

RESUELVA 1 EJERCICIO POR HOJA – NO ESCRIBIR EN LAPIZ – CALCULOS EN LA HOJA DE EXAMEN

Problema 1 (20 puntos)

Se cuenta con cuatro compuestos, **A**, **B**, **C** y **D**, los cuales tienen las siguientes fórmulas moleculares: C_7H_6O , $C_7H_6O_2$, C_8H_8O y C_7H_8O respectivamente. Se sabe que el RMN- 1H de todos ellos presenta una señal alrededor de las 7 ppm. Los compuestos **A-D** se sometieron a las siguientes pruebas:

Test/ Comp	A	B	C	D
Sol H_2O	i	i	i	i
Sol $NaHCO_3$ aq.	i	s (burbujeo)	i	i
Tollens	+	-	-	-
Iodoformo	-	-	+	-
2,4-DNP	+	-	+	-
$Cr_2O_7^{2-}/H^+$	+	-	-	-

a.-Proponga una estructura para cada uno de los compuestos **A-D** que sea consistente con los ensayos indicados, justificando brevemente su proceso deductivo.

b.-Formule cada una de las reacciones mencionadas incluyendo la solubilización en bicarbonato.

c.-Indique cuál es la composición del reactivo de Tollens y establezca cuál es la

función de cada uno de sus componentes. ¿Qué diferencia existe entre el reactivo de Tollens y el reactivo de Fehling? ¿qué información aporta cada uno de ellos?

Respuesta:

a.-Todos los compuestos tienen señales en el RMN en la zona de 7 ppm => todos tienen un anillo aromático.

-A partir de sus fórmulas moleculares se deduce que todos tienen 5 insaturaciones, excepto **D** que tiene 4 => **A**, **B** y **C** tienen una insaturación adicional además del aromático.

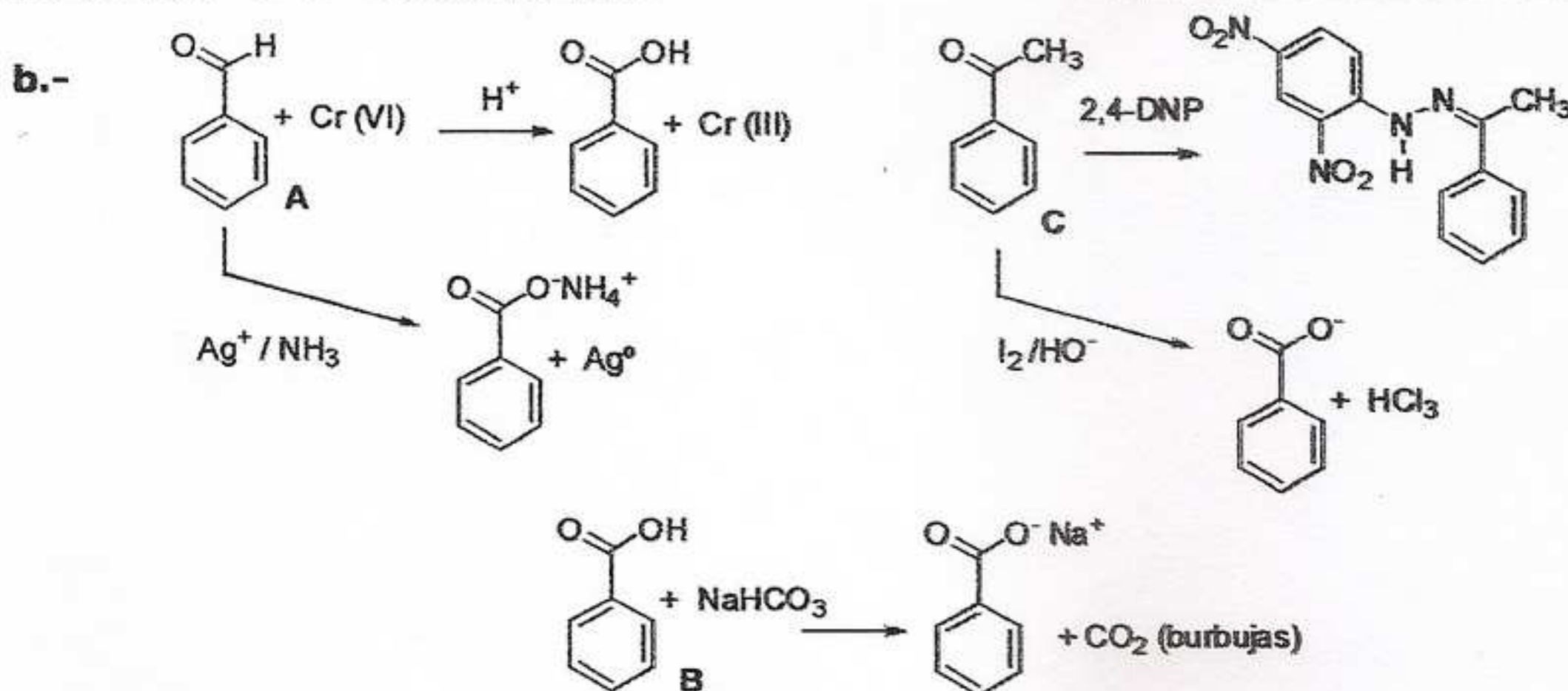
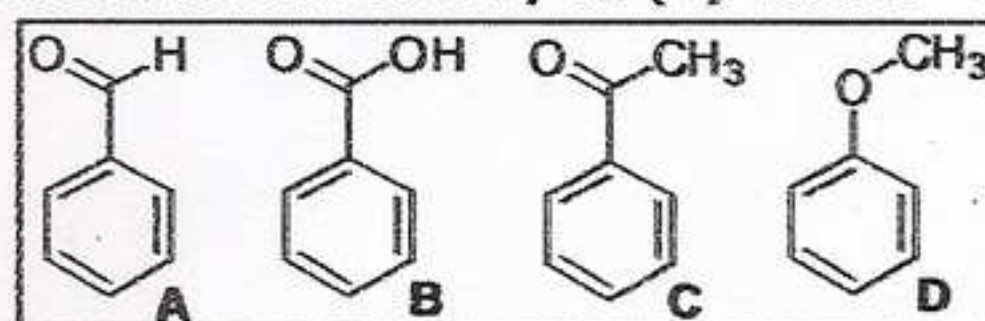
-Todas son insolubles en agua y **B** se solubiliza en bicarbonato => **B** es un ácido carboxílico (además, es el único que tiene 2 oxígenos).

-**A** y **C** tienen $C=O$ porque dan positivo 2,4-DNP. Además **A** se oxida con Jones y da (+) Tollens => **A** = Benzaldehído.

-**C** da (-) Tollens y (+) iodoformo => es metil cetona =>

C = Acetofenona.

-**D** da todo (-) y no tienen más insaturaciones => debe ser un éter => **D** = fenilmetil éter.



c.-Opción 1: $AgNO_3 + HO^-$; redisolución con NH_3 .

Opción 2: $[Ag(NH_3)_2]^+$

La plata es el agente oxidante, el medio básico es necesario para que se lleve a cabo la redox y el amoníaco se agrega para mantener la plata en solución en un medio básico por formación del complejo diaminplata.

El reactivo de Fehling es similar, ya que utiliza Cu^{2+} como agente oxidante en medio básico. Para mantener en solución el cobre se forma un complejo con tartrato de K y Na. La diferencia entre ambos es que el reactivo de Tollens da reacción positiva con aldehídos alifáticos y aromáticos, mientras que el de Fehling solo da positivo con aldehídos alifáticos.

Problema 2 (20 puntos)

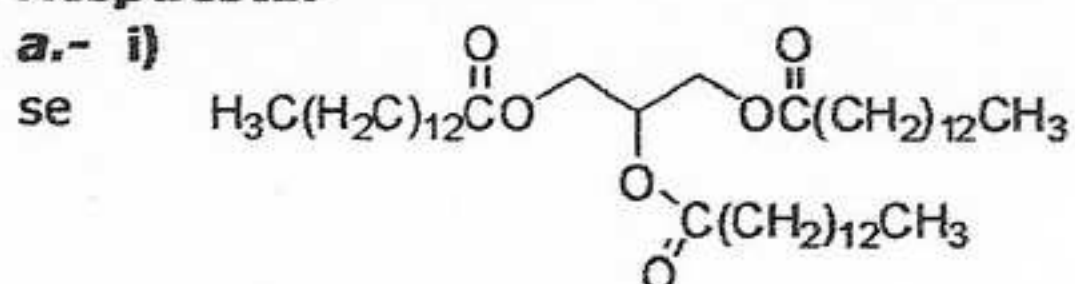
a.-La trimiristina es el triglicérido del ácido mirístico (C-14), presente en la nuez moscada. En un balón de 250 ml se colocan 600 mg de trimiristina y se agregan 50 ml de KOH 7% en etanol/agua y piedra porosa y se refluxa por 45 minutos. La solución se deja enfriar y se divide en dos partes iguales (porción 1 y 2). La porción 1 se vierte sobre 75 ml de agua y se acidifica con HCl (c) hasta $\text{pH} < 4$. Se observa la formación de un precipitado blanco (Sólido A), que se filtra y se lava con 5 ml de agua fría. Por otra parte, la porción 2 es diluida con 20 ml de agua, se agrega NaCl sólido, en pequeñas porciones con agitación y se enfría en un baño de hielo-agua hasta que aparezca otro sólido precipitado (Sólido B), el cual se filtra y se seca.

- Dibuje la estructura de la trimiristina.
- Nombre y formule la reacción que tiene lugar en el balón.
- Indique cuál es la identidad de los compuestos A y B.
- Justifique por qué es necesario agregar HCl para obtener A y por qué se agrega NaCl y se enfría para obtener B.
- Si se obtuvieron 0.240 g de A, indique cuál fue el rendimiento de la reacción.
- Enuncie dos ensayos que podría realizar en el laboratorio, para comprobar las propiedades de B. Justifique.

b.-¿Qué modificaciones debería hacerle a la técnica anterior para obtener biodiesel a partir de la trimiristina? Formule el producto de la reacción.

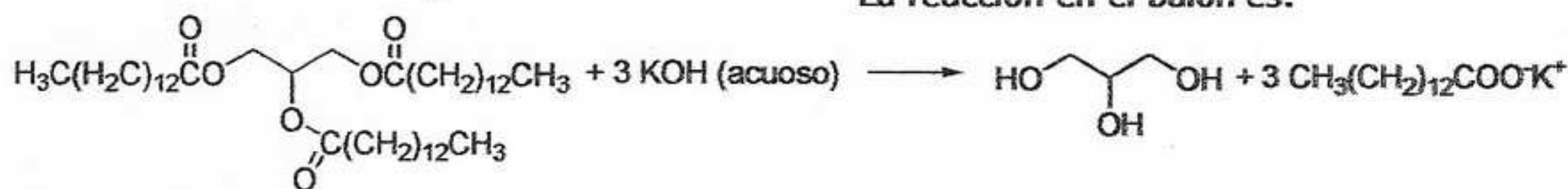
Respuesta:

a.- i)



ii) La reacción que tiene lugar en el balón denomina "saponificación", o hidrólisis básica de ésteres.

La reacción en el balón es:



iii) A = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ B = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-\text{K}^+$

iv) La obtención del compuesto A requiere del agregado de HCl para neutralizar el medio y que el miristato se transforme en mirístico. De esta manera se vuelve insoluble en agua y precipita del medio acuoso. Dado que B es un jabón (sal potásica del ácido mirístico), es compuesto soluble en agua, y por lo tanto su precipitación requiere de una reducción de dicha solubilidad, lo que se consigue tanto por el descenso de la temperatura como por el aumento de la concentración salina (efecto "salting-out").

v) M del miristato de glicerilo = 772, M del mirístico = 228.

$0.600\text{g} \Rightarrow 0.78 \text{ mmoles de grasa} \Rightarrow (0.78 \times 3) = 2.34 \text{ mmoles de mirístico.}$

Dado que se tomó sólo la mitad de la mezcla, el 100% de rendimiento correspondería a la obtención de 1.17 mmoles, es decir $(1.17 \times 10^{-3} \times 228) = 0.267\text{g}$ de ácido mirístico.

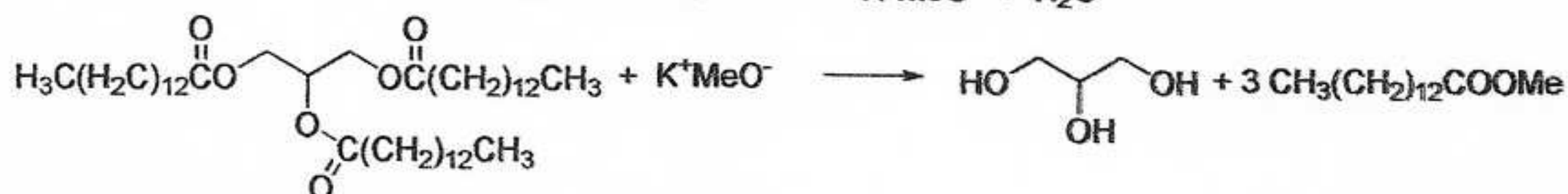
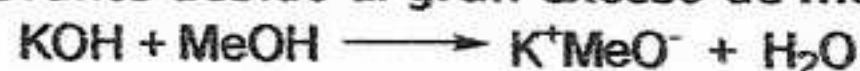
Rendimiento en A = $(0.240 \times 100) / 0.267 = 89.9 \%$.

vi) Capacidad Emulsificante: agregar una gota de aceite a un tubo con agua y a otro con una solución de B y verificar la prevención de la formación de una segunda fase.

Disminución de Tensión Superficial (agente tensioactivo): sumergir el extremo de un capilar en agua destilada y comparar con otro sumergido en una solución de B. La cantidad de líquido en el primer capilar es superior a la del segundo.

Formación de sales insolubles con cationes divalentes (corte de jabón) y pérdida de su capacidad emulsificante.

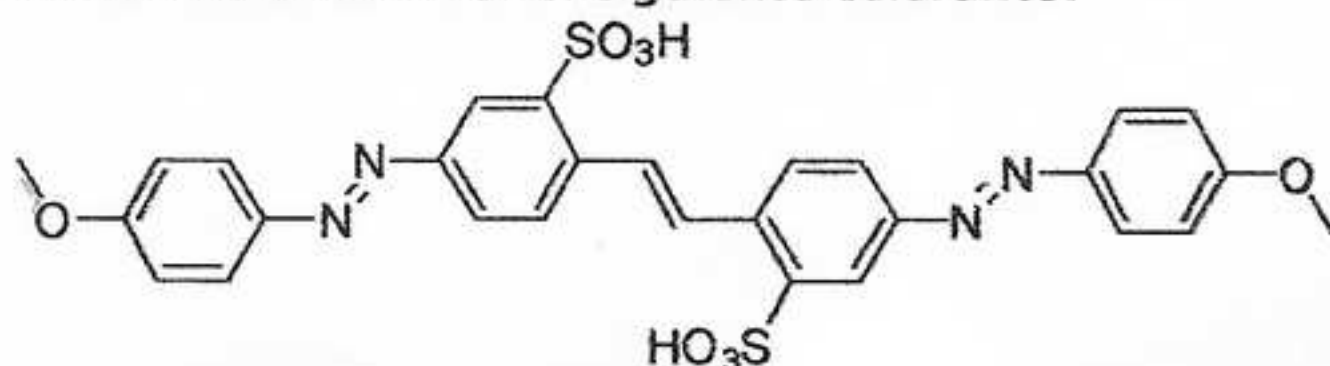
b.-Se debe excluir en lo posible toda traza de agua para evitar la formación del anión hidroxilo en lugar del metoxilo, que es el que lleva a cabo la transesterificación. El agua que se forma junto con el metóxido es irrelevante debido al gran exceso de metanol.



Problema 3 (10 puntos)

a.-Discuta que efectos espera obtener si en la síntesis de Nylon 66 por condensación interfacial, reemplaza el tolueno por metanol anhidro.

b.-Se desea obtener el siguiente colorante:



i.-Elija los reactivos necesarios para sintetizar este colorante, justificando su elección.

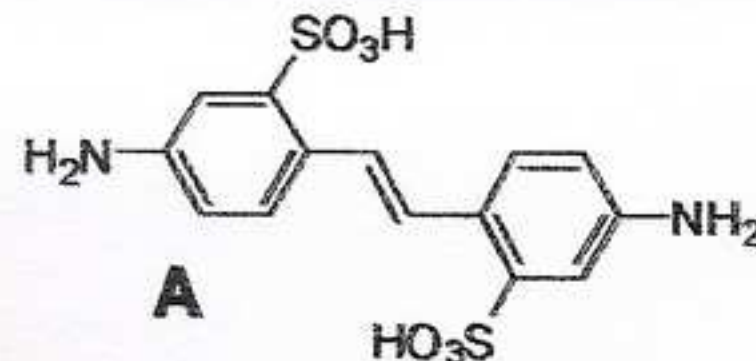
ii.-Discuta si es necesario, qué precauciones experimentales debe tomar para llevar a cabo esta síntesis.

Respuesta:

a.-Dado que el metanol es soluble en agua, no se tendría un sistema bifásico, pero además, el cloruro de ácido reaccionaría con el metanol dando el metil éster en lugar del polímero.

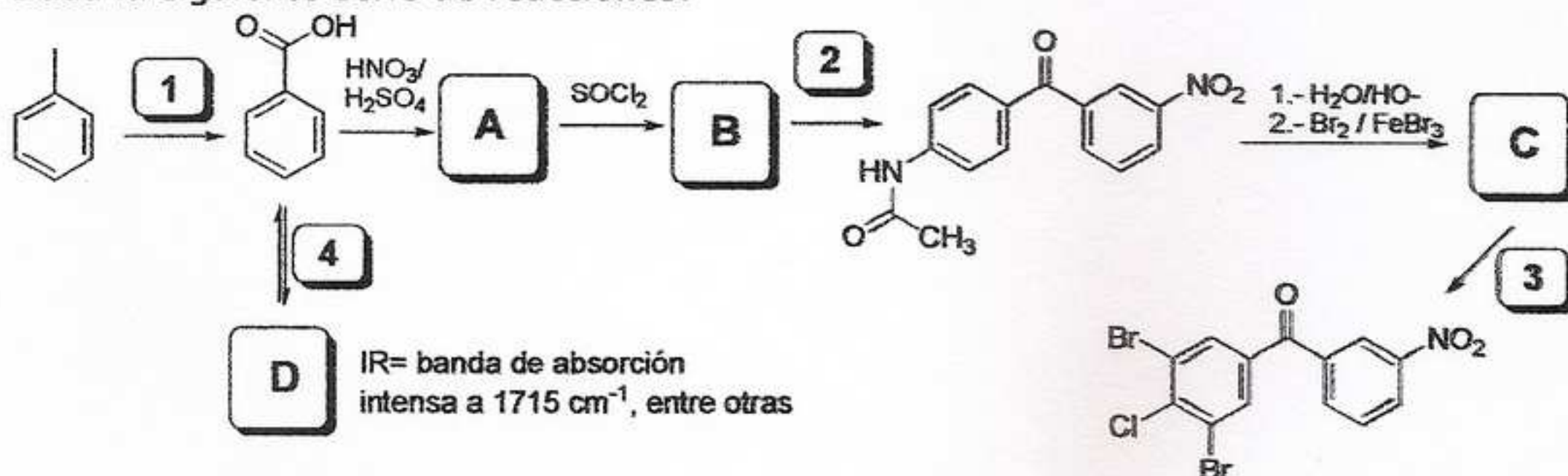
b.-i) Para la obtención de este colorante se debe sintetizar la sal de diazonio sobre la diamina **A** y copularla con el fenilmetil éter. La elección de la diamina está fundamentada en el hecho de que la misma debe estar desactivada para la S_EA , mientras que el reactivo para la copulación debe estar activado. Esta elección garantiza un buen rendimiento en la obtención del colorante y un grado de pureza, ya que si la sal de diazonio se realizara sobre una amina activada para la S_EA podría copular con sí misma, dando más de un colorante.

ii) Para llevar a cabo esta síntesis es necesario trabajar a bajas temperaturas mientras se está formando la sal de diazonio, ya que un aumento de la temperatura provocaría un ataque por parte del agua con la consiguiente destrucción de la sal de diazonio.



Problema 4 (25 puntos)

Dada la siguiente serie de reacciones:

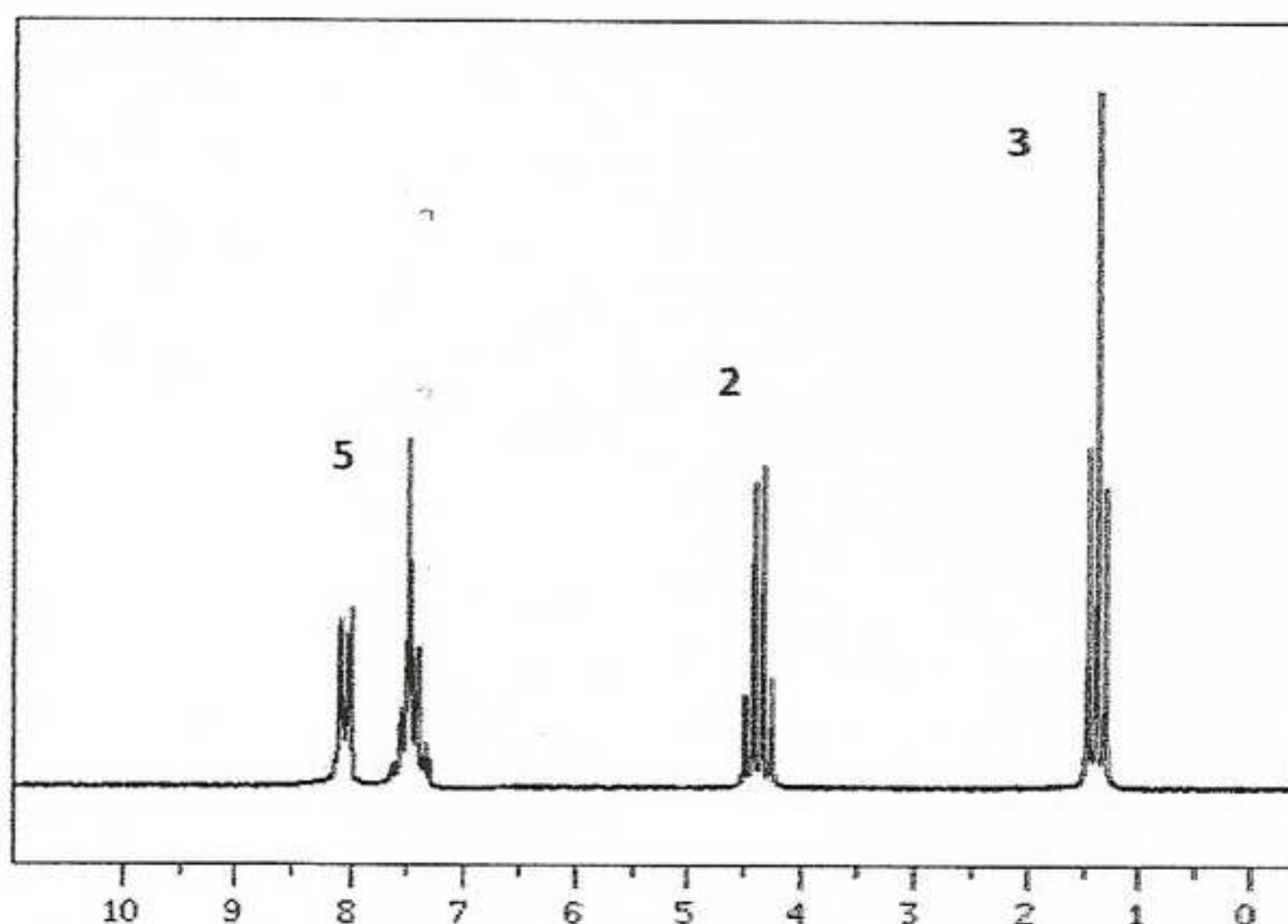


i.- Deduzca la identidad de los reactivos **1**, **2** y **3** y de los productos **A**, **B** y **C**.

ii.- Justifique la formación de **A** formulando el mecanismo de la reacción.

iii.- Justifique la elección de los reactivos **2** en función de la estrategia sintética.

iv.- A partir de los datos espectroscópicos de **D**, deduzca su identidad y naturaleza de los reactivos empleados (**4**), indicando claramente su razonamiento deductivo. ¿Qué significa la doble flecha en esta reacción?

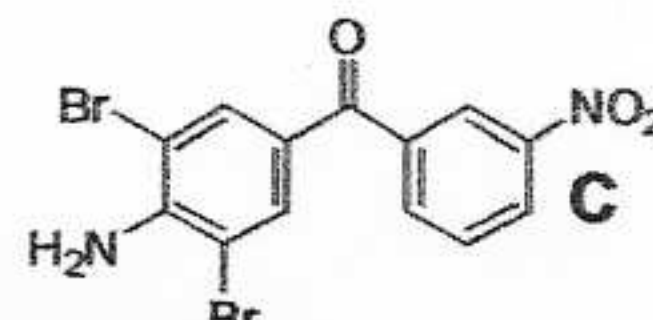
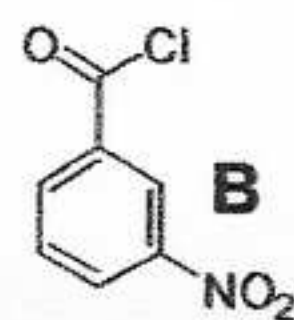
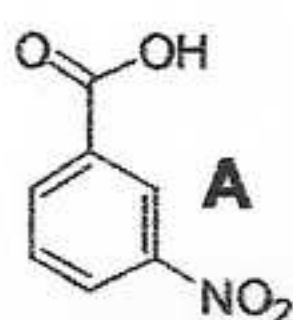


Respuesta:

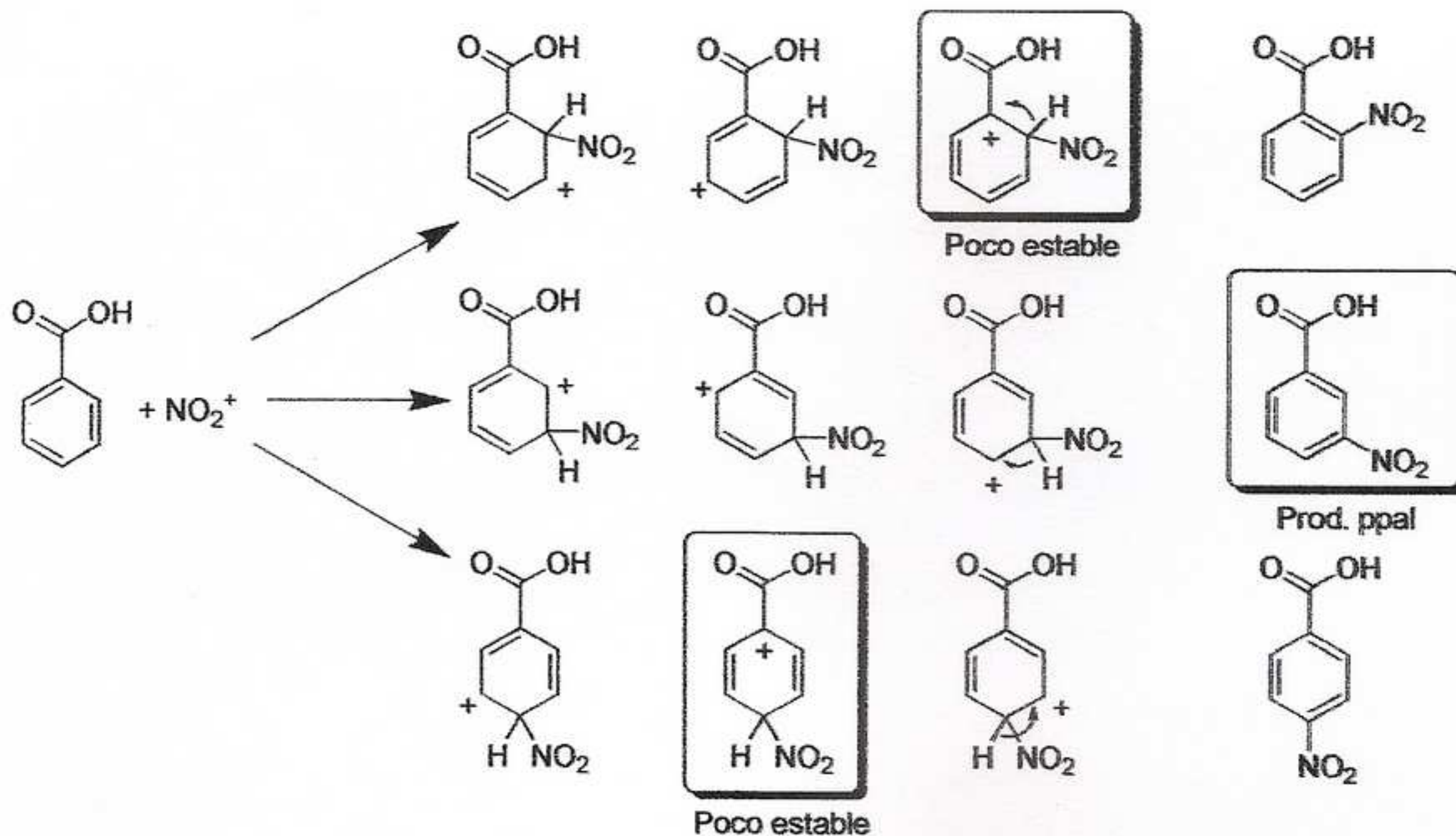
i. Reactivo 1: a) $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-/\text{calor}$; b) H^+

Reactivo 2: AlCl_3 + acetanilida

Reactivo 3: a) $\text{NaNO}_2 / \text{H}^+$; b) CuCl



ii.-



iii.-En el paso 2, se utilizó la acetanilida en lugar de la anilina porque:

a.-En presencia de un cloruro de acilo, la formación de la amida sería una reacción competitiva muy importante.

b.-La presencia del grupo acetato protege las posiciones *orto*, y por lo tanto favorece la acilación en posición *para*.

c.-la acetilación disminuye la activación del anillo para la $\text{S}_{\text{E}}\text{A}$, si bien no es habitual que se produzca más de una acilación.

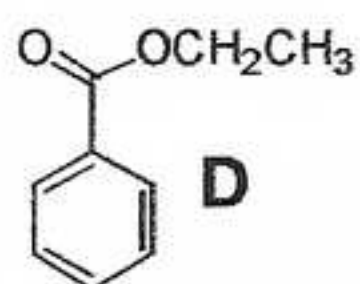
iv.-D es un derivado del ácido benzoico que conserva su grupo carbonilo ($\text{IR} = 1715 \text{ cm}^{-1}$) y es monosustituído porque la señal de H aromáticos (7.2-8.3 aprox) integra para 5 protones => los cambios se han realizado en el carbono carbonílico.

Cuarteto, δ 4.4(aprox.), integra para 2H => $-\text{CH}_2-$ vecino a 3H.

Triplete, δ 1.4 (aprox.), integra para 3H => CH_3- vecino a 2H.

=> Grupo etilo. Como el metileno está desprotegido (desplazado a δ altos) debe estar unido a átomo electronegativo o aromático.

=> Por Tabla 2, $-\text{CH}_2-$ vecino a Ph = 2.59-2.63 ppm; $-\text{CH}_2-$ vecino a $-\text{O}-\text{COPh}$ = 4.25-4.37 ppm=>



D

4 = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}^+$

La doble flecha implica que la reacción de esterificación en medio ácido en realidad es un equilibrio

Problema 5 (25 puntos)

Se desea conocer la identidad de un emulsificante natural A, extraído de la corteza de un árbol africano, por lo que, una vez aislado se sometió a los siguientes ensayos:

a.-Por hidrólisis de A en medio ácido se pudo obtener manosa (epímero de la glucosa en C-2) y glucosa (en una relación 2:1), ácido palmítico (C-16) y glicerol.

b.-El tratamiento de A con reactivo de Tollens dio una reacción negativa.

c.-La acción de una α -glucosidasa sobre A produce un trisacárido B y un diglicérido ópticamente activo.

d.-El trisacárido B, tratado con NaBH_4 seguido de hidrólisis, da manosa, glucosa y manitol.

e.-El tratamiento de B con IMe/HO^- y posterior hidrólisis, produce 2,4,6-tri-O-metil-D-glucosa, 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-manosa y 2,4,6-tri-O-metil-D-manosa.

En función de los datos anteriores responda:

i.-¿Qué información obtiene de cada uno de los ensayos anteriores?

ii.-¿Qué indica que el diglicérido sea ópticamente activo? Proponga una estructura para el diglicérido.

iii.-Formule una estructura para B que sea consistente con todos los datos experimentales, utilizando fórmulas de Haworth.

iv.-Formule la estructura del emulsificante A.

Respuesta:

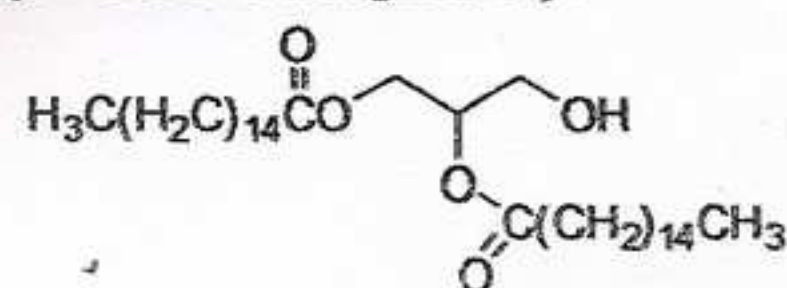
i.- a) A es un glicolípido, pues está constituido por azúcares (dos manosas y una glucosa), glicerol y un ácido graso.

b) A es no reductor, por lo que el oxhidrilo anomérico está bloqueado, probablemente con el lípido.

c) Existe una unión α entre el oxhidrilo anomérico del hidrato de carbono del extremo reductor y el diglicérido. El resto de las uniones entre azúcares debe ser β . Dado que el único ácido graso obtenido es el palmítico y el diglicérido es ópticamente activo, las posiciones 1 y 2 de la glicerina están ocupadas por el palmítico, mientras que la tercera es la que se une al azúcar.

d) El extremo reductor de B está constituido por manosa.

e) Todos los azúcares son piranosas porque todos tienen metilado el OH de C-4. 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-manosa indica que el extremo no reductor está constituido por manosa. 2,4,6-tri-O-metil-D-glucosa, y 2,4,6-tri-O-metil-D-manosa indican que todas las uniones son 1 $\rightarrow$ 3 y el orden definitivo es: $\text{man}\beta(1\rightarrow3)\text{glup}\beta(1\rightarrow3)\text{man}\alpha(1\rightarrow3)$ del diacilglicerol).



Apellido.....

Padrón.....

Turno.....

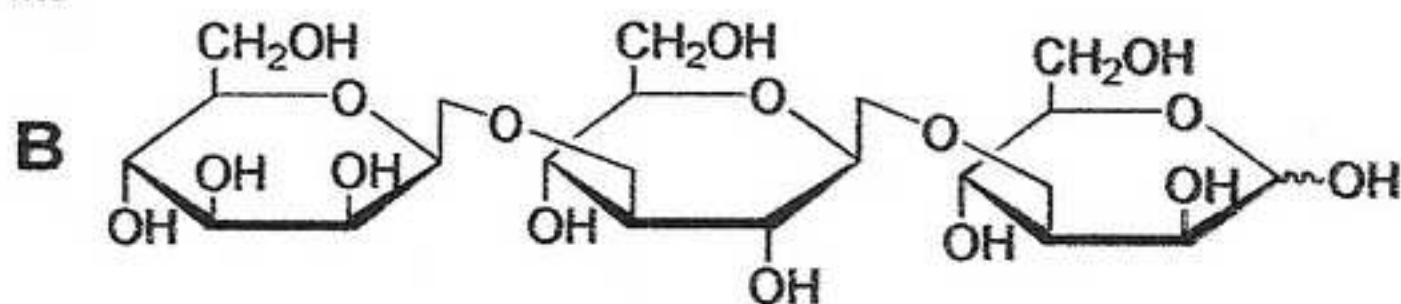
Química Orgánica 63.14

Examen Parcial (2da. Parte)

28-06-13

ii.- Si el diglicérido es ópticamente activo => o tiene distintos ácidos grasos o bien está sustituido en las posiciones 1 y 2. Como sólo se aisló palmítico, la segunda opción es la correcta.

iii.-



iv.-

