

RESOLUCION

Problema 1 (20 puntos)

a.- Se cuenta con dos sustancias orgánicas **A** y **B** miscibles al estado líquido ($P_e A = 110^\circ\text{C}$ y $P_e B = 130^\circ\text{C}$). Se desea obtener el compuesto **A** puro a partir de una muestra de 10g de una mezcla que contiene 95% de **A**.

Solvente	P. eb. ($^\circ\text{C}$)	Solubilidad de A (g/100mL)		Solubilidad de B (g/100mL)	
		En frío	En caliente	En frío	En caliente
1	210	2.50	7.50	0.50	0.70
2	100	0.30	8.30	0.30	5.50
3	95	0.02	1.50	0.20	4.00

i) A partir de los datos anteriores, seleccione un solvente de recristalización y discuta por qué descartó los otros.

ii) Indique cuántas recristalizaciones son necesarias para obtener **A** puro.

b.- A partir de los datos suministrados a continuación, construya un gráfico de temperatura de fusión versus composición para los compuestos **A** y **B** e indique el rango de fusión para la mezcla del ítem a. 80% **A** = 50-100 $^\circ\text{C}$; 60% **A** = 50-75 $^\circ\text{C}$; 50% **A** = 50 $^\circ\text{C}$; 30% **A** = 50-95 $^\circ\text{C}$; 10% **A** = 50-120 $^\circ\text{C}$.

Respuesta:

a.- i) El solvente **1** se descarta por tener una alta solubilidad en frío para **A** y se perderían más de 2.5 g de muestra. Además tiene muy alto punto de ebullición, lo que no permitiría secar adecuadamente los cristales.

El solvente **3** posee una muy pobre solubilidad de **A** en caliente, por lo que se requeriría un gran volumen de solvente para la disolución total de la muestra.

El solvente **2** es el más adecuado ya que tiene una buena solubilidad de **A** en caliente, una moderada solubilidad de **A** en frío y un adecuado comportamiento de la solubilidad de **B** (moderadamente soluble en frío).

ii) Volumen necesario para solubilizar la muestra: $(100/8.30) \times 9.5 = 114.5 \text{ mL}$

B: totalmente soluble en caliente. Solubilidad en frío: $(0.3/100) \times 114.5 = 0.34 \text{ g}$, restan 0.16 g de **B** luego de la primera recristalización.

Pérdida de **A** por solubilización en frío: $(0.30/100) \times 114.5 = 0.34 \text{ g} \Rightarrow$ Masa obtenida = 9.16 g de **A** + 0.16 g de **B**.

Volumen necesario para la segunda recristalización: $(100/8.30) \times 9.16 = 110.4 \text{ mL}$

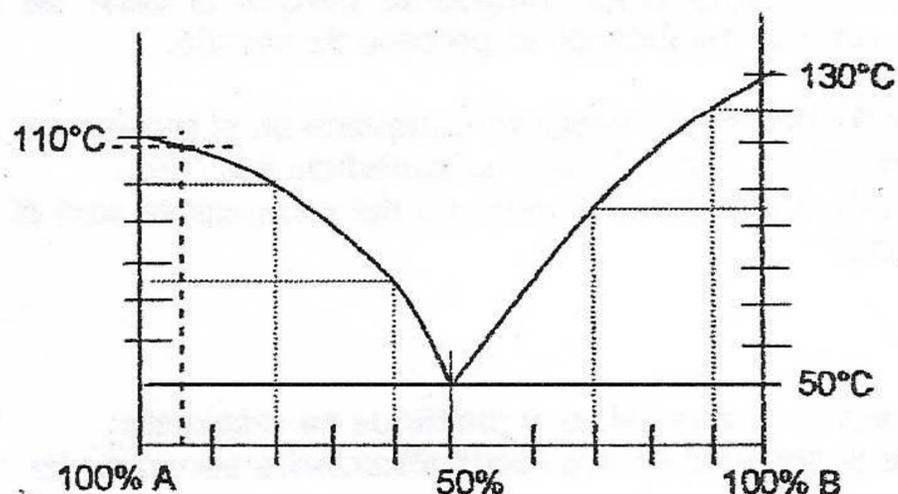
Pérdida de **A** por solubilización en frío: $(0.3/100) \times 110.4 = 0.33 \text{ g} \Rightarrow$ se obtienen 8.83 g de **A** puro.

B \Rightarrow máxima solubilidad en frío: $(0.3/100) \times 110.4 = 0.33 \text{ g} \Rightarrow$

TODA LA IMPUREZA PERMANECE EN SOLUCIÓN EN LA SEGUNDA RECRISTALIZACIÓN \Rightarrow SÓLO SE NECESITAN DOS RECRISTALIZACIONES

Rendimiento sobre la masa total inicial: $(8.83/10) \times 100 = 88.3 \%$.

b.-



Muestra con 95% **A** funde a 50-108 $^\circ\text{C}$
(aprox., el valor dependerá del gráfico que haya trazado cada alumno)

RESOLUCION

Problema 2 (20 puntos)

a.-Se cuenta con una mezcla de dos líquidos miscibles en todas las proporciones, **M**, de punto de ebullición 77°C y **O**, que ebulle a 95 °C. Una mezcla de 300 g con 60% de **O** se destila con una columna de fraccionamiento ideal, obteniéndose una fracción de 100 g a 95°C y 200 g de una fracción a 115 °C. En función de los datos anteriores responda:

i.-¿Cuál es la composición de las fracciones destiladas?

ii.-Dibuje un gráfico de masa vs. temperatura.

iii.-¿Qué puede decir de la composición de una mezcla de **M** y **O** que al destilarse produce primero una fracción a 77°C y luego otra a 115°C?

b.-Discuta por qué se secan las sustancias líquidas antes de su destilación y por qué debe separarse el desecante por filtración antes de destilar el líquido.

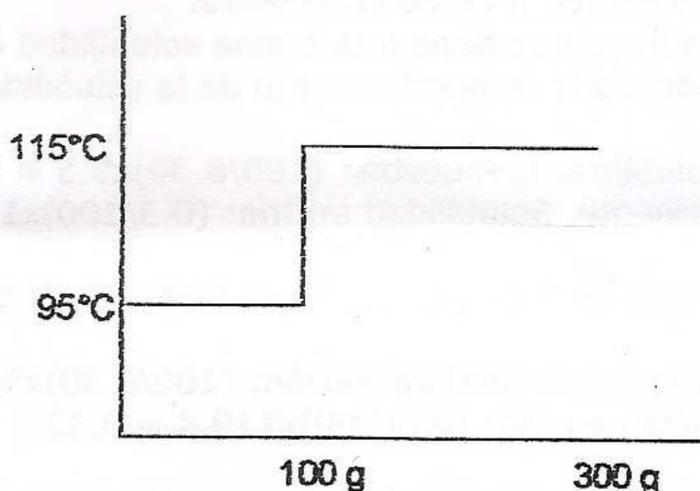
c.-Elija la opción correcta o complete donde corresponda:

"Al realizar una destilación de una solución binaria, el vapor se enriquece en el compuesto MÁS/MENOS volátil. Por lo tanto, si hago pasar este vapor a través de una superficie fría (tubo refrigerante), el vapor condensará y el líquido obtenido en el extremo del refrigerante será el del compuesto de MAYOR/MENOR punto de ebullición".

Respuesta:

a.- i: La composición inicial de la mezcla es de 120g de **M** y 180g de **O**. La composición de las fracciones desiladas es: 100g a 95°C = compuesto **O** puro; 200g a 115°C azeótropo de máxima, compuesto por los 120g de **M** y 80g de **O** (60% de **M**).

ii.-



iii: Puede decirse que en su composición tiene más de un 60% de **M** por lo cual, destila primero **M** en exceso y luego el azeótropo.

b.-Las sustancias líquidas deben secarse antes de destilarse para que el agua no interfiera el proceso de purificación contaminando el destilado, sobre todo cuando los líquidos son inmiscibles con el agua y codestilan. El desecante debe removerse porque el calor de la destilación haría que perdiese el agua que retuvo, invalidando el proceso de secado.

c.-"Al realizar una destilación de una solución binaria, el vapor se enriquece en el compuesto MÁS volátil. Por lo tanto, si hago pasar este vapor a través de una superficie fría (tubo refrigerante), el vapor condensará y el líquido obtenido en el extremo del refrigerante será el del compuesto de MENOR punto de ebullición".

Problema 3 (10 puntos)

Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas y justifique su respuesta:

a.-Una sustancia se puede considerar pura si después de dos recristalizaciones sucesivas se obtiene por CCD una única mancha.

b.-El n-butanol y el *ter*butanol pueden diferenciarse mediante ensayos químicos sencillos al igual que el n-butanol del 2-buten-1-ol.

c.-Una sustancia **Y** que en hexano tiene un $R_f = 0.2$ en placas de silicagel, en CH_2Cl_2 -MeOH tiene un $R_f = 0.9$.

RESOLUCION

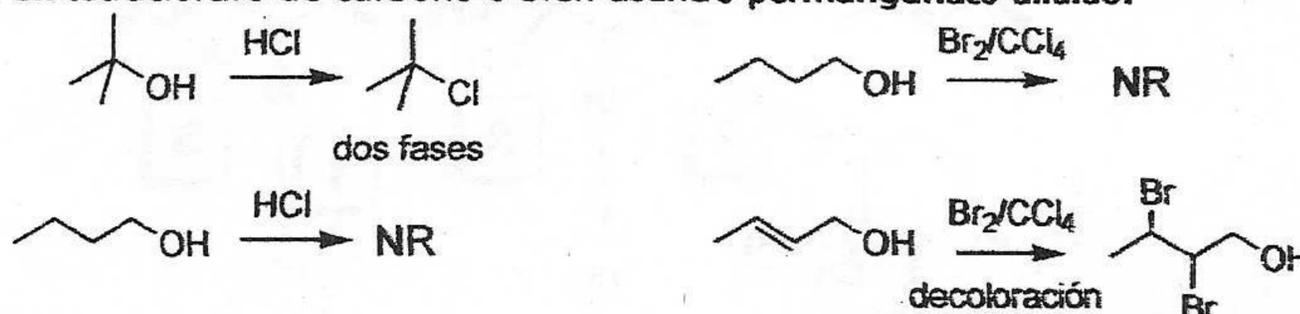
d.-Un compuesto X que recristaliza de agua y posee una apreciable presión de vapor puede separarse de una mezcla compleja por arrastre con vapor de agua.

e.-El método más conveniente para separar una mezcla 1:1 de naftilamina y naftaleno es usar una extracción.

Respuesta:

a.-Una sustancia que ha sido recristalizada y muestra una única mancha en diferentes solventes de desarrollo en ccd tiene altas posibilidades de ser una sustancia pura, pero debería corroborarse la constancia del punto de fusión.

b.-El n-butanol puede diferenciarse del terbutanol por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado: el alcohol terciario forma rápidamente dos fases por obtención del halogenuro de alquilo *via* una S_N1. Su diferenciación del 2-buten-1-ol se puede hacer aplicando la reacción de bromo en tetracloruro de carbono o bien usando permanganato diluido.



c.-Una sustancia debe forzosamente tener mayor R_f en CH₂Cl₂-MeOH que en hexano ya que este último es menos polar, por lo que la afirmación en ese sentido es verdadera, aunque el valor de R_f no sea exactamente 0.9.

d.-Si un compuesto recristaliza de agua, eso indica que el mismo es soluble en agua caliente, por lo tanto no cumple con la condición de insolubilidad para ser una sustancia arrastrable con vapor de agua.

e.-Cuando una mezcla tiene altas proporciones de ambos componentes, ya demás poseen características ácido-base diferentes, la extracción suele ser el método más apropiado para su separación, aunque dependiendo de la cantidad de muestra, no puede desecharse el uso de la cromatografía.

Problema 4 (25 puntos)

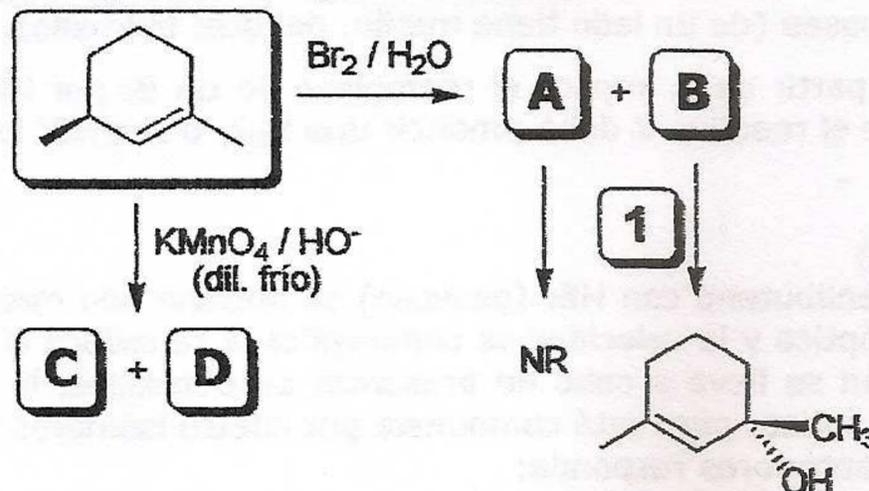
Para la reacción planteada en el siguiente esquema responda:

a.-Sabido que A y B son estereoisómeros, proponga estructuras para A, B, C y D que sean consistentes con los datos experimentales y deduzca la identidad del reactivo 1.

b.-Justifique la formación de dos isómeros (A y B) como consecuencia de la reacción con Br₂/H₂O.

c.-¿A qué atribuye el hecho de que B reaccione y A no?

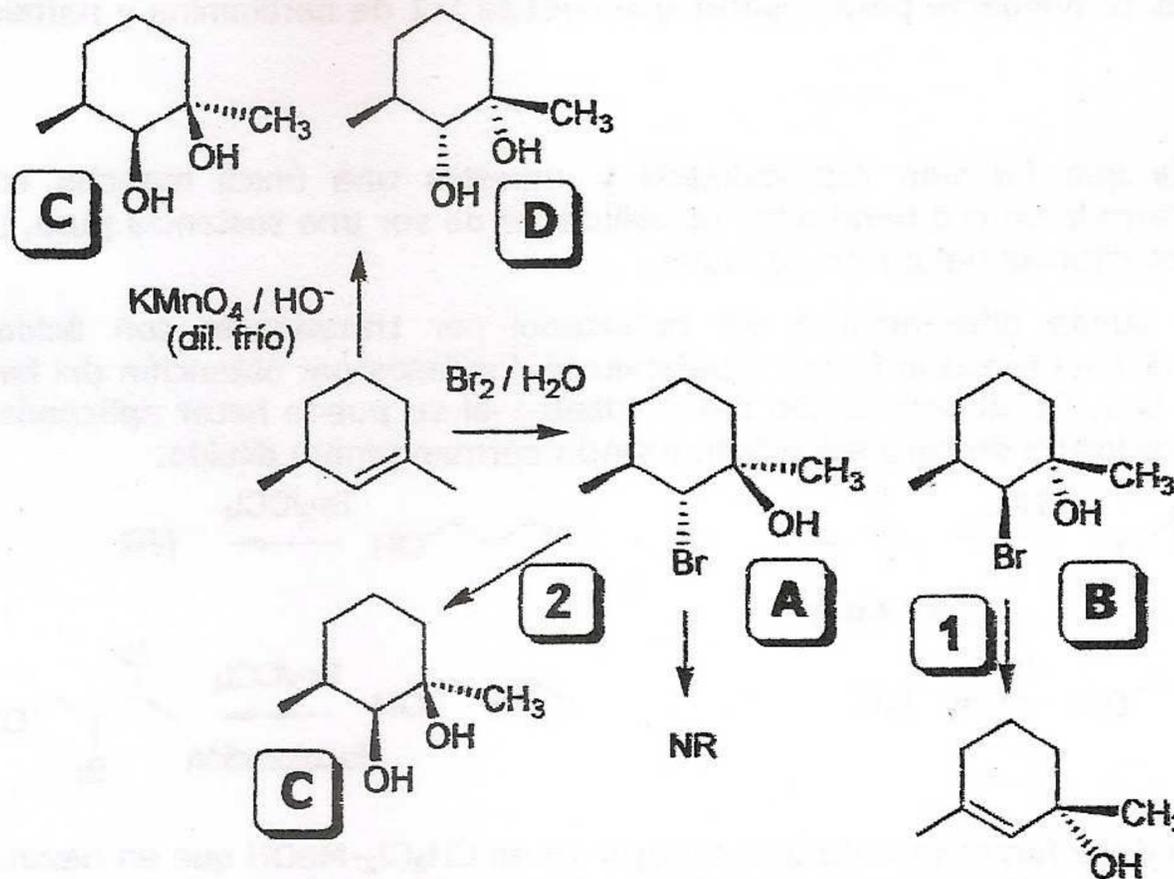
d.-Indique las condiciones necesarias para obtener exclusivamente el producto C a partir de A. En las mismas condiciones aplicadas a B, ¿obtendría D?



RESOLUCION

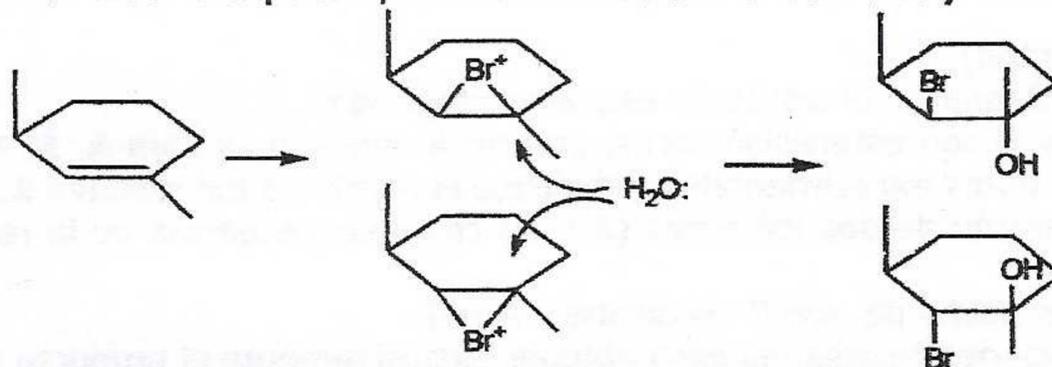
Respuesta:

a.-



Como en la reacción de B desaparece el bromo, la reacción es una deshidrohalogenación. Como A no reacciona y la E1 no tiene mayores restricciones, el proceso debe ser una E2. Identidad de 1 = terbutóxido de sodio en terbutanol caliente o alguna otra buena base con calor.

b.-Por reacción con Br₂/H₂O se obtiene la bromohidrina. La adición del bromo y el posterior ataque del agua como nucleófilo se producen en *anti*, por lo que ambos aparecen en caras diferentes del ciclo. Si bien el bromonio cíclico puede formarse por ambas caras del alqueno, la regioquímica es siempre la misma, adicionándose el nucleófilo en el carbono que soporta mejor la carga positiva. Por todo lo expuesto, se obtienen sólo dos isómeros y no más.



c.-A no reacciona porque el mecanismo de la eliminación bimolecular exige que exista un H en posición anti, y A no lo posee (de un lado tiene metilo, del otro hidroxilo).

d.-La obtención de C a partir de A implica el reemplazo de un Br por HO con inversión de la configuración, por lo que el reactivo 2 debe producir una S_N2, o sea HO⁻ en DMSO.

Problema 5 (25 puntos)

En la reacción del *E*-2-fenilbuteno con HBr (gaseoso) se obtiene una mezcla de dos productos que no posee actividad óptica y la velocidad se cuadruplica si se reduce el volumen de solvente a la mitad. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de peróxidos, la mezcla de productos tampoco tiene actividad óptica, pero está compuesta por cuatro isómeros.

En función de los datos anteriores responda:

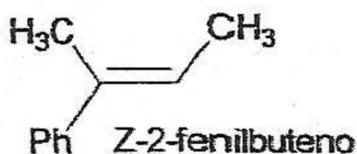
a.-Formule el mecanismo de la reacción del alqueno, indicando la identidad de los productos, estados de transición e intermediarios de reacción si los hubiese.

b.-¿A qué atribuye la falta de actividad óptica en la reacción anterior?

RESOLUCION

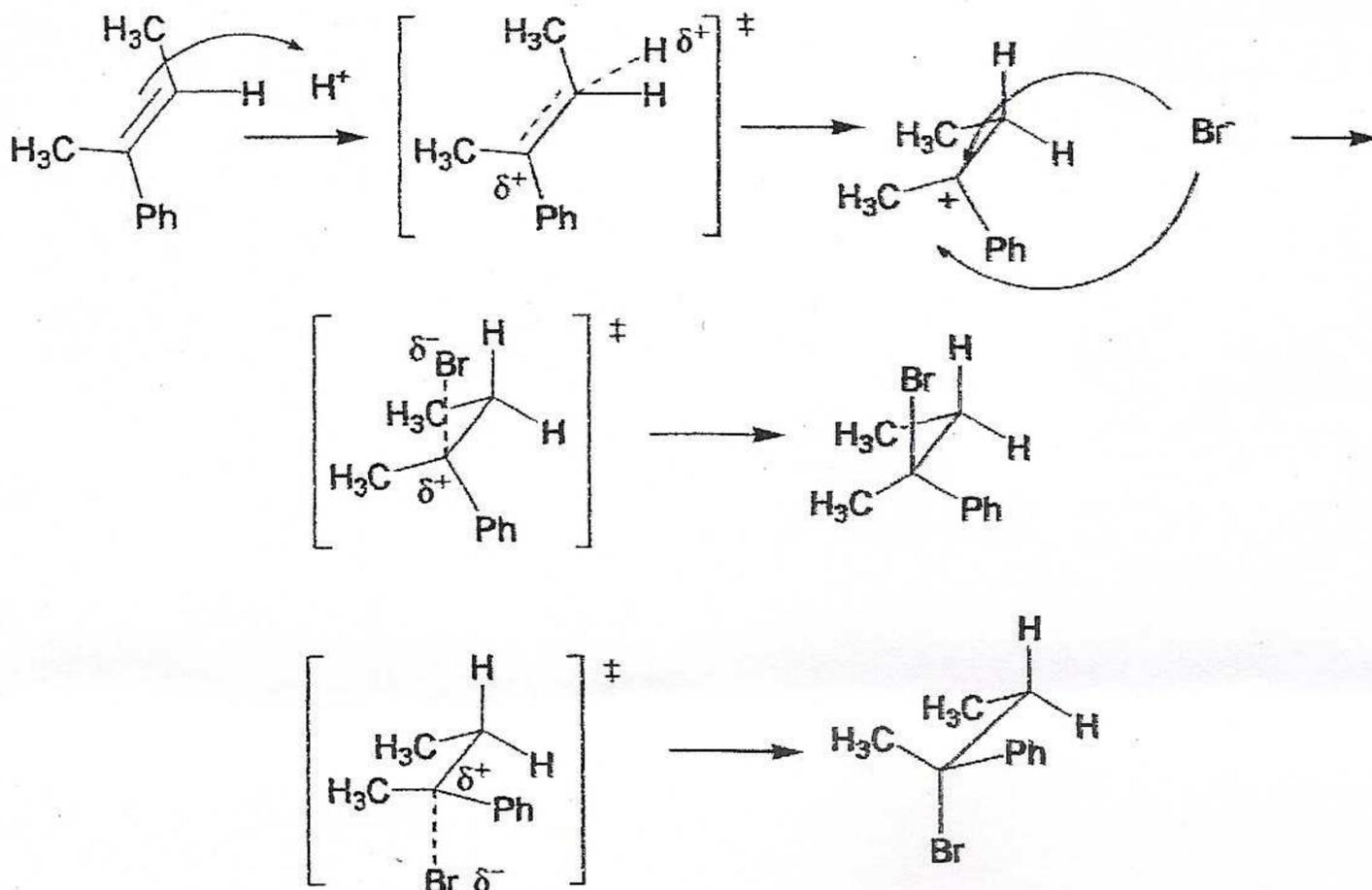
c.-Justifique la variación observada en la velocidad de reacción.

d.-¿A qué se debe que la reacción con peróxidos de cuatro productos en lugar de dos? Justifique claramente su respuesta.



Respuesta:

a.-



b.-En la reacción anterior, la adición genera un nuevo centro asimétrico. La falta de actividad óptica está dada por el mecanismo via catión intermediario por adición del protón al C menos sustituido (genera el carbocatión más estable). El ataque del Nu se puede producir por ambas caras y el nuevo centro asimétrico generado poseerá ambas configuraciones.

c.-En este caso particular, el paso determinante de la velocidad de reacción es la formación del carbocatión, y para ello es necesario tanto el alqueno como el protón, por lo tanto, la concentración de ambos entra en la ecuación de velocidad. Si el solvente se evapora a la mitad, la concentración de ambas especies se duplica => se cuadruplica la velocidad de la reacción.

$$v = k [C=C][H^+] \Rightarrow v' = k 2[C=C] 2[H^+] = 4k [C=C][H^+] \Rightarrow \boxed{v' = 4v}$$

d.-En la reacción con peróxidos el mecanismo de adición se altera: se adiciona Br• al doble enlace, dejando el radical más estable, pero cambiando la regioquímica de la adición con respecto al caso anterior. Ahora se generarán 2 centros asimétricos en lugar de uno. Como existe la posibilidad de ataque por ambas caras en los dos casos, se obtendrán cuatro productos.