siguientes compuestos por acidez creciente.**Ejercicio 134.**

- (a) La reacción de eliminación de Hofmann ocurre por calentamiento del hidróxido de amonio adecuado. 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)? Escribe la reacción correspondiente.

Ejercicio 135. Las sales de bencendiazonio son útiles para realizar transformaciones químicas que no pueden lograrse a través de la sustitución electrofílica aromática (SEA). Indique cómo podría prepararse *m*-iodobromobenceno a partir de benceno.

Ejercicio 136. Propón un mecanismo para la formación del α -D-glucopiranosido de metilo a partir de la α -D-glucopiranososa. Dibuja las estructuras en proyecciones de Haworth.

Ejercicio 137. Calcula el pH de una solución que es 0,04 M en:

- (a) H_3PO_4
 (b) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 (c) H_2S
 (d) Na_3PO_4
 (e) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Datos: pK_a s $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,15, 7,20$ y $12,35$; pK_a s $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1,25$ y $4,80$; pK_a s $\text{H}_2\text{S} = 7,02$ y $13,89$.

R. (a) pH = 1,86; (b) pH = 1,57; (c) pH = 4,21; (d) pH = 12,32; (e) pH = 8,70.

Ejercicio 138.

- (a) Calcula el pH de una solución que se prepara para que tenga las siguientes concentraciones analíticas:

i) 0,0600 M en Na_2CO_3 y 0,0300 M en NaHCO_3 .

ii) 0,0300 M en NaH_2AsO_4 y 0,0500 M en Na_2HAsO_4 .

Datos: $K_{a1} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,45 \times 10^{-7}$ y $4,69 \times 10^{-11}$; $K_{a1} \text{H}_3\text{PO}_4 = 7,11 \times 10^{-3}$, $6,32 \times 10^{-8}$ y $4,5 \times 10^{-13}$.

(b) Calcula el pH que resulta de la mezcla de 100,0 mL de ftalato ácido de potasio (KHfT) 0,150 M con 100,0 mL de NaOH 0,080 M.

Datos: $K_{a1} \text{H}_2\text{Ft} = 1,12 \times 10^{-3}$; $3,91 \times 10^{-6}$.

(c) ¿Cómo prepararías 1,00 L de solución reguladora de pH = 9,60 a partir de Na_2CO_3 0,300 M y HCl 0,200 M?

Datos: $K_{a1} \text{H}_2\text{CO}_3 = 4,45 \times 10^{-7}$ y $4,69 \times 10^{-11}$.

R. (a) i) pH = 10,63, ii) pH = 7,42; (b) pH = 5,47; (c) $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 441,7$ mL; $V_{\text{HCl}} = 558,3$ mL.

Ejercicio 139.

(a) ¿Cuál debe ser el pH de una solución de AgCN para que su solubilidad sea la misma que la del AgCl ?

Datos: $pK_{ps}(\text{AgCl}) = 9,80$; $pK_{ps}(\text{AgCN}) = 15,90$; $pK_a(\text{HCN}) = 9,31$.

(b) Si se agregan 0,1 moles de BaF_2 (s) a 1 L de solución reguladora de pH 4 (no consideres cambios de volumen):

i) Calcula el número de moles de BaF_2 (s) que quedan sin disolver.

ii) Calcula el número de moles máximo de CaCl_2 (s) que pueden agregarse a la solución resultante en (i) sin que se observe precipitación de CaF_2 (s).

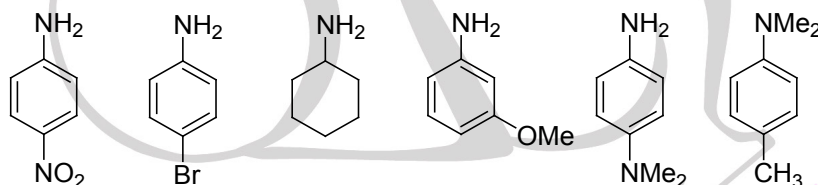
Datos: $K_a \text{HF} = 6,31 \times 10^{-4}$; $K_{ps} \text{BaF}_2 = 1,0 \times 10^{-6}$; $K_{ps} \text{CaF}_2 = 3,98 \times 10^{-11}$.

(c) A partir de 4×10^{-4} moles de AgX precipitado se quieren preparar 100 mL de una solución de Ag(I) . Determina el mínimo volumen de tiosulfato de sodio 0,1 M que será necesario agregar para disolver dicho precipitado y obtener la solución.

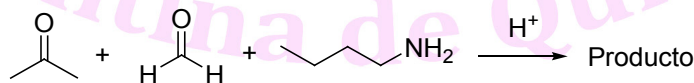
Datos: $K_f [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 2,51 \times 10^{13}$; $pK_{ps} \text{AgX} = 12,1$.

R. (a) pH = 3,21; (b) i) $n_{\text{BaF}_2(\text{s})} = 0,0994$ mol; ii) $n_{\text{CaCl}_2} = 2,97 \times 10^{-5}$ mol; (c) $V = 8,9$ mL.

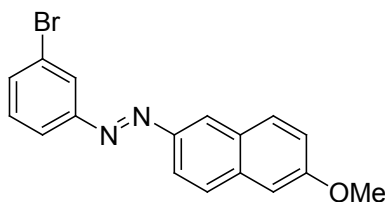
Ejercicio 140. Ordena los siguientes compuestos por acidez creciente:



Ejercicio 141. Escribe el mecanismo de la reacción de Mannich y dibuja la estructura del producto que se obtiene.

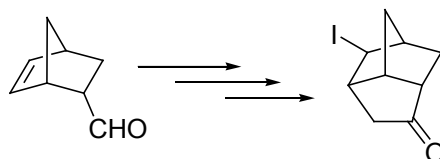


Ejercicio 142. Las sales de bencendiazonio son útiles para realizar transformaciones químicas que no pueden lograrse a través de la sustitución electrofílica aromática (SEA). Indica cómo podría prepararse el siguiente compuesto:



Ejercicio 143. Propón un mecanismo para la formación del α -D-manopiranosido de metilo a partir de la α -D-manopiranososa. Dibuja las estructuras en proyecciones de Haworth.

Ejercicio 144. Plantea una secuencia sintética para la siguiente transformación:



Ejercicio 145. Calcula el pH de las siguientes soluciones acuosas:

- (a) H_3AsO_4 0,01 M
 (b) H_2CO_3 0,05 M
 (c) Na_3AsO_4 0,01 M
 (d) Na_2CO_3 0,05 M

Datos: pK_a 's $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 2,31, 7,05$ y $11,9$; pK_a 's $\text{H}_2\text{CO}_3 = 6,35$ y $10,33$.

R. (a) $\text{pH} = 2,30$; (b) $\text{pH} = 3,83$; (c) $\text{pH} = 11,76$; (d) $\text{pH} = 11,50$.

Ejercicio 146.

- (a) Se cuenta con una solución donde $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{HCit}^{2-}]$ vale 3,1915.
 i) Determina el pH de dicha solución.
 ii) Si la concentración de $[\text{Cit}^{3-}]$ vale 0,45 M, ¿cuál es la concentración de $[\text{HCit}^{2-}]$, de $[\text{H}_2\text{Cit}^-]$ y de $[\text{H}_3\text{Cit}]$ en la solución?
 Datos: pK_a 's H_3Cit (ácido cítrico) = 3,128; 4,761 y 6,396.

- (b) Se desea preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 7,05$ basada en especies que contengan fosfato.
 i) ¿Qué especies de fosfato serán mayoritarias a ese pH?
 ii) ¿Cuál es la relación de concentraciones $[\text{Base}]/[\text{Ácido}]$ de la solución buffer a ese pH?
 iii) Si se parte de 100,0 mL una solución de Na_2HPO_4 de concentración 0,500 M, ¿qué volumen de HCl 1,0 M deberás agregar para preparar 500,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 7,05$?
 iv) Si a 50,0 mL de la solución anterior le agregas, sin cambio de volumen, 5×10^{-4} moles de NaOH , ¿cuál es el pH de la solución resultante?
 Datos: K_a 's $\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,11 \times 10^{-3}$; $6,34 \times 10^{-8}$ y $4,22 \times 10^{-13}$.

R. (a) i) $\text{pH} = 6,90$; ii) $[\text{HCit}^{2-}] = 0,14$ M; $[\text{H}_2\text{Cit}^-] = 1,02 \times 10^{-3}$ M; $[\text{H}_3\text{Cit}] = 1,73 \times 10^{-7}$ M; (b) i) H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} ; ii) $[\text{base}]/[\text{ácido}] = [\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,708$; iii) $V_{\text{HCl}} = 29,3$ mL; iv) $\text{pH} = 7,22$.

Ejercicio 147.

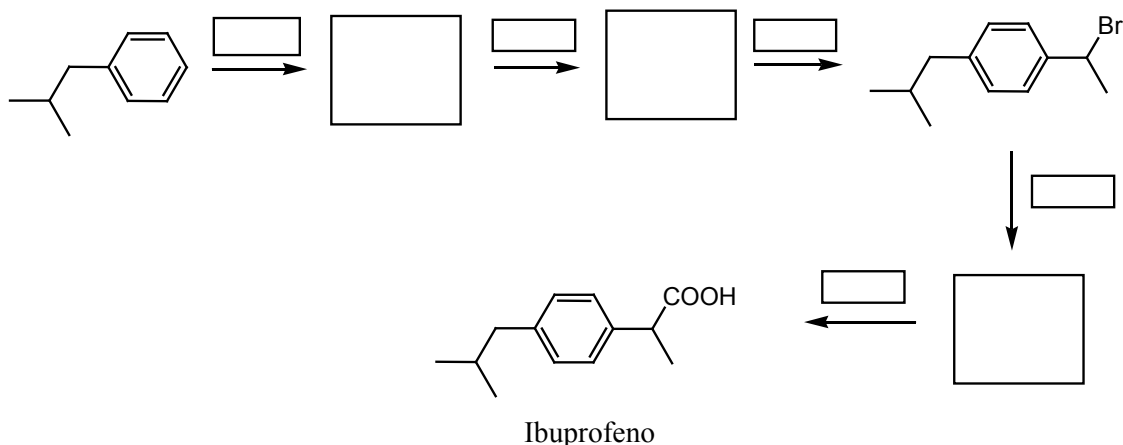
- (a) Se sabe que a $\text{pH} = 7,5$ se pueden disolver como máximo 10 mg de CaHPO_4 por cada 100 mL de agua. Calcula el K_{ps} del CaHPO_4 .
 Datos: K_a 's $\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,11 \times 10^{-3}$; $6,34 \times 10^{-8}$ y $4,22 \times 10^{-13}$; $M_r \text{CaHPO}_4 = 136$ g/mol.
 (b) Se tienen 50,0 mL de una solución 0,01 M en AgNO_3 sobre la que se agregan 50,0 mL de NH_3 1,00 M. ¿Cuál es la máxima cantidad de NaCl sólido (en gramos) que podrá disolverse sin que aparezca precipitado? Puede suponer que el NH_3 no hidroliza en estas condiciones, que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no modifica el volumen.
 Datos: $\text{K}_{\text{ps}}\text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $\text{K}_i [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \times 10^{-8}$; $M_r\text{NaCl} = 58,45$ g/mol.

R. (a) $\text{K}_{\text{ps}} = 3,60 \times 10^{-7}$; (b) $m_{\text{NaCl}} = 0,856$ g.

Ejercicio 148. El Ibuprofeno es un analgésico antiinflamatorio que tiene diversos usos en medicina y de venta no restringida. La síntesis del Ibuprofeno se muestra en el esquema. Además, cuentas con los siguientes reactivos:

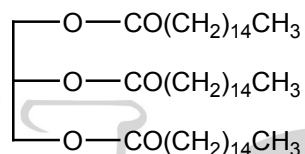
- (i) 1) NaOH ; 2) H_3O^+ (ii) $\text{CH}_3\text{COCl} / \text{AlCl}_3$ (iii) NaCN (iv) PBr_3 (v) $\text{NaBH}_4 / \text{MeOH}$

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



Ejercicio 149. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos presentes en los triglicéridos (lípidos).

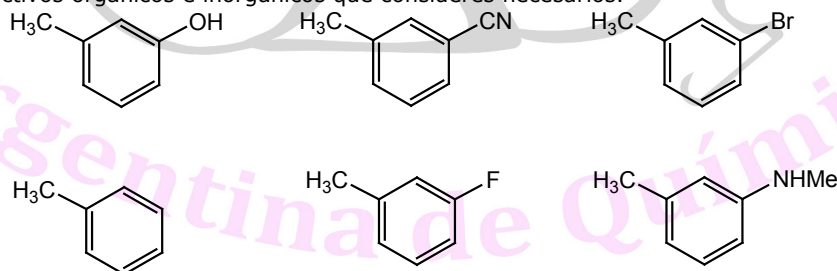
- (a) Dibuja la estructura de un acil glicérido que presente actividad óptica y otro que no presente actividad óptica.
 (b) ¿Qué entiendes por índice de saponificación? Supón que cuentas con 2 gr de una grasa animal cuyo componente principal es el siguiente triglicérido:



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

- (c) Dibuja un diglicérido y un triglicérido que presente actividad óptica.

Ejercicio 150. Indica cómo puedes convertir a la *m*-toluidina en los compuestos que se indican en el esquema. Haz uso de todos los reactivos orgánicos e inorgánicos que consideres necesarios.



Ejercicio 151. Una de las consecuencias de la disociación de un ácido es que se produce la especiación del mismo. Es decir, que coexisten en solución más de una especie derivada del ácido en cuestión. Por ejemplo, una solución de un ácido débil monoprótico HA de concentración analítica C_0 tiene las especies HA y A^- . El pH de la solución resultante depende de C_0 y de K_a . Sin embargo, existe la posibilidad de variar el pH externamente, mediante el agregado de otras especies. A cada valor de pH, la magnitud de K_a determina un único valor para la relación entre la concentración de esas dos especies (que es independiente de C_0):

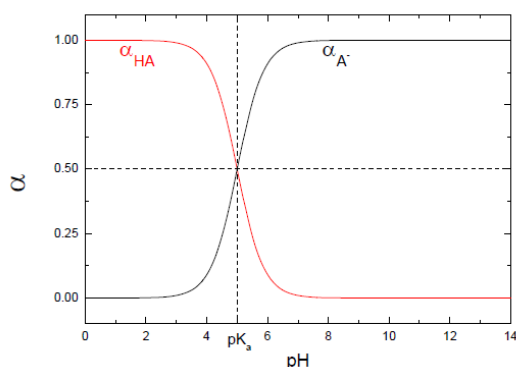
$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a}$$

En general se suele graficar la fracción α de cada especie en función del pH:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_0} \quad \alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_0}$$

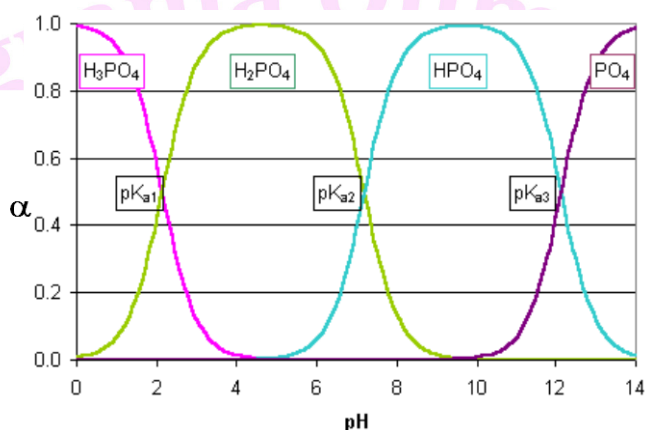
A este gráfico (α vs pH) se lo conoce como diagrama de especiación y tiene la siguiente forma para un ácido HA de

$pK_a = 5$:



El diagrama es válido siempre, independientemente de que el pH sea fijado externamente o no. Esto permite visualizar rápida y fácilmente en qué intervalos de pH predomina cada especie, qué especies coexisten en cantidades significativas y cuales son despreciables. Por lo tanto facilita la elección de especies a despreciar cuando se desea realizar un cálculo para conocer la concentración de todas las especies en una solución.

En el caso de un ácido poliprótico, por ejemplo, el H_3PO_4 , cuyas pK_a 's son 2,15; 7,20 y 12,37, el diagrama de especiación tiene la siguiente forma:



- (a) Dibuja el diagrama de distribución de especies para el H_2SO_3 .
 (b) Indica cuál/es especie/s será/n predominante/s a cada uno de los siguientes pH: 1,86; 4,50; 7,50 y 9,80.
 (c) Calcula el pH y las concentraciones de H_2SO_3 , HSO_3^- y de SO_3^{2-} en las siguientes soluciones:
 i. H_2SO_3 0,05 M
 ii. Na_2SO_3 0,05 M
 Datos: pK_a 's $H_2SO_3 = 1,86$ y $7,17$.

R. (b) A pH = 1,86: H_2SO_3 y HSO_3^- , a pH = 4,50: HSO_3^- , a pH = 7,50: HSO_3^- y SO_3^{2-} , a pH = 9,80: SO_3^{2-} ; (c) i. pH = 1,69; $[H_2SO_3] = 2,97 \times 10^{-2}$ M; $[HSO_3^-] = 2,03 \times 10^{-2}$ M; $[SO_3^{2-}] = 6,76 \times 10^{-8}$ M; ii. pH = 9,93; $[H_2SO_3] = 7,23 \times 10^{-13}$ M; $[HSO_3^-] = 8,60 \times 10^{-5}$ M; $[SO_3^{2-}] = 4,99 \times 10^{-5}$ M.

Ejercicio 152. El pH normal del plasma sanguíneo debe mantenerse entre 7,25-7,35. Para ello, el cuerpo humano dispone de una serie de amortiguadores entre los que se destaca el sistema del ácido carbónico. Se encontró que las concentraciones de H_2CO_3 y HCO_3^- en una muestra de sangre son de 0,003 M y 0,024 M, respectivamente.

- (a) ¿Cuál es el pH correspondiente a las concentraciones de H_2CO_3 y HCO_3^- presentes en el plasma sanguíneo?

Supón que deseas preparar 250 mL de un buffer que emule el comportamiento de la muestra analizada para lo que dispones de los siguientes reactivos:

- i) $NaHCO_3$ sólido; ii) HCl 0,05 M; iii) NaOH 0,05 M; iv) H_2O destilada
 (b) Determina qué cantidad de reactivos (en masa o volumen) se requieren para preparar el buffer solicitado.
 (c) Si a 100 mL de la solución reguladora preparada se le agregan $3,6 \times 10^{-5}$ moles de NaOH (sin cambio de volumen) indica si el poder regulador es aceptable, teniendo en cuenta que para que esto ocurra el pH no puede ser mayor de 7,35 luego del agregado de base.

Datos: $K_{a1} (H_2CO_3) = 4 \times 10^{-7}$; $K_{a2} (H_2CO_3) = 5 \times 10^{-11}$; $A_r Na = 23$; $A_r H = 1$; $A_r C = 12$; $A_r O = 16$.

R. (a) pH = 7,30; **(b)** $V_{\text{HCl}} = 15 \text{ mL}$; $m_{\text{NaHCO}_3} = 0,486 \text{ g}$; **(c)** pH final = 7,37, por lo tanto el poder regulador no es aceptable.

Ejercicio 153.

(a) Si a una solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 M y H_2S 0,1 M, regulada a pH = 5, se le agrega AgNO_3 sólido (sin cambio de volumen), ¿cuál de las sales de Ag(I) precipitará primero? Justifica tu respuesta realizando los cálculos que consideres convenientes.

Datos: K_a 's $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 \times 10^{-2}$ y 1×10^{-5} ; K_a 's $\text{H}_2\text{S} = 1 \times 10^{-7}$ y 1×10^{-14} ; $K_{ps} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 \times 10^{-15}$; $K_{ps} \text{Ag}_2\text{S} = 8 \times 10^{-51}$.

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

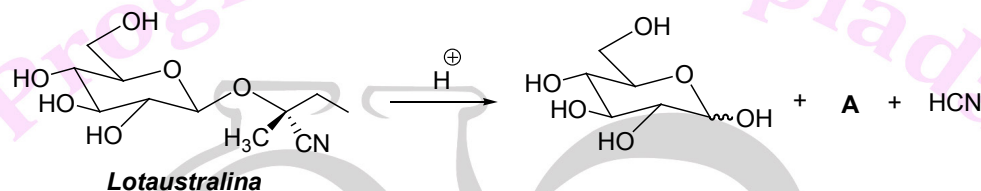
- El pH necesario para disolverlos en 20 mL.
- Ídem, si la solución final fuese 0,1 M en F^- libre.

(Considera despreciable los procesos de hidrólisis)

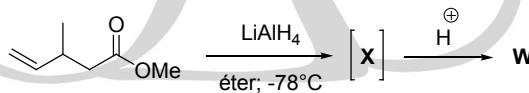
Datos: $pK_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 38$; $pK_i \text{FeF}_2^+ = 5,5$

R. (a) $[\text{Ag}^+]$ para que precipite $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 4,47 \times 10^{-8} \text{ M}$ y $[\text{Ag}^+]$ para que precipite $\text{Ag}_2\text{S} = 8,94 \times 10^{-20} \text{ M}$, por lo tanto precipita Ag_2S primero; **(b) i.** pH = 2,43; **ii.** pH = 3,60.

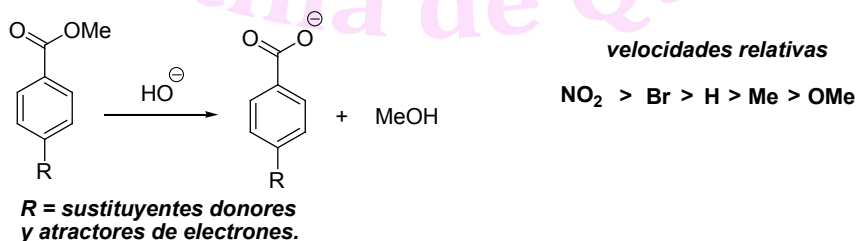
Ejercicio 154. Dibuja la estructura del compuesto **A** que se indica en el esquema y escribe detalladamente el mecanismo de la reacción involucrado.



Ejercicio 155. Dibuja la estructura del intermediario **X** y del compuesto **W** que se indican en el esquema. Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción involucrado en la transformación de **X** a **W**.



Ejercicio 156. En el estudio de la hidrólisis básica del benzoato de metilo sustituido en posición *para* (ver esquema) se observó una notable dependencia de la velocidad de hidrólisis con el sustituyente. Los resultados se muestran en el esquema:



Justifica la dependencia observada en la reacción de hidrólisis catalizada por una base proponiendo un estado de transición para la etapa determinante de la reacción y analizando el efecto del sustituyente.

Ejercicio 157.

- Calcula el pH de una solución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentración 0,020 M ($pK_{a1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1,27$ y $4,27$).
- Determina la concentración de ácido sulfuroso en una solución de sulfito de sodio 0,090 M ($pK_{a1} \text{H}_2\text{SO}_3 = 1,86$ y $7,17$).
- Si a 100,0 mL de una solución de carbonato de sodio 0,075 M ($pK_{a1} \text{H}_2\text{CO}_3 = 6,35$ y $10,33$) se le agregan 25,00 mL de una solución de HCl 0,75 M, determina el pH de la solución resultante y la concentración en el equilibrio de todas las especies que contienen carbonato.

R. (a) $\text{pH} = 1,81$; (b) $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 2,23 \times 10^{-8} \text{ M}$; $\text{pH} = 11,50$; (c) $\text{pH} = 1,52$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,06 \text{ M}$; $[\text{HCO}_3^-] = 8,93 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,39 \times 10^{-15} \text{ M}$.

Ejercicio 158.

- (a) Calcula la solubilidad molar del PbCO_3 a $\text{pH} = 10,33$ ($\text{pK}_{\text{a}1} \text{H}_2\text{CO}_3 = 6,35$ y $10,33$; $K_{\text{ps}} \text{PbCO}_3 = 7,4 \times 10^{-14}$).
- (b) ¿A qué pH la solubilidad del ZnS será idéntica a la del AgCl ? ($\text{pK}_{\text{a}1} \text{H}_2\text{S} = 7,02$ y 14 ; $K_{\text{ps}} \text{ZnS} = 2 \times 10^{-25}$; $K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$).

R. (a) $S = 3,85 \times 10^{-7} \text{ M}$; (b) $\text{pH} = 3,03$.

Ejercicio 159.

- (a) Determina la concentración de Ag^+ en el equilibrio en una solución que es $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Ag^+ total y donde la concentración de etilendiamina (en) libre es $0,02 \text{ M}$. ($\log K_f [\text{Ag}(\text{en})_3]^+ = 9,7$).
- (b) Se cuenta en el laboratorio con una solución del ion complejo $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$ de concentración $0,05 \text{ M}$. Calcula cuál debe ser el pH mínimo de la solución para que comience a precipitar $\text{Fe}(\text{OH})_2$. ($\text{pK}_{\text{ps}} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 15,1$; $\log K_f [\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+} = 21,14$).

R. (a) $[\text{Ag}^+] = 2,50 \times 10^{-8} \text{ M}$; (b) $\text{pH} = 9,43$.

