

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA**

**GUÍA DE EJERCICIOS
QUÍMICA ORGÁNICA II
PRIMAVERA-2007**

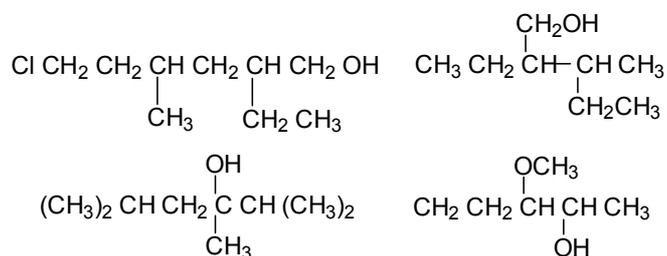
Profesores:

Dr. Ramiro Araya Maturana

Dr. Hernán Pessoa Mahana

Dr. Eduardo Soto Bustamante

1. Nombre cada uno de los siguientes compuestos de acuerdo a las reglas IUPAC, incluya la estereoquímica cuando se requiera:



2. Para cada caso de acuerdo a los datos experimentales, de una explicación basada en la estructura y propiedades físicas.

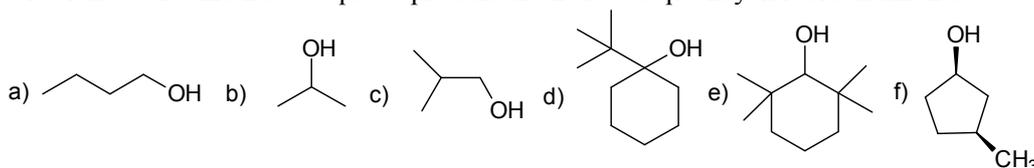
a) Compuesto	Butanol	2-butanol	ter-butanol	Solubilidad en H ₂ O
H ₂ O	7,9g/100 ml	12,5g/100 ml	Sol ∞	
b) Compuesto	Etanol	ter-butanol	2-trifluoroetanol	
pKa	5,9	18	12,4	
c) Compuesto	-butanol	2-cloro-butano	2-bromobutano	
Solubilidad en H ₂ O	12,5g/100 ml	muy poco soluble	Insoluble	

3. Dibuje estructuras para los siguientes compuestos. Cuando sea necesario muestre la estereoquímica usando la convención apropiada:

- a) 2-nitroetanol b) (3S,4R)-4-metil-3-hexanol c) 1,3-dicloro-2-propanol
 d) 4-metil-2-pentanol e) (R)-3-metil-5-hexen-3-ol f) 5,5-dimetil-3-heptanol
 g) etilenglicol h) 2-ciclohexenol i) 2R-metil-2-butanol

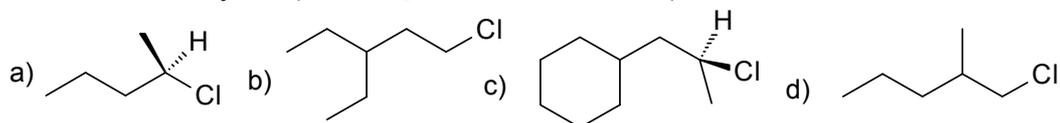
4. Para los siguientes alcoholes indique las estructuras de:

- a. el ion oxonio que se forma por protonación con un ácido fuerte.
 b. el ión carbonio que se forma por pérdida de agua.
 c. todos los iones carbonio nuevos que se produzcan en el caso que hayan reordenamientos.

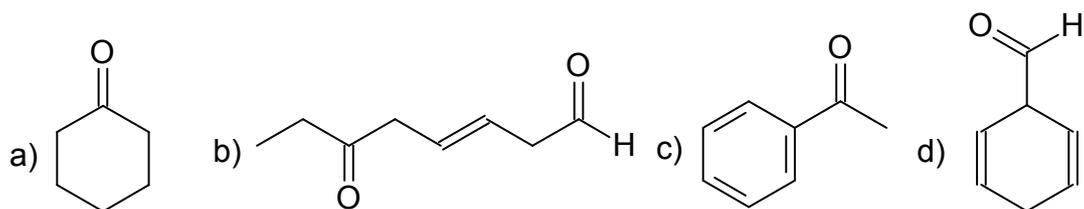


5. Indique los productos que se obtienen de la síntesis de los siguientes halogenuros por tratamiento con:

I.- OH y II.- a) CH₃CO₂⁻ K⁺, DMF a 100°C; b) medio básico acuoso.



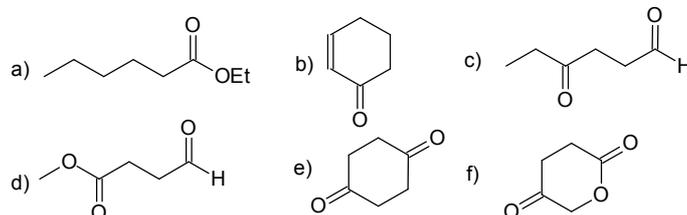
6. Someta los compuestos indicados a reacciones de hidrogenación catalíticas con H₂ en presencia de un catalizador metálico.



7. Indique los productos que se obtienen al reaccionar los siguientes compuesto con:

I.- NaBH_4 en Etanol

II.- LiAlH_4 en THF seguido por hidrólisis.



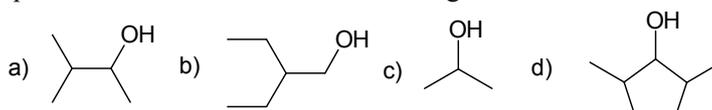
8. Escriba ecuaciones para las reacciones del 2-hexanol con los siguientes reactivos en las condiciones especificadas:

a) HBr , Δ b) PBr_3 c) SOCl_2 , piridina d) SOCl_2 , reflujo e) CrO_3 , H_2SO_4 en Acetona; f) H_2SO_4 , Δ

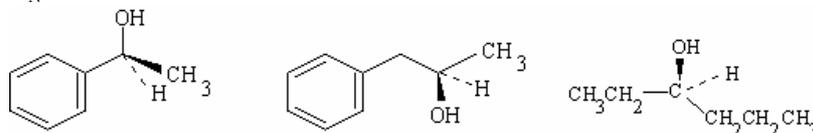
9. Escriba ecuaciones que permitan preparar los siguientes alcoholes desde un alqueno o cetona.

a) 2-butanol b) 2,4-dimetilciclopentanol

10. Indique el producto que se forma al hacer reacciones los siguientes alcoholes con HBr :



11. Que halogenuro de alquilo se requiere para preparar cada uno de los siguientes alcoholes mediante una reacción de tipo $\text{S}_{\text{N}}2$?



12. Para cada uno de los siguientes alquenos

I.- $(\text{AcO})_2\text{Hg} / \text{NaBH}_4$, NaOH

II.- $(\text{BH}_3)_2 / \text{H}_2\text{O}_2$, NaOH

III.- 9-BBN / H_2O_2 , NaOH

IV.- H_2SO_4 / Calor

indique los productos que esperarí obtener bajo las siguientes condiciones:

a) 3-fenil-1-buteno b) 3-metil-2-penteno c) 1- metil-ciclopenteno d) 3-hepteno

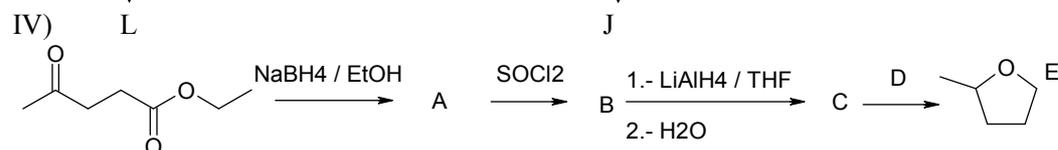
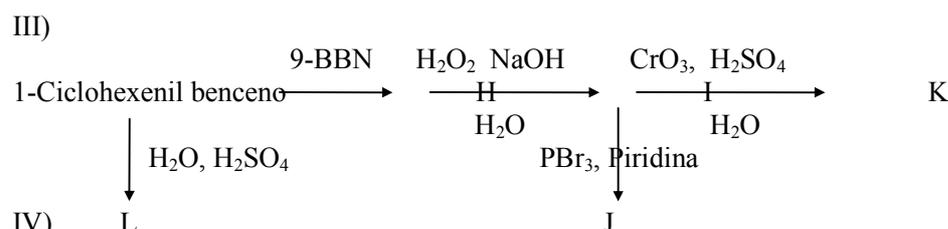
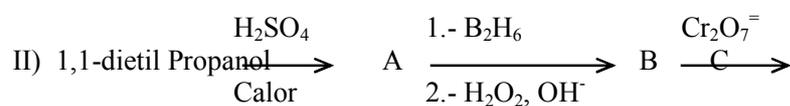
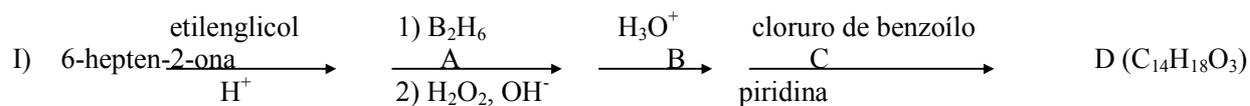
13. Haga esquemas de reacción para realizar las siguientes transformaciones:

a) 3-etoxicarbonilciclopentanona \longrightarrow 3-hidroximetilciclopentanona
 b) 3,3-dimetil-2-butanol \longrightarrow 2,3 dimetil-2-buteno.

14. Indique los reactivos necesarios para la transformación de los alcoholes indicados en los correspondientes halogenuros (con mecanismos).

a) R(-) 2-pentanol a S(+)-2-cloropentano
 b) (R)-2-butanol a (R)-2-clorobutano
 c) Hexanol a clorohexano
 d) 2-metilbutanol a 2-metilclorobutano
 e) 1-metilciclohexanol a 1-metilclorociclohexano

15. Complete los siguientes esquemas de reacción:



V) Considerando el método descrito en IV), diseñe una vía sintética que le permita obtener el análogo de 6 miembros del compuesto E. Comente la etapa para la obtención de C a partir de B.

16. Escriba las fórmulas para los productos de eliminación esperados en cada una de las reacciones entre los siguientes alcoholes y ácido sulfúrico catalizados con temperatura. Si existe más de un producto principal intente indicar cual se forma con más alto rendimiento.

- a) 2-metil-2-pentanol
 b) (R)-2-pentanol
 c) 1-ciclohexil-ciclohexanol
 d) 1,1-difenilpropanol

17. Un estudiante de la asignatura decide por su propia cuenta realizar la síntesis en el laboratorio de 2-Bromo-2-Deuterio-butano a partir de 2-Deuterio-2-butanol, calentando el alcohol en presencia de ácido sulfúrico concentrado y ácido bromhídrico. El producto así obtenido poseía el correspondiente punto de ebullición, sin embargo espectroscópicamente se detectaron dos isómeros. Indique la estructura de ambos isómeros y explique mediante un mecanismo como se obtuvieron.

18. Diga el producto principal que se forma para cada una de las siguientes reacciones:

- a) Propanol en presencia de ácido sulfúrico a 130°C
 b) Propanol en presencia de dicromato de potasio y ácido sulfúrico a 50°C
 c) 4,4-dimetilciclohexanol en presencia de óxido de cromo y ácido acético
 d) Propanol en presencia de ácido bromhídrico, ácido sulfúrico y calentamiento
 e) 2,2-dietilbutanol en presencia de ácido bromhídrico, ácido sulfúrico y calentamiento

19. Aunque iso-butanol con HBr y H₂SO₄ produce bromuro de iso-butilo sin reordenamiento, 3-metil-2-butanol produce 2-bromo-2-metilbutano por calentamiento con HBr concentrado. Explique ocupando los mecanismos de reacción correspondientes esta diferencia.

COMPUESTOS HIDROXILADOS, ÉTERES Y FENOLES: Parte II

20. Escriba las siguientes estructuras:

- | | | |
|------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| a) <i>o</i> -metoxifenol | b) bencilfeniléter | c) <i>p</i> -isobutilfenol |
| d) 1,2-dimetoxibenceno | e) 2-nitrofenol | f) isopropiléter |
| g) 2,4-dihidroxibenzaldehído | h) 3-acetilfenol | i) <i>p</i> -dimetilaminofenol |

21. De los productos de reacción para las siguientes transformaciones en presencia de acetato de mercurio con posterior reducción con borohidruro de sodio:

- a) 1-metilciclopenteno y butanol b) 1-buteno y pentanol c) 1-metil-2-fenilciclohexeno y metanol

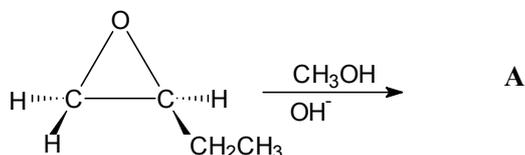
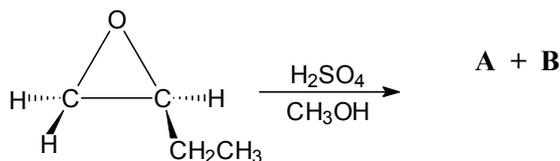
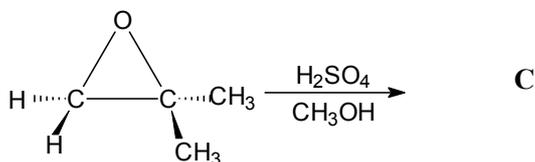
22. Indique los productos que se formaría al tratar los siguientes alcoholes en medio ácido:

- a) etanol y propanol b) butanol y ciclopentanol pentanol y 2,4-dimetilhexanol

23. Indique los productos que se obtienen de las siguientes reacciones:

- a. *p*-metilfenol en medio básico y adición de bromuro de propilo
- b. adición a *m*-bromofenol en medio básico de bromuro de 2,2-dimetilpropanoilo
- c. 2,3-dimetoxifenol en medio básico y adición de bromuro de heptilo
- d. adición a *p*-metilfenol en medio básico de cloruro de acetilo
- e. *m*-bromofenol en medio básico y adición de bromuro de butilo
- f. adición a 2,3-dimetoxifenol en medio básico de cloruro de heptanoilo

24. Realice las siguientes transformaciones.



25. Indique la posición del deuterio en la reducción de: oxaciciclopropano con LiAlD_4 .

26. Al someter el compuesto (2R, 3R)-*trans*-2,3-dimetiloxaciclopropano a un medio ácido acuoso, se obtiene un compuesto ópticamente inactivo. Explique este resultado.

27. Indique el producto que se obtiene a partir del tratamiento en medio básico de:

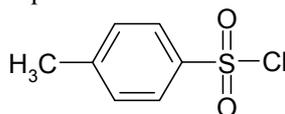
- 1R,2R-2-bromociclopentanol
1S,2R-2-bromociclopentanol.

28. Indique los posibles productos que se obtienen al hacer reaccionar los siguientes alcoholes, en presencia de ácido sulfúrico, con ácido bromhídrico:

a) 2-metilbutanol

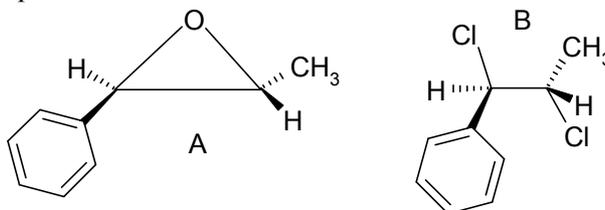
b) 3-metil-2-butanol

29. El cloruro de tosilo es un grupo protector de amplio uso en química orgánica. Reacciona con alcoholes para formar el correspondiente éster inorgánico. Como el anión sulfonato es una base conjugada débil, es fácilmente desplazado en reacciones de tipo SN2 por un nucleófilo. Con esta información indique el producto que se obtiene al hacer reaccionar (R)-1-deuterio-butanol con a) SOCl₂ a reflujo y b) cloruro de tosilo seguido de NaI, indicando la configuración final de los productos que se obtienen.



Cloruro de Tosilo

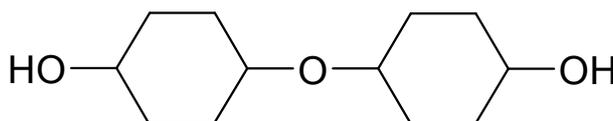
30. A partir del epóxido A, indique con mecanismos la obtención del compuesto dihalogenado B respetando la estereoquímica de los compuestos involucrados.



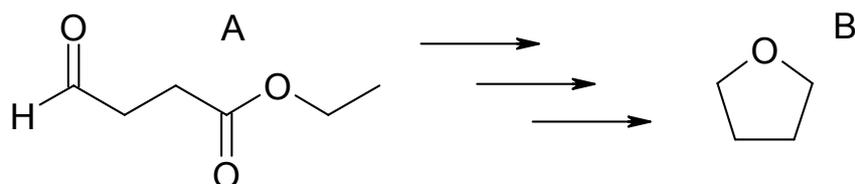
Explique que habría ocurrido al tratar el compuesto A con ácido clorhídrico y posterior ataque de cloruro de tosilo bajo condiciones experimentales controladas.

31. A partir del 1-(S)-metil oxirano sintetice metil-(2-(S)-cloropropil)éter

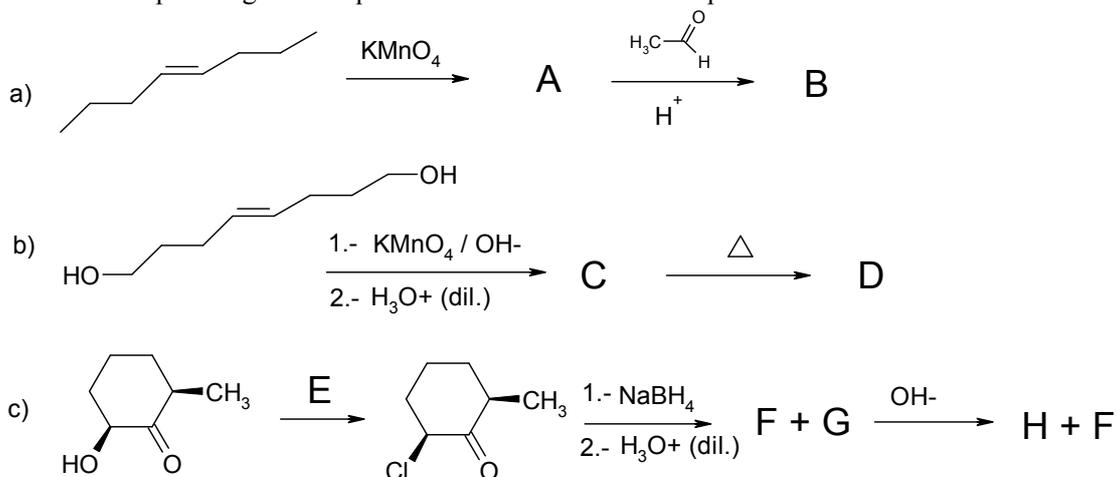
32. Utilizando como sustrato de partida la *p*-bromo ciclohexanona mas los reactivos y pasos que estime convenientes, postule una secuencia lógica de obtención del éter I.



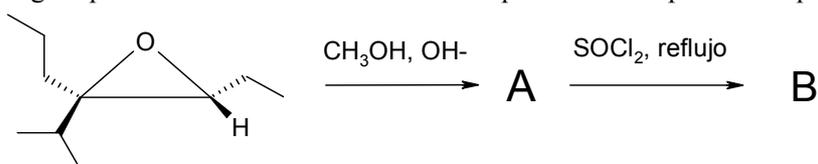
33. Ocupando solo la química de alcoholes, diseñe una vía sintética para la obtención de tetrahidrofurano (THF) a partir del reactivo A.



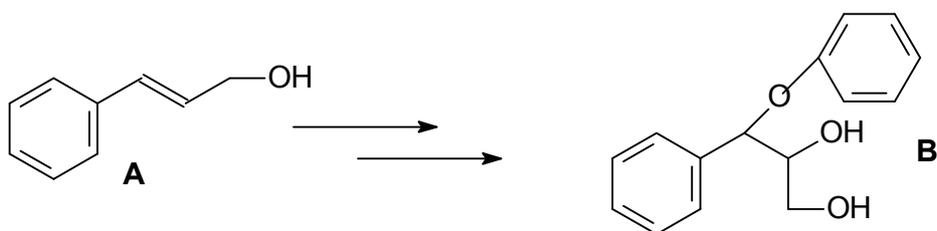
34. Indique los productos de reacción que se obtienen de las reacciones a) a c). Considere que en la etapa a) el tratamiento con permanganato requiere de un medio básico a temperatura ambiente.



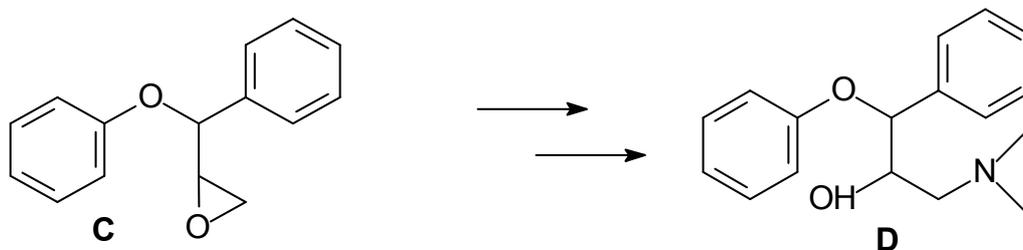
35. Indique con mecanismos el producto (A) que se forma por tratamiento en medio básico con metanol del epóxido inicial. Entregue la estructura del producto (B) que se forma por posterior halogenación con SOCl_2 a reflujo de (A). Tenga especial cuidado en indicar la estereoquímica de los productos que se forman.



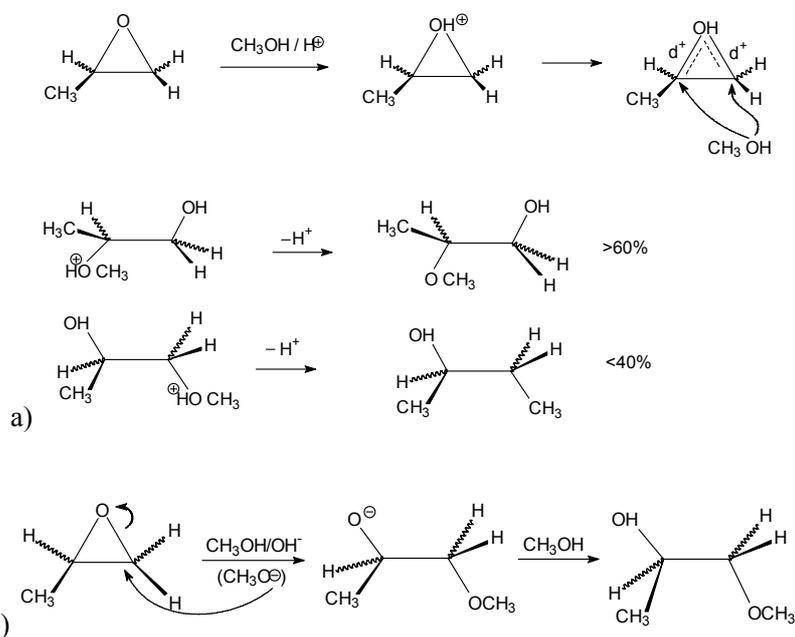
36. Indique una ruta sintética para obtener el diol B a partir del alcohol A.



b) Con el epóxido C sintetice la amina D usando mecanismos.



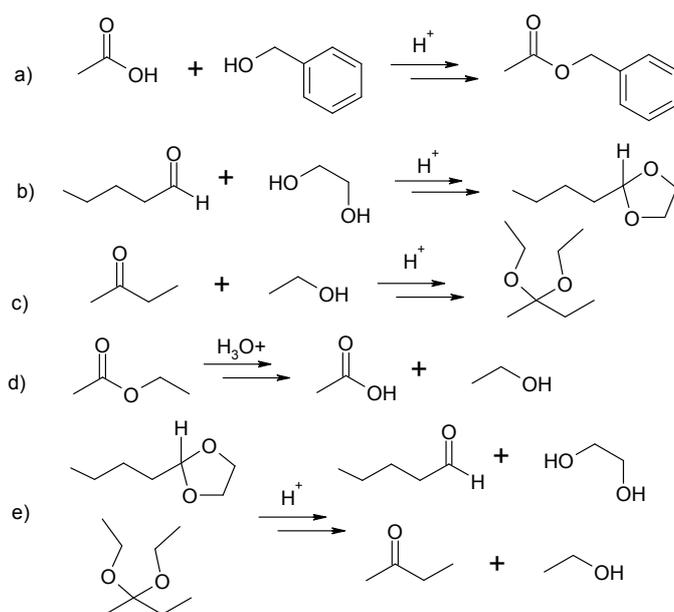
37. Mecanismos de apertura de anillo por tratamiento a) en medio ácido ó b) básico de un anillo epóxido.



Con estos mecanismos, realice transformaciones que consideren tratar el anillo epóxido con HCN, HCl, CH₃CH₂NH₂, fenol y alcohol bencílico.

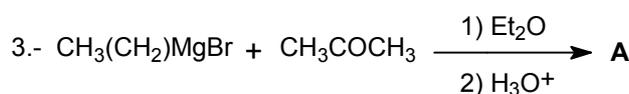
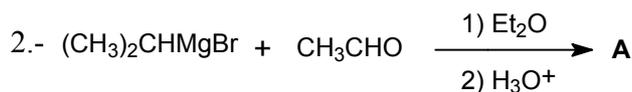
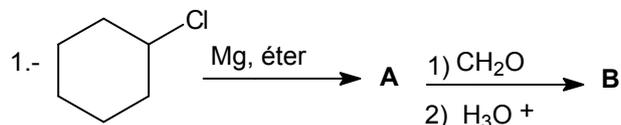
38. Realice con mecanismos:

- las transformaciones necesarias para la preparación del éster bencílico del ácido acético a partir de alcohol bencílico y ácido acético.
- Protección con etilénglicol de pentanaldehído
- Protección con etanol en medio ácido de metiletilcetona
- Hidrólisis de acetato de etilo
- Desprotección del acetal y cetal descritos en los puntos b y c respectivamente.



COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

39. En los tres ejemplos siguientes, se ilustra la obtención de alcoholes primarios secundarios o terciarios dependiendo del compuesto carbonílico con que reacciona el reactivo de Grignard. Indique las estructuras de los compuestos **A** y **B**.

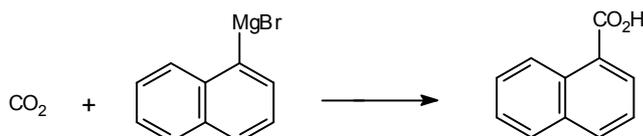


40. La reacción de reactivos de Grignard con ésteres, dependiendo del compuesto carbonílico utilizado, permite la obtención de alcoholes secundarios o terciarios con dos o tres grupos iguales (que provienen del reactivo organometálico). Indique la estructura del compuesto **A** y el mecanismo de obtención para cada caso

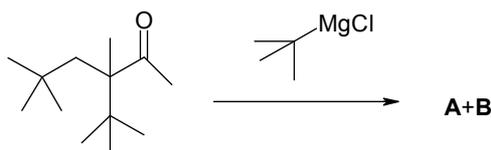


En ningún caso se ha especificado la estequiometría de la reacción. Las condiciones son las usuales.

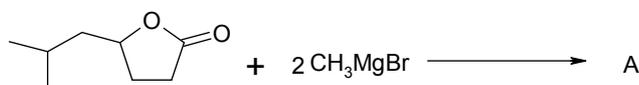
41. Con dióxido de carbono y un compuesto de Grignard se obtienen ácidos carboxílicos. La carboxilación se lleva a cabo usando un exceso de dióxido de carbono, por eso no se obtienen productos de adición sobre el carboxilato intermediario, cuya reacción es más lenta. Indique con un mecanismo la siguiente transformación:



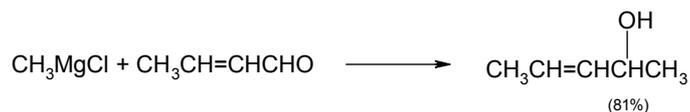
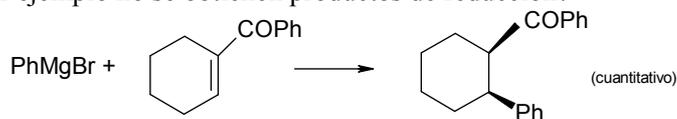
42. Indique los productos formados en la siguiente reacción, recuerde el efecto del impedimento estérico en la reacción de Grignard:



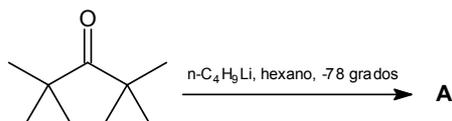
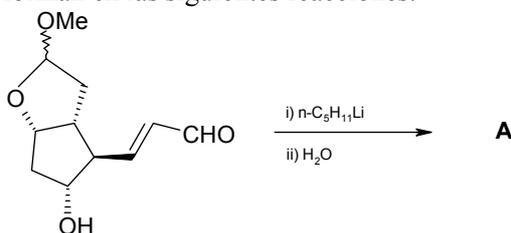
43. Las lactonas son ésteres cíclicos y generan un tipo especial de alcoholes en la reacción de Grignard, ¿cuál es la estructura de **A**?



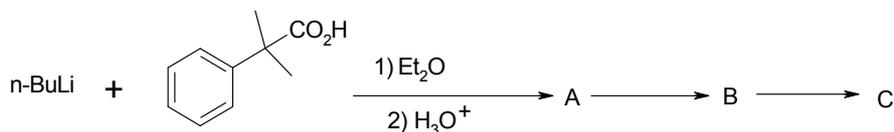
44. Los reactivos de Grignard se adicionan preferentemente en forma 1,2. Pero dependiendo de los efectos estéricos pueden ocurrir adiciones 1,4. En presencia de sales de cobre(I) se obtiene la adición conjugada (1,4), ¿Por qué en el primer ejemplo no se obtienen productos de reducción?



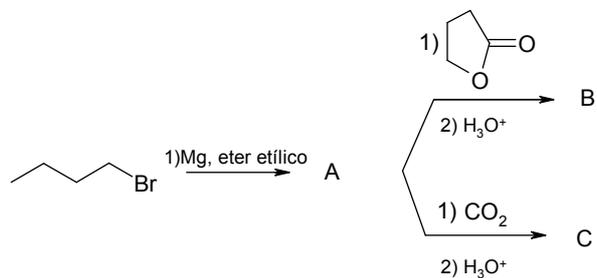
45. Indique los productos que se forman en las siguientes reacciones:



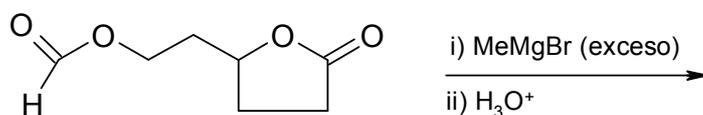
46. Recordando que la reacción de compuestos litiados con carboxilatos genera cetonas, por hidrólisis del producto intermediario, indique las estructuras de **A**, **B** y **C**:



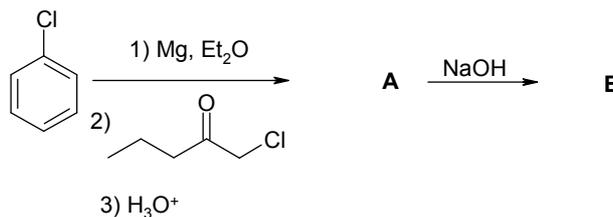
47. Indique la estructura de los productos **A**, **B** y **C**, del esquema mostrado a continuación. Explique detalladamente la obtención de **B** y **C** usando mecanismos de reacción.



48. Indique que productos se obtendrán en la siguiente reacción



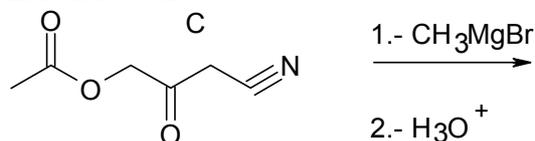
49. Indique las estructuras de los compuestos A y B, indicando los mecanismos de las reacciones envueltas en su formación.



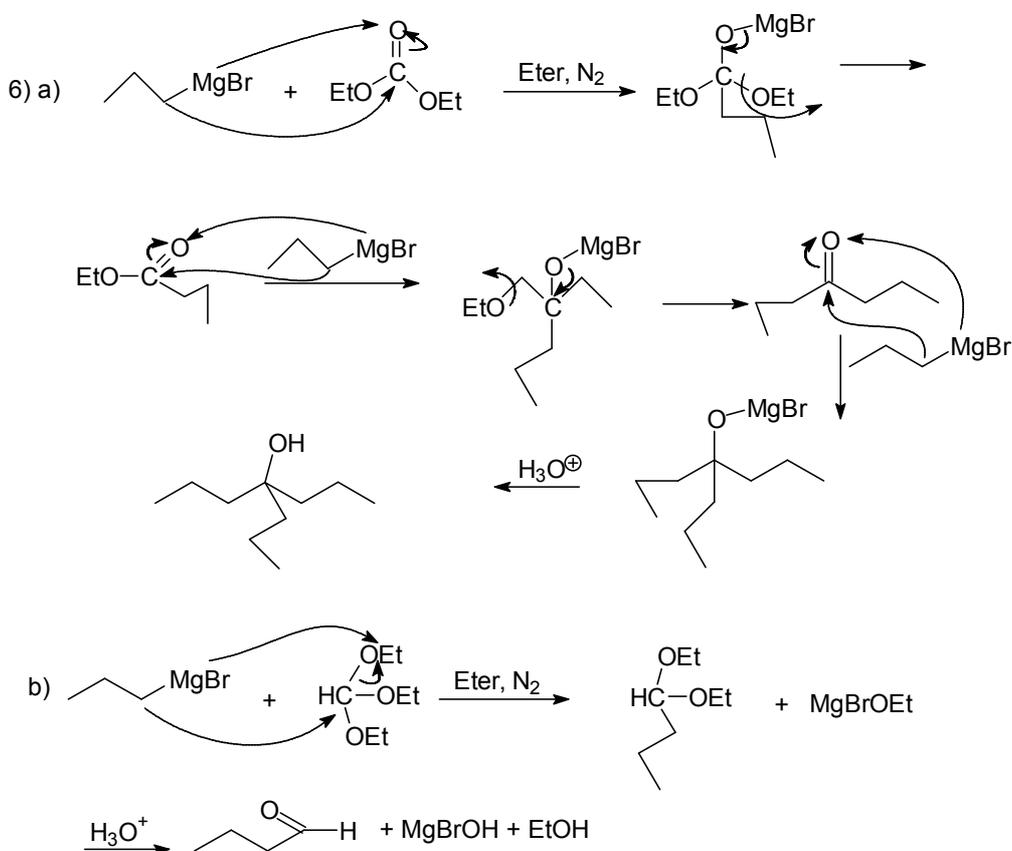
50. Ocupando metil-etil-cetona sinteticice a) 3-Bromo-3-metil-penteno y b) butilmetil cetona.

51. A partir de bromuro de *n*-butilo, sinteticice en un solo paso, utilizando la reacción de Grignard los siguientes alcoholes: *n*-pentanol; *n*-hexanol; 5-nonanol; 5-butil-5-nonanol.

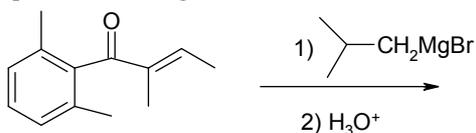
52. Indique, con mecanismos, el producto que se obtiene por tratamiento con bromuro de metilmagnesio en exceso del compuesto C y posterior hidrólisis débil.



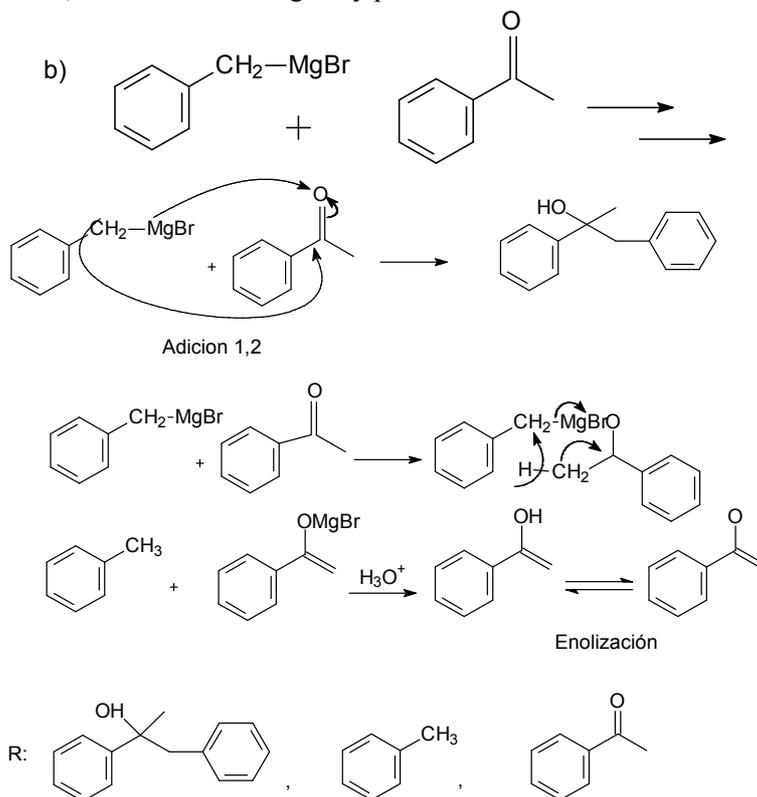
53. Indique con mecanismos todos los productos que se obtienen de hacer reaccionar bromuro de propilmagnesio con a) Carbonato de etilo y b) ortoformiato de etilo.



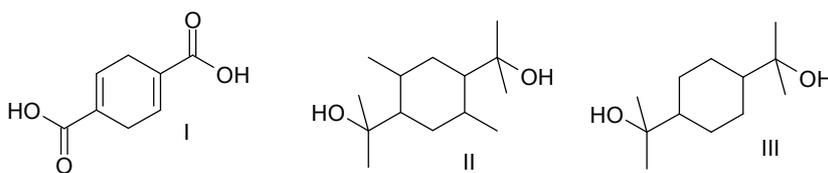
54. Indique todos los posibles productos que se obtendrían en la siguiente reacción. Indique además cuales serían los mayoritarios explicando en qué basa su asignación.



55. Indique con mecanismos todos los productos que se obtienen de hacer reaccionar bromuro de bencilmagnesio con acetofenona en éter, atmósfera de nitrógeno y posterior hidrólisis.

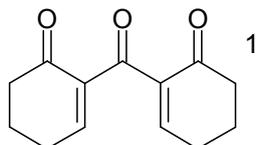


56. A partir de la molécula I obtenga las estructuras II y III. Considere selectivamente adiciones de tipo 1,2 y 1,4

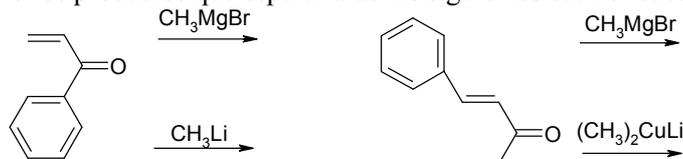


57. A partir del compuesto **1** indique con mecanismos.

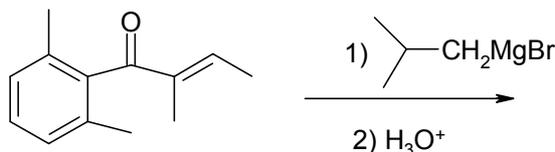
- El o los posibles productos que se obtienen de hacerlo reaccionar con metil cuprato de litio en exceso.
- El o los posibles productos que se obtienen de hacerlo reaccionar con metil litio en exceso.



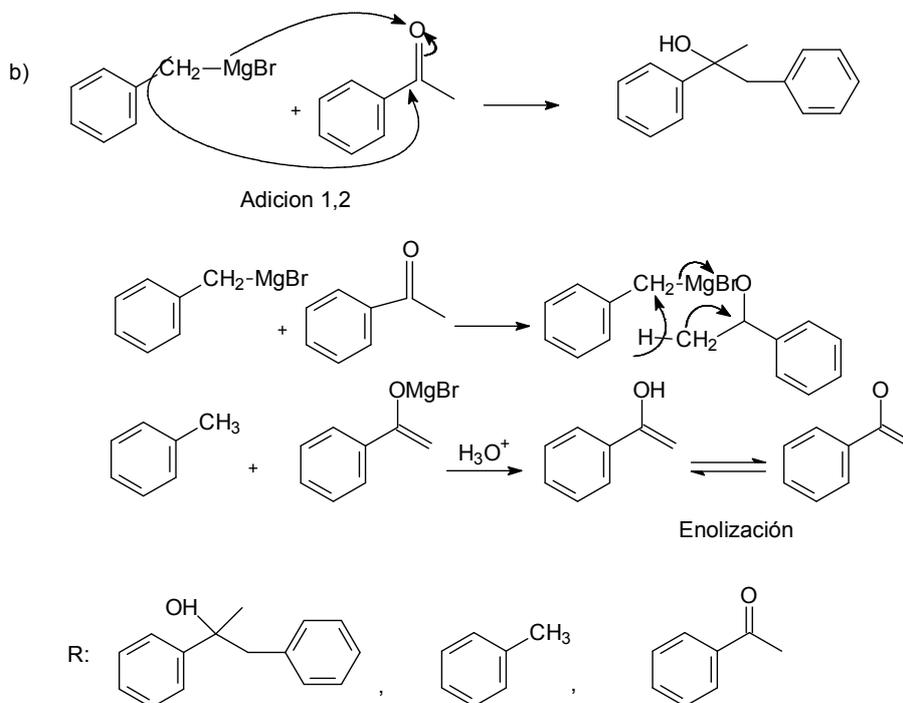
58. Indique con mecanismo los productos que esperaría de las siguientes cuatro reacciones por separado.



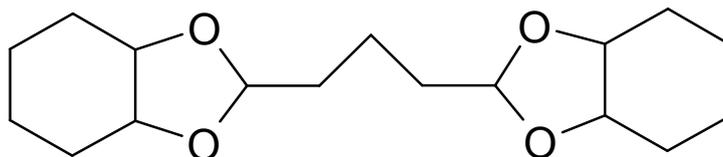
59. Indique todos los posibles productos que se obtendrían en la siguiente reacción. Indique además cuales serían los mayoritarios explicando en qué basa su asignación.



60. Indique con mecanismos todos los productos que se obtienen de hacer reaccionar bromuro de bencilmagnesio con acetofenona en éter, atmósfera de nitrógeno y posterior hidrólisis.

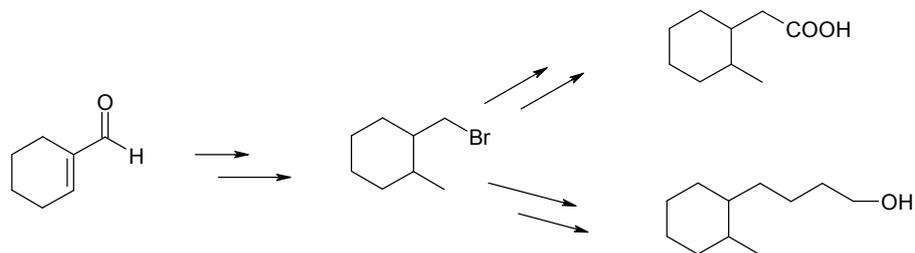


61. Ocupando ciclohexeno, formaldehído y 1,3-dibromopropano, sintetice la molécula

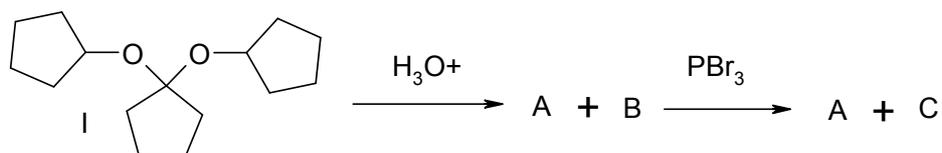


Considere síntesis simétricas, reacciones de oxidación y de Grignard en cualquier orden.

62. Utilizando la química de alcoholes y organometálicos indique sin mecanismos la preparación de los siguientes compuestos



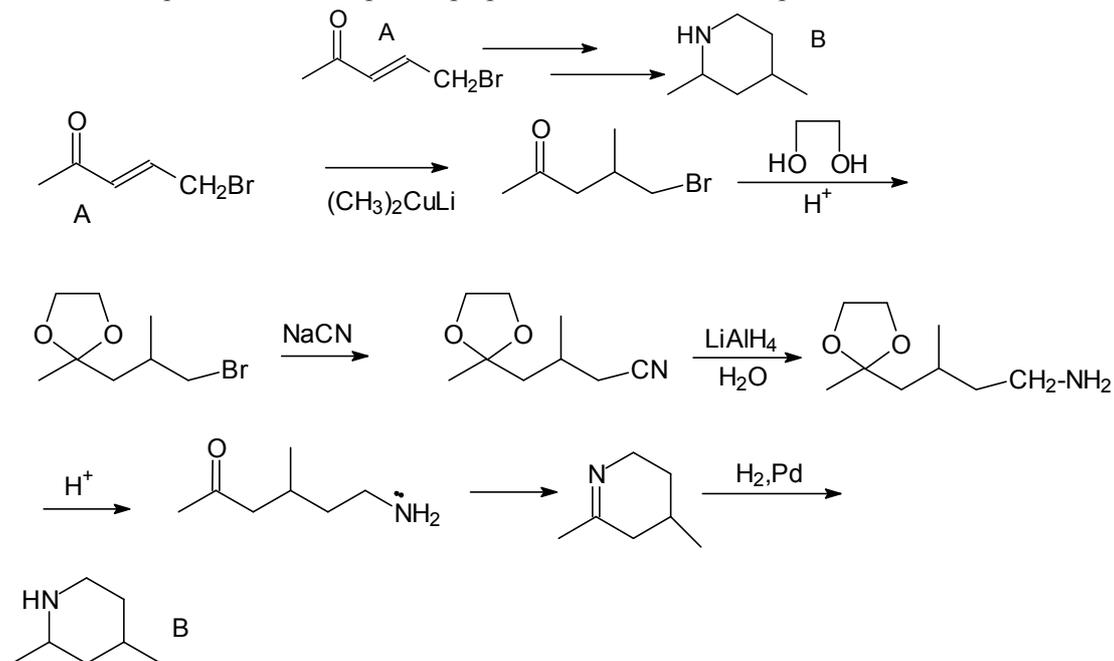
63. El compuesto I se somete a una hidrólisis ácida de la cual se obtienen dos productos A y B, los cuales se hacen reaccionar con tribromuro de fósforo. En este paso solo uno de ellos reacciona para formar el producto C.



El compuesto C es aislado y complejado para obtener el compuesto D. Éste se hace reaccionar con A obteniéndose el producto final E de fórmula general $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Indique las estructuras de los compuestos A, B, C, D y E y las condiciones de reacción X e Y empleadas para la obtención de E.

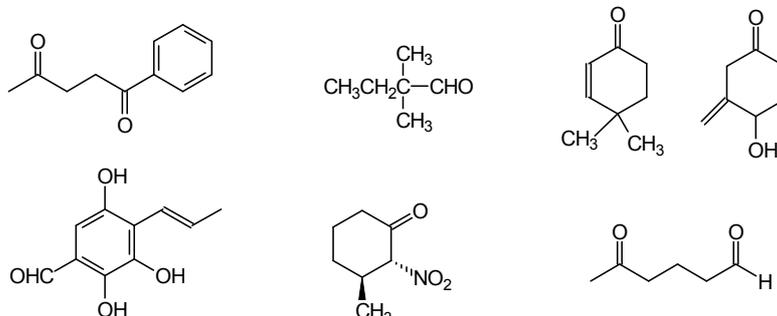


64. Desarrolle un esquema de síntesis para la preparación de la amina B a partir de la cetona A

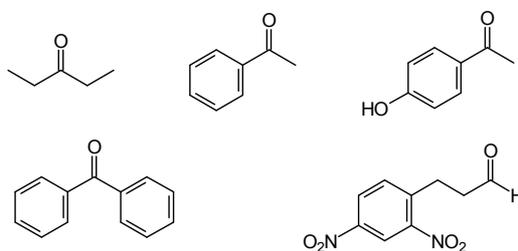


COMPUESTOS CARBONÍLICOS: Parte I

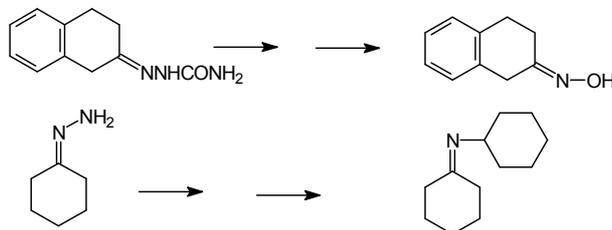
65. Asigne nombre IUPAC a los siguientes compuestos carbonílicos:



66. Dados los siguientes compuestos carbonílicos, ordénelos en orden de electrofilia creciente tomando en consideración efectos eléctricos, estéricos y mesoméricos:



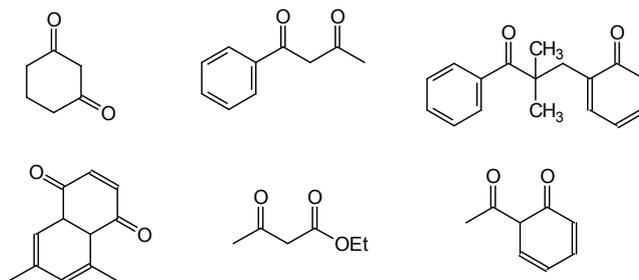
67. Utilizando el conocimiento de que las funciones nitrogenadas derivadas de compuestos carbonílicos, son sensibles a la hidrólisis explique solo con reactivos las condiciones para transformar la semicarbazona de la 2-tetralona en su oxima; y la ciclohexilhidrazona en su derivado ciclohexilimina:



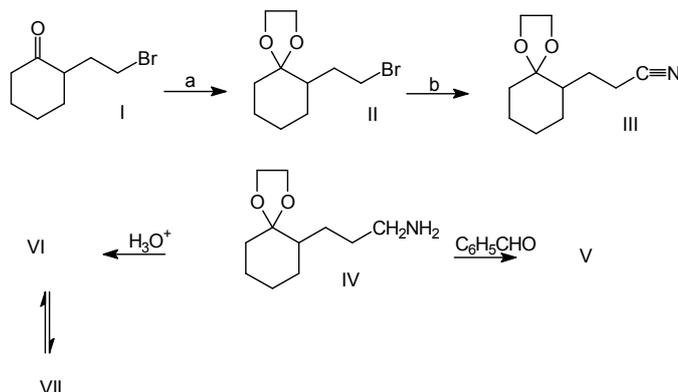
68. Represente en ecuaciones las siguientes reacciones, explicando paso a paso la formación de los productos:

- 2-butanona en presencia de clorhidrato de hidroxilamina en medio básico, utilizando etanol como solvente.
- ciclohexanona en presencia de pirrolidina en medio ácido como catalizador.
- p-nitrobenzaldehído en presencia de fenilamina en etanol.
- fenilacetaldimina en presencia de borohidruro de sodio en etanol.

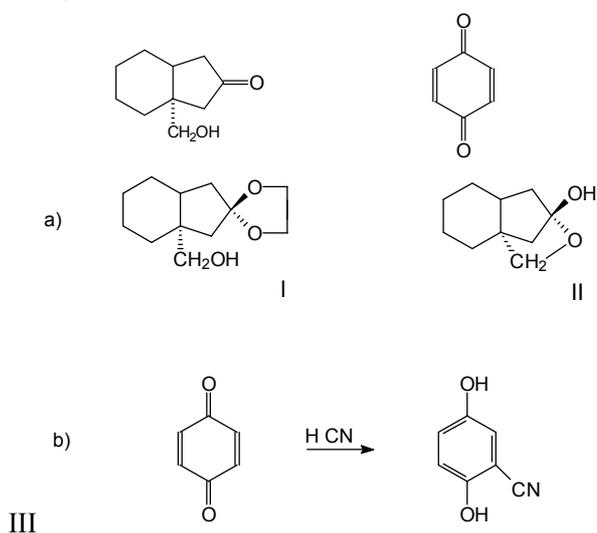
69. Escriba las formas tautoméricas de las siguientes moléculas:



70. Explique con mecanismos las transformaciones y reactivos involucrados en la siguiente secuencia, (**VII** es un producto bicíclico):

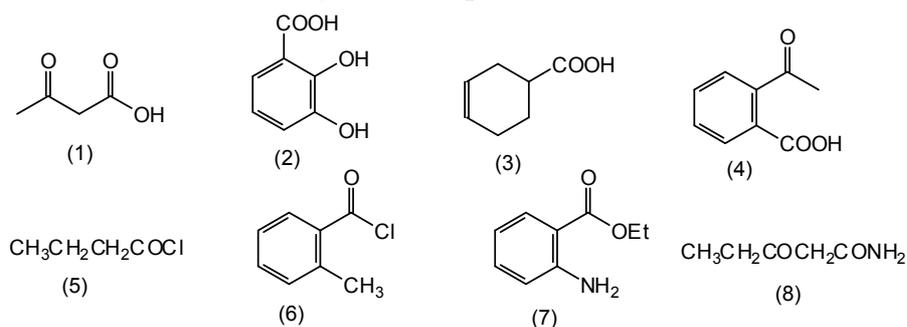


71. A partir de las estructuras carbonílicas siguientes, y usando los reactivos necesarios explique cómo puede acceder a la formación de **I II** y **III**:



72. Por reacción de ciclopentanona con pirrolidina en medio ácido, se obtuvo una enamina, que reacciona en un segundo paso con bromuro de propilo obteniéndose un compuesto monoalquilado **A**. Escriba las ecuaciones correspondientes y el producto de su hidrólisis ácida que da origen a **B**. Este producto por reacción con borohidruro de sodio en etanol-tetrahidrofurano, y tratamiento con medio básico con ioduro de butilo da **C**. Identifique **A**, **B**, **C**.

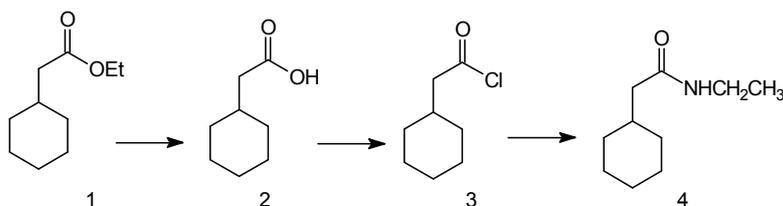
73. Indique la nomenclatura IUPAC de los siguientes compuestos:



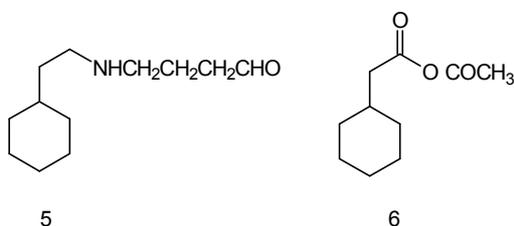
74. Proponga un método de separación de ácido benzoico y el alcohol 3-metoxi-bencílico, disueltos en cloroformo, en función de sus propiedades ácido bases. Utilice ecuaciones para ir explicando.

75. Utilizando su conocimiento de la química de compuestos carbonílicos y derivados de ácido obtenga: cloruro de benzoílo, benzoato de etilo, acetofenona, ácido 2-fenilpirúvico, benzamida a partir de benzaldehído y cualquier otro reactivo.

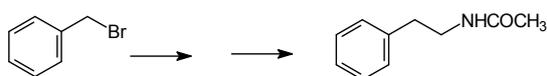
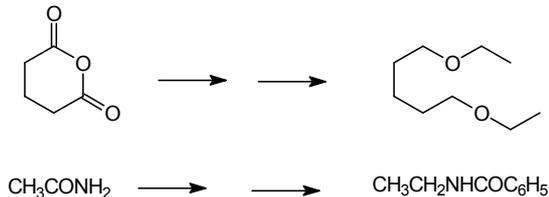
76. Complete con los reactivos adecuados la secuencia:



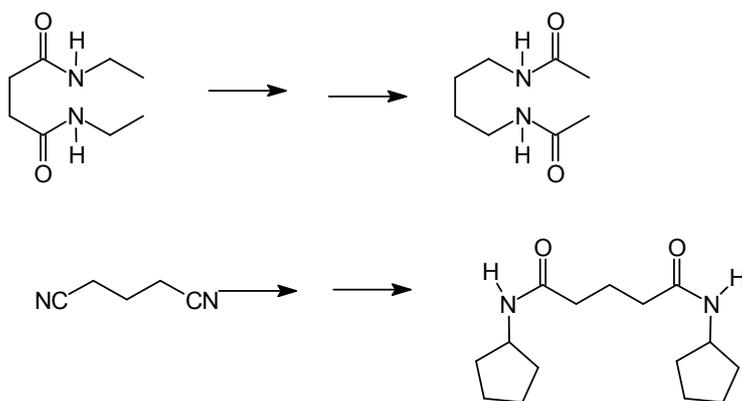
Explique como obtendría los compuestos **5** y **6**, utilizando el producto **3** como precursor.



77. Utilizando estrategias adecuadas, proponga una secuencia para abordar la síntesis de los productos indicados.



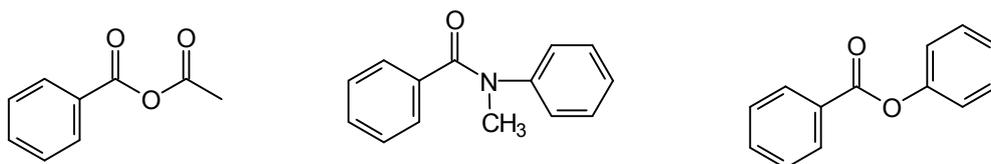
78. Explique con la ayuda de mecanismos la transformación de:



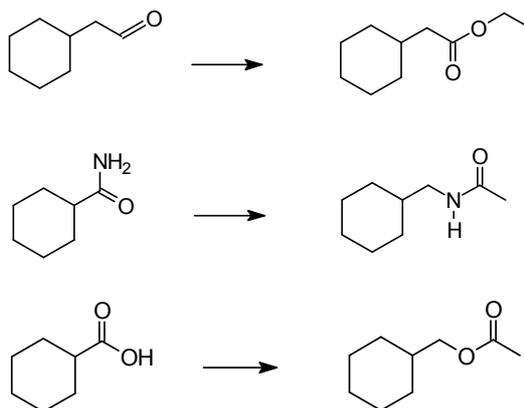
79. Con la secuencia de reacciones entregada, proponga los productos esperados:

1. ácido fenilacético en presencia de **i)** carbonato de potasio, **ii)** cloruro de acetilo
2. 2-nitrobenzaldehído en presencia de **i)** permanganato de potasio en medio básico, seguido de acidificación, **ii)** pentacloruro de fósforo, **iii)** etilamina en presencia de trietilamina.
3. Nitrobenzeno en presencia de **i)** paladio / carbono al 10% -hidrógeno, **ii)** cloruro de benzoílo, **iii)** hidruro de litio y aluminio en éter etílico anhidro en atmósfera de nitrógeno, a reflujo seguido de hidrólisis.

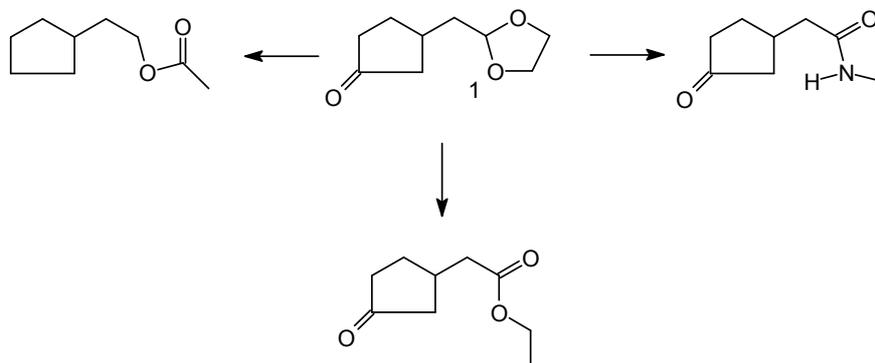
80. Si Ud. dispone de benzaldehído como sustrato de partida, más cualquier otro reactivo, proponga a través de transformaciones razonables con mecanismo un método para la obtención de:



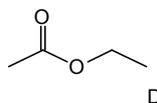
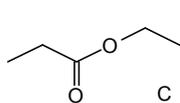
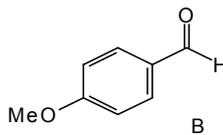
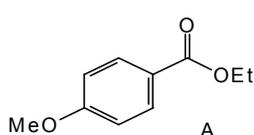
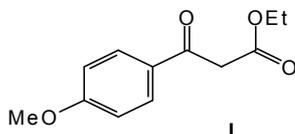
81. Utilizando los reactivos que Ud. desee, explique como transforma los sustratos de la izquierda en los derivados de ácido de la derecha:



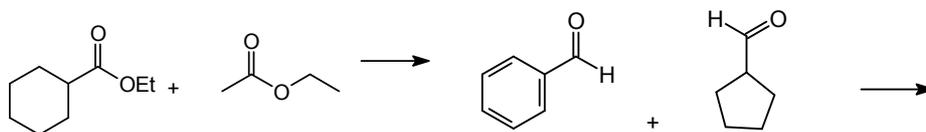
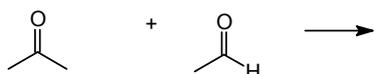
82. Utilizando como producto de partida la **cetona 1** describa sin mecanismo métodos para la obtención de:



83. El **beta cetoéster I**, es un producto de condensación, obtenido por reacción en medio básico entre compuestos carbonílicos con hidrógenos ácidos. De las posibilidades que se presentan seleccione adecuadamente, la pareja de reaccionantes y el medio de reacción que da origen a **I**.



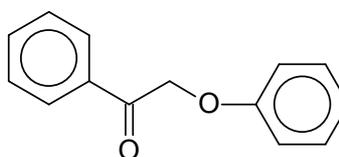
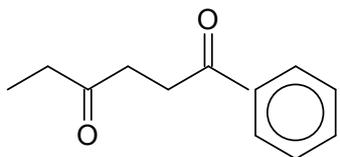
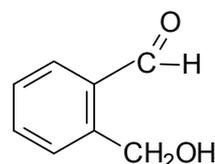
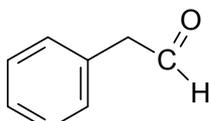
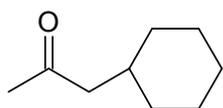
84. Desarrolle todos los posibles productos de condensación esperados, al someter las siguientes mezclas de productos carbonílicos, a un medio básico adecuado:



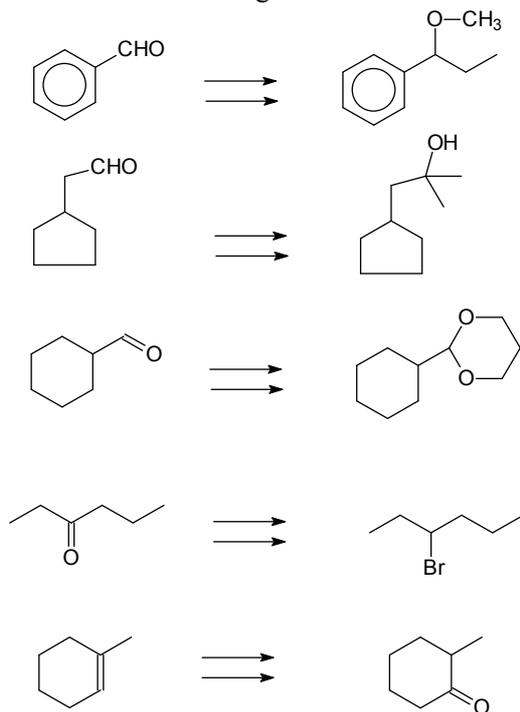
85. Obtenga los productos de condensación aldólica cruzada en medio básico de:

- a) benzaldehído y propionaldehído b) benzaldehído y fenilacetaldehído
c) formaldehído y 2-metilpropanal

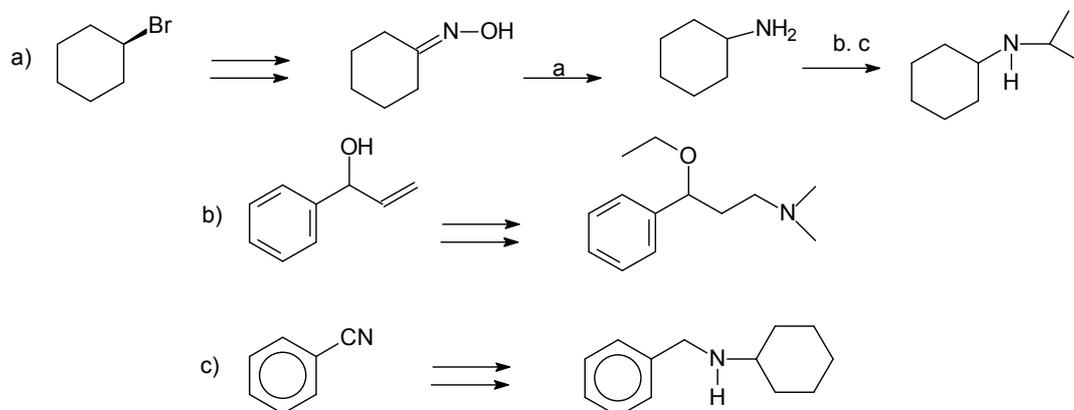
86. Nombre los siguientes compuestos. Utilice nombre IUPAC.

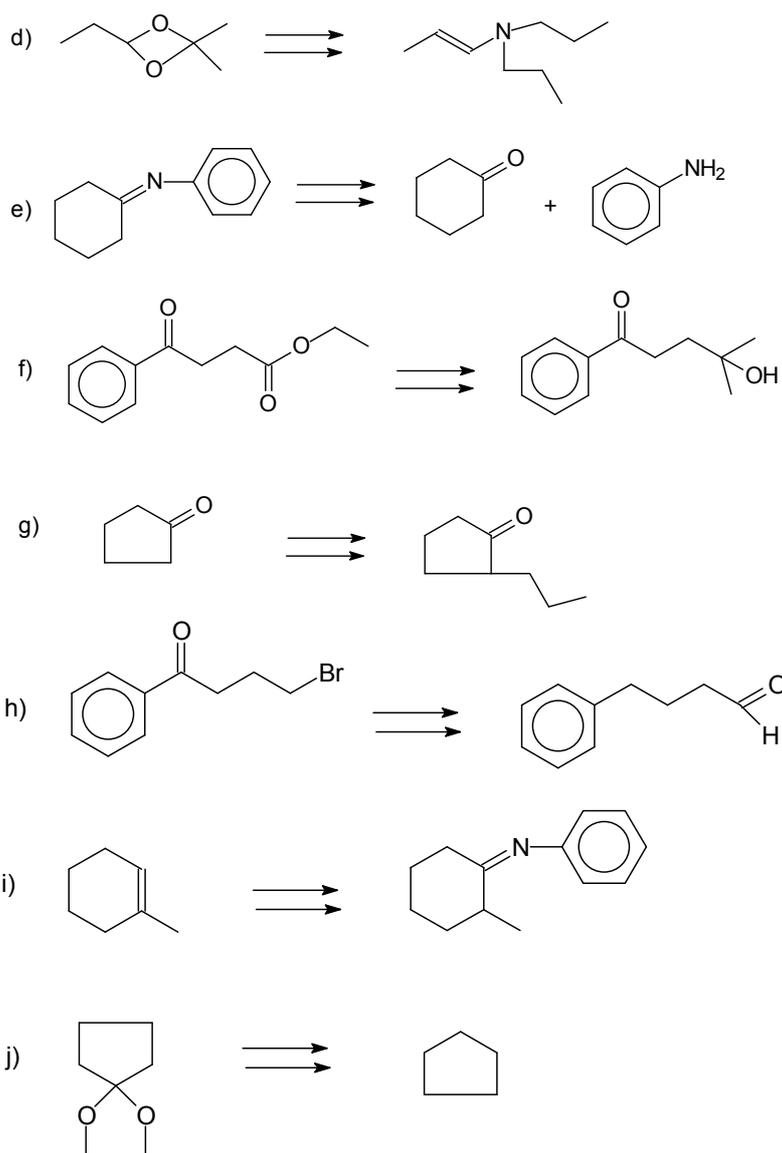


87. Aplicando mecanismos efectúe las conversiones siguientes:



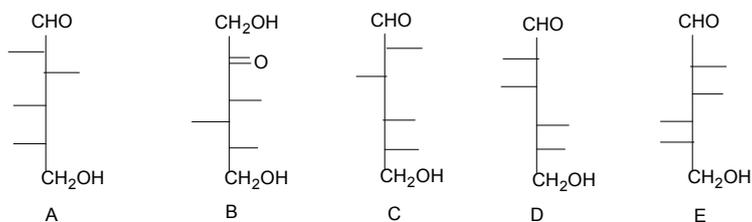
88. Diseñe estrategias de preparación de los siguientes compuestos, aplicando mecanismos cuando corresponda:





HIDRATOS DE CARBONO

89. Para cada una de las hexosas que se dan a continuación:

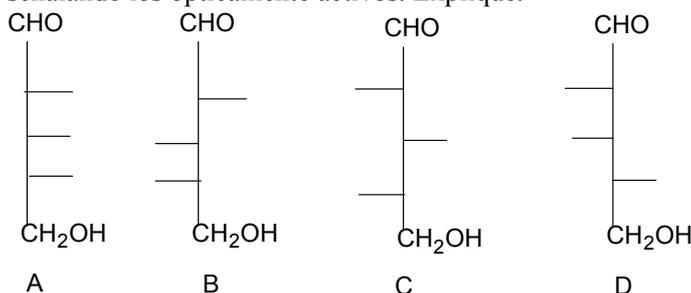


- dibuje sus estructuras furanosicas.
- dibuje sus estructuras piranosicas.
- Explique qué relación isomérica guardan entre sí las hexosas dadas.
- Asigne la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos en cada una de las moléculas

90. A partir de la hexosa D del ejercicio anterior:

- Dibuje las estructuras piranósicas de los compuestos resultantes cuando reacciona con metanol en presencia de HCl (g), y nómbrelos adecuadamente.
- La mezcla de anómeros obtenidos en el punto (a), es tratada con sulfato de dimetilo en medio alcalino. Dibuje y nombre el(los) producto(s) que se obtiene(n).
- Los productos de la etapa (b) se someten a hidrólisis ácida en frío. Dibuje y nombre los productos de reacción.

91. Dibuje la imagen especular de las aldosas dadas y escriba las estructuras de los alditoles que se obtienen por reacción con NaBH_4 , señalando los ópticamente activos. Explique.



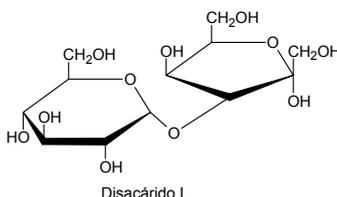
92. Proponga una estructura y nombre el disacárido que presente las siguientes características:

- Al ser tratado con una α -glucosidasa originando sólo glucosa como producto de hidrólisis.
- Al ser sometido al test de Fehling, no se observa formación de precipitado coloreado.
- Sometido a la secuencia sulfato de dimetilo en medio alcalino y luego hidrólisis ácida, se obtiene el 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucósido.

93. A partir de la D-Arabinosa:

- Dibuje las estructuras de Haworth para las formas furanósicas y piranósicas.
- Si ésta se trata con CH_3OH y HCl (g), ¿Cómo podría dilucidar, usando la oxidación con peryodato, si el metilglucósido formado es uno de tipo furanósico o piranósico?

94. Nombre adecuadamente el disacárido I, señalando la existencia de carbonos del tipo hemiacetálicos o acetálicos:

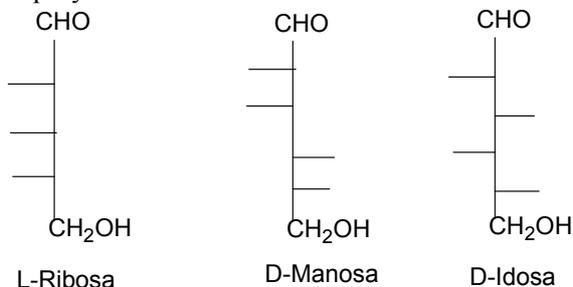


95. De acuerdo a las observaciones dadas a continuación, asigne la estructura al azúcar obtenido en el laboratorio. Nómbrelo adecuadamente y señale la existencia de carbonos del tipo hemiacetálicos o acetálicos. Desarrolle las reacciones mencionadas.

- Sometido a un analizador elemental, se obtuvo su fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$.
- Es hidrolizado solamente por β -glucosidasas y sometido al test de Tollens no se observa depósito de plata.
- Por metilación con sulfato de dimetilo en medio básico origina un hexametilderivado que por hidrólisis ácida produce la mezcla de la 2,3,5-tri-O-metil-D-arabinosa y la 2,3,5-tri-O-metil-D-xilosa.

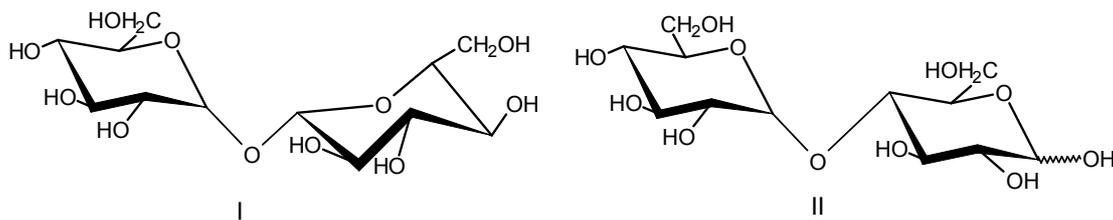
96. a) Desarrolle las reacciones necesarias para sintetizar el ácido aldárico de la D-Talosa.
 c) Muestre la secuencia de reacción indicando los reactivos necesarios para sintetizar la L-Xilosa a partir de la L-Gulosa.
 d) Mediante fórmulas adecuadas, explique el fenómeno de la mutarrotación que experimenta la β-D-Maltosa pura cuando se disuelve en agua.

97. A partir de las estructuras en proyección de Fischer:



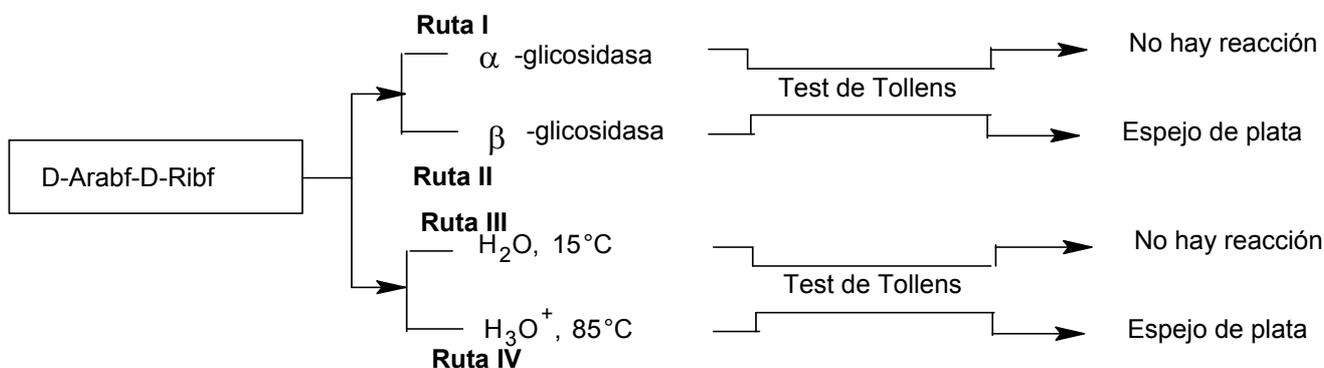
- a) Dibuje las estructuras de Haworth para la α-L-ribofuranosa y β-D-manopiranososa.
 b) Escriba los productos de reducción de los azúcares dados, señale los carbonos asimétricos y su eventual actividad óptica (explique).
 c) Escriba un tetrasacárido reductor con todos sus enlaces glicosídicos en configuración β.

98. A partir de los disacáridos dados:

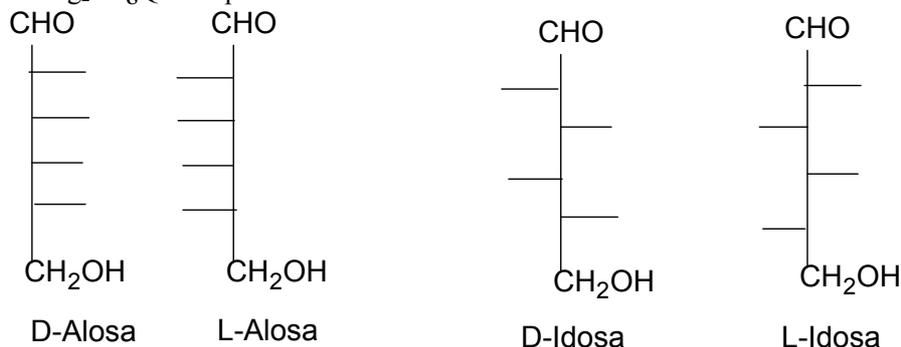


- a) Indique un test químico para diferenciarlos y explique la causa de esta diferencia. Desarrolle todas las ecuaciones involucradas.
 b) Señale la existencia de carbonos del tipo hemiacetálicos o acetálicos.
 c) Especifique la esteoquímica del enlace glicosídico para cada uno de los azúcares dados y desarrolle las ecuaciones para la reacción con metanol catalizada con HCl gaseoso.

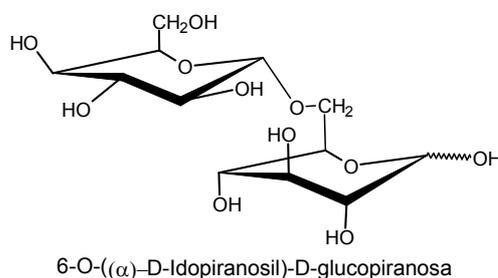
99. Explique los siguientes resultados experimentales y dibuje la estructura del azúcar dado, nombrándolo adecuadamente:



100. Dibuje en conformación silla los penta-*O*-metilglicósidos resultantes de tratar las aldosas dadas con CH_3I en presencia de Ag_2O . ¿Qué se puede decir acerca de su estabilidad?



101. Para el disacárido:



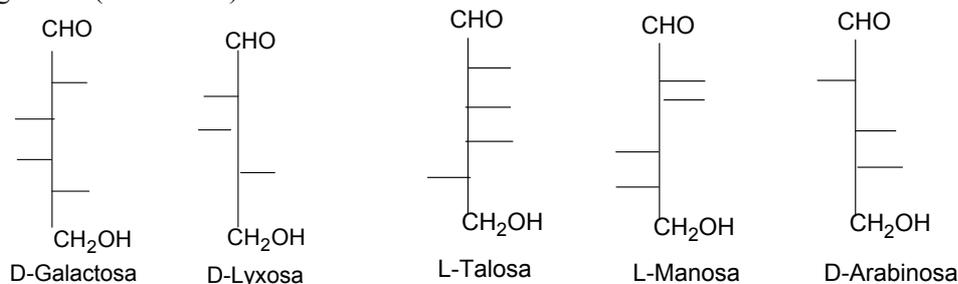
- Describa detalladamente la metodología que emplearía en la determinación de su estructura. Escriba las ecuaciones involucradas.
- Escriba los monosacáridos constituyentes en proyección Fischer.

102. Escriba una de las estructuras posibles para un trisacárido que responde a los siguientes resultados experimentales:

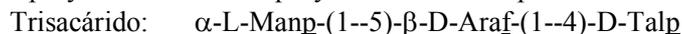
- Al someterlo al Test de Tollens se observa un depósito de plata en el fondo del balón de reacción.
- Al tratarlo con sulfato de dimetilo en medio básico y posteriormente hidrolizar en medio ácido, se obtienen los siguientes productos metilados: 2,3-di-*O*-metil-D-ribosa, 2,4,6-tri-*O*-metil-L-galactosa y 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-alosa.
- Ambos enlaces glicosídicos son hidrolizados por una α -glicosidasa.

Identifique los carbonos hemiacetálicos o acetálicos en caso de que éstos existan.

Describa la síntesis del glicósido α -D-metilxylopiranosido, empleando como material de partida D-galactosa, metanol y HCl gaseoso (catalizador).



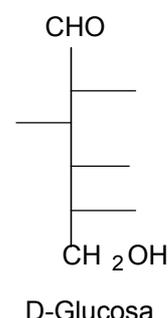
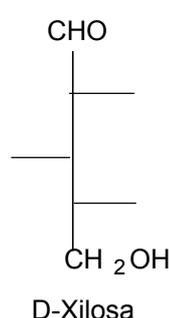
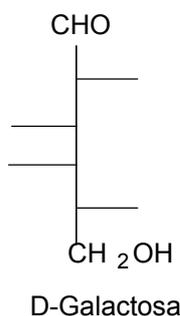
103. Tomando como base los azúcares dados, escriba la fórmula del trisacárido pedido, desarrollando las transformaciones desde proyección Fischer a proyección Haworth para cada monosacárido.



104. Escriba una de las estructuras posibles para el tetrasacárido que responde a los siguientes resultados experimentales:

- Al someterlo al Test de Benedict se observa un precipitado rojizo en el fondo del balón de reacción.
- Todos los enlaces glicosídicos son hidrolizados con β -glicosidasas.
- Al tratarlo con $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ en medio básico y luego hidrolizar en medio ácido, se obtienen los siguientes derivados: 2,3,4-tri-*O*-metil-D-glucosa, 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-L-galactosa, 2,3-di-*O*-metil-D-xilosa y 2,3,4-tri-*O*-metil-L-glucosa.

Azúcares:

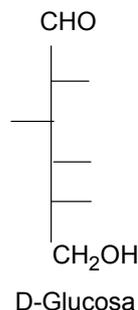
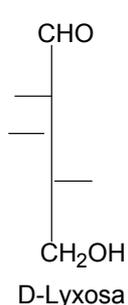
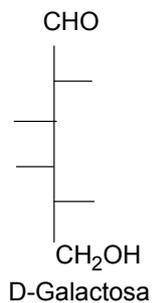


105. A partir de la D-arabinosa, sintetice la D-eritrosa.

106. Un azúcar sintetizada en el laboratorio presenta mutarrotación y fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Es hidrolizada solamente por α -glicosidasas. Por metilación exhaustiva con sulfato de dimetilo en medio básico se origina un hexametilderivado, el cual por hidrólisis ácida conduce a la obtención de 2,3,5-tri-*O*-metil-D-arabinofuranosa y 2,5-di-*O*-metil-xilofuranosa. De acuerdo a esta serie de observaciones:

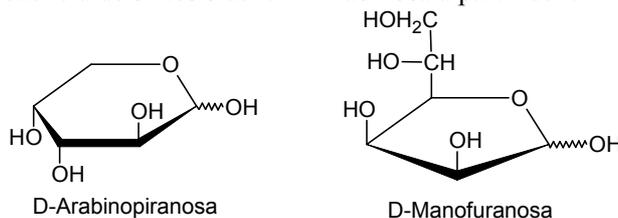
- Asigne estructura al azúcar original.
- Muestre las ecuaciones para el tratamiento con el agente metilante en medio básico y posterior hidrólisis ácida.

107. A partir de los azúcares:

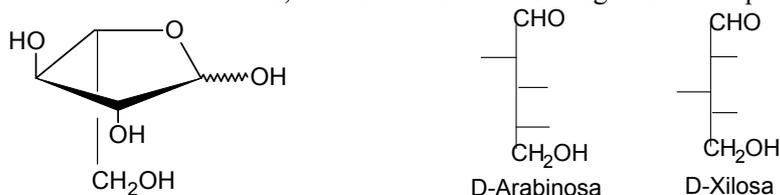


- Muestre la estructura de la D-galp y la D-galf.
- Escriba un tetrasacárido no-reductor.

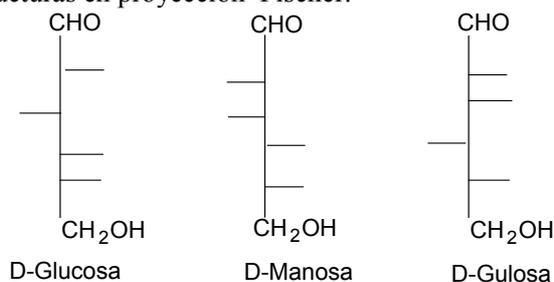
108. Proponga una secuencia de síntesis de la L-Arabinosa a partir de la L-Manosa.



109. La reacción de Kiliani-Fischer permite obtener a partir de un azúcar dado sus dos homólogos superiores en un átomo de carbono, manteniendo la esteoquímica D o L del azúcar original. Describa detalladamente esta secuencia de reacción, tomando como base las siguientes aldopentosas:



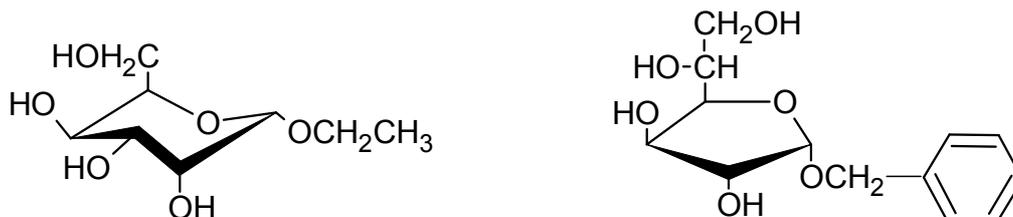
110. A partir de las estructuras en proyección Fischer:



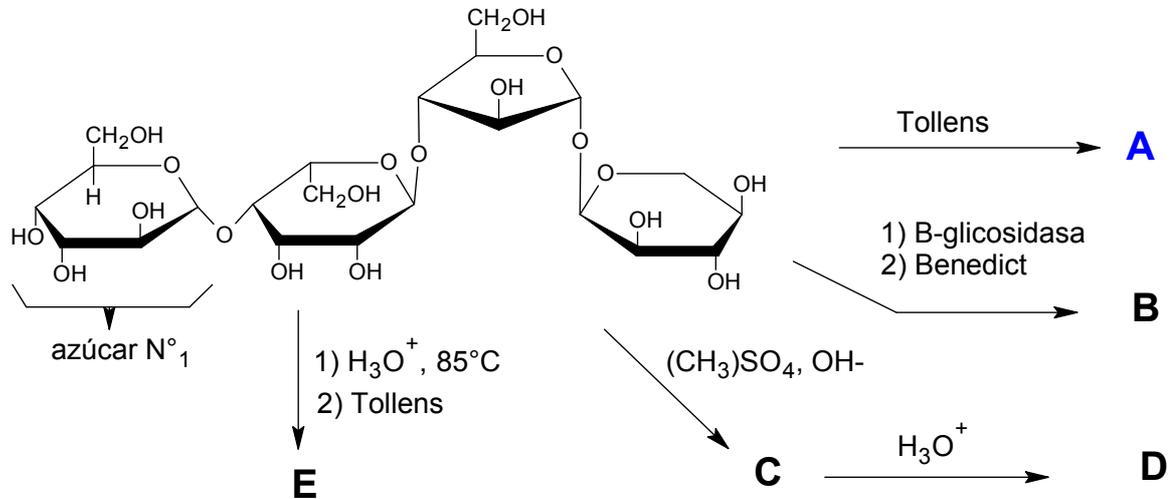
111. A partir de la L-ribosa (aldopentosa), sintetice la L-alosa y la L-altrosa (aldohexosas)

- Dibuje el tetrasacárido siguiente: α -D-Glcf(1-4) α -D-Glcp(1-4) α -L-Manp.
 - Indique que se observaría si este trisacárido se somete a reacción con el Reactivo de Tollens. Señale su significado en términos de la estructura y comportamiento de óxido-reducción del azúcar.
 - Clasifique los carbonos anoméricos del azúcar en términos de hemiacetálicos o (a)cetálicos.
 - Escriba la estructura de los productos resultantes si el trisacárido descrito en a), se somete a reacción con sulfato de dimetilo en medio básico y posteriormente se hidroliza en medio ácido.
- b) Describa dos reacciones que permitan obtener los alditoles correspondientes a los tres azúcares mencionados en el punto a). Escriba sus estructuras.
- c) Presente los tres azúcares mencionados en el punto a) en su forma furanósica.

112. Indique los productos de oxidación de los siguientes glicósidos al ser sometidos a reacción con peryodato de sodio en medio acuoso.

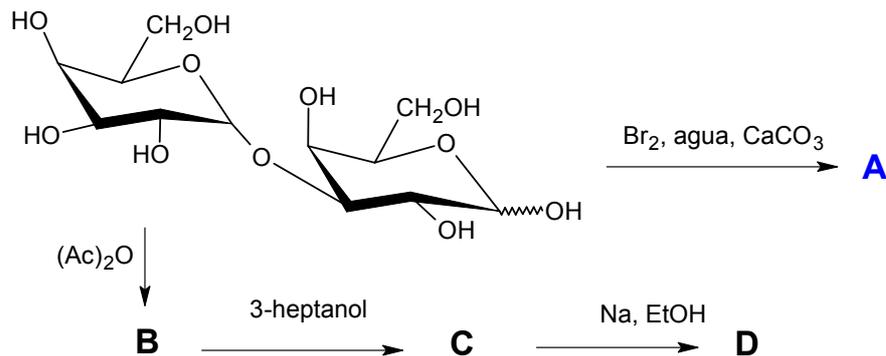


113. Para el siguiente tetrasacárido complete los esquemas de reacción y clasifique los carbonos anoméricos en términos de hemiacetálicos o acetálicos.

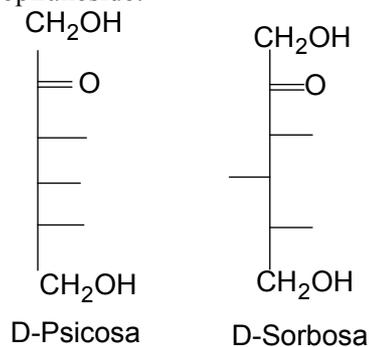


- b) A partir del azúcar N°1, sintetice el ácido aldónico respectivo y su alditol, indicando los medios de reacción necesarios.

114. Complete el siguiente esquema de reacción.

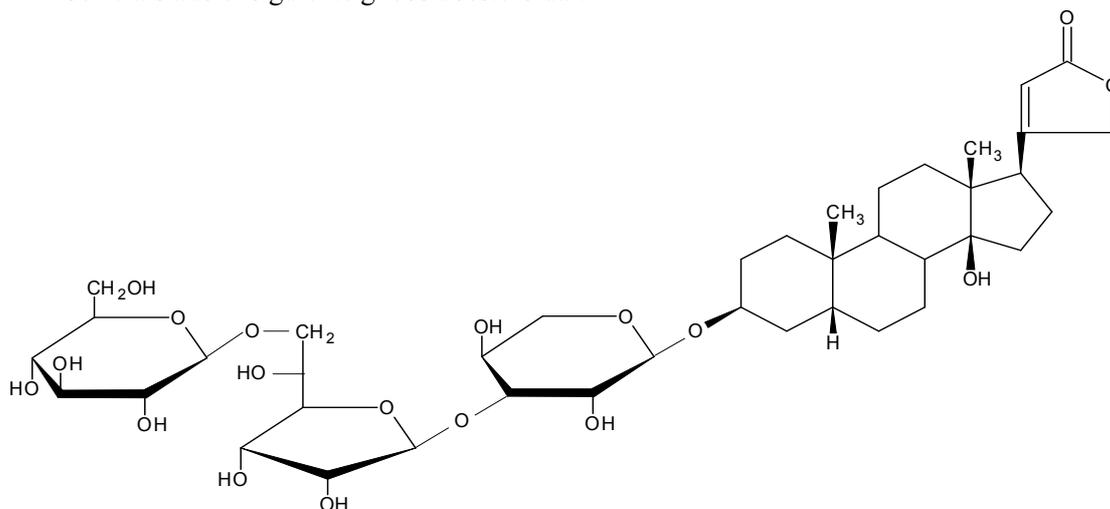


115. A partir de los azúcares epímeros dados, muestre la estructura, en proyección Haworth del α -metil-D-psicopiranosido y del α -metil-D-sorbopiranosido.



- c) Explique la diferencia de estabilidad observada entre los dos glicósidos descritos en el punto a). Utilice proyecciones tipo silla.

116. Se ha aislado el siguiente glicósidoesteroide:



Sometido a la acción de una α -glucosidasa, se obtienen dos fracciones. Escriba estos dos productos indicando la porción denominada glicona y la llamada aglicona.

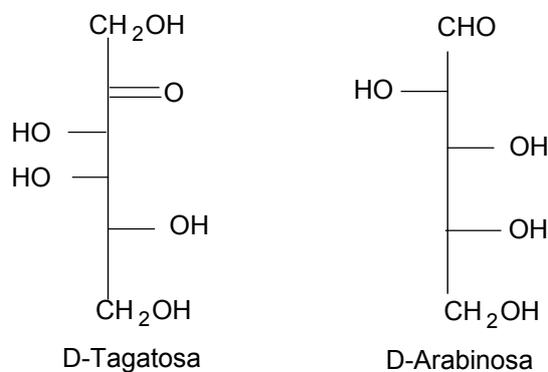
El trisacárido, una vez separado de la porción esteroidal, es sometido a la siguiente secuencia de reacciones: 1) Br_2 , agua, CaCO_3 ; 2) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH y 3) HCl , H_2O . Escriba los productos obtenidos luego de cada una de las 3 reacciones indicadas.

Trabaje ahora sólo con el azúcar central del trisacárido original: a) Señale si su derivado alditol es ópticamente activo, dibujando su estructura en proyección Fischer e indique el medio para obtenerlo. b) Escriba el producto de reacción al ser tratado con metanol en presencia de HCl gaseoso y luego con X mol de NaIO_4 .

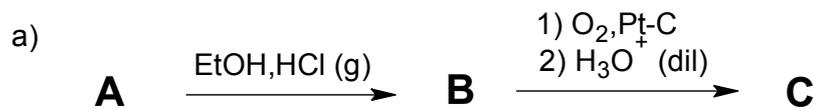
117. A partir de los azúcares dados, escriba las estructuras en proyección Haworth para:

- β -isopropil-L-arabinopiranosido
- α -metil-D-tagatofuranósido

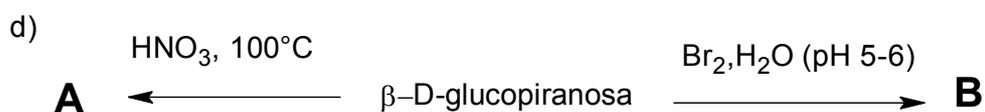
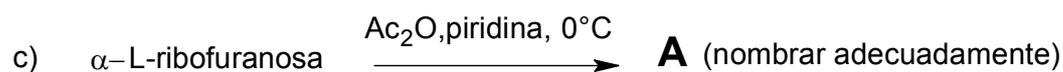
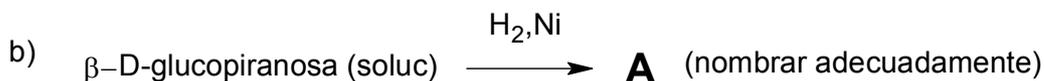
b) A partir de los glicósidos obtenidos en a), señale los productos que se obtendrían al tratarlos con NaIO_4 (ac). Utilice la cantidad (mol) que sea necesaria de este último reactivo.



118. Desarrolle las siguientes secuencias de reacciones:



D-glucopiranososa



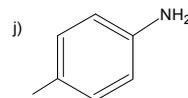
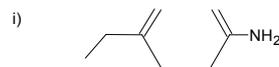
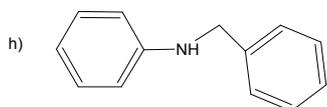
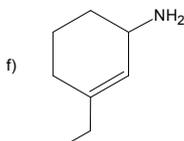
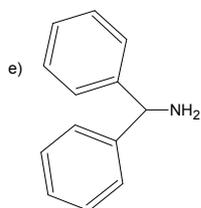
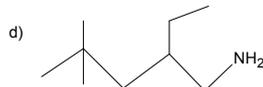
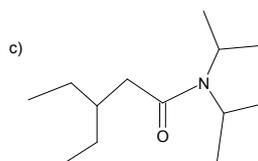
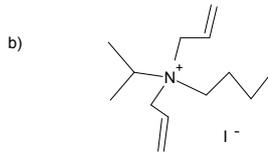
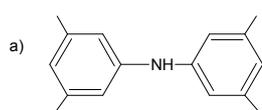
COMPUESTOS NITROGENADOS

119. Escriba la estructura de los siguientes compuestos:

- a) (2E,6Z)-4,5-diamino-4,5-dietil-2,6-octadieno
 b) N,N-dimetilhidroxilamina
 c) N-Etil-4-butilanilina
 d) 2,4,6-trinitrotolueno

- e) p-nitroso-N,N,-dimetilanilina
 f) hidróxido de sec-butiltrimetilamonio
 g) p-bromoacetanilida
 h) N-etil-N-isopropilciclohexilamina

120. Empleando reglas IUPAC, nombre los siguientes compuestos:



121. Empleando la reacción de Eliminación de Hoffman, describa dos rutas posibles para la síntesis del 3-etil-1,4-pentadieno.

122. Explique la mezcla de alquenos isómeros que se obtiene al hacer reaccionar ciclohexil(2-metil)ciclohexilmetanamina con NaNO_2 en HCl a 0°C , seguido de agua y finalmente ácido sulfúrico concentrado en caliente. Indique el producto mayoritario y nómbrelo según IUPAC.

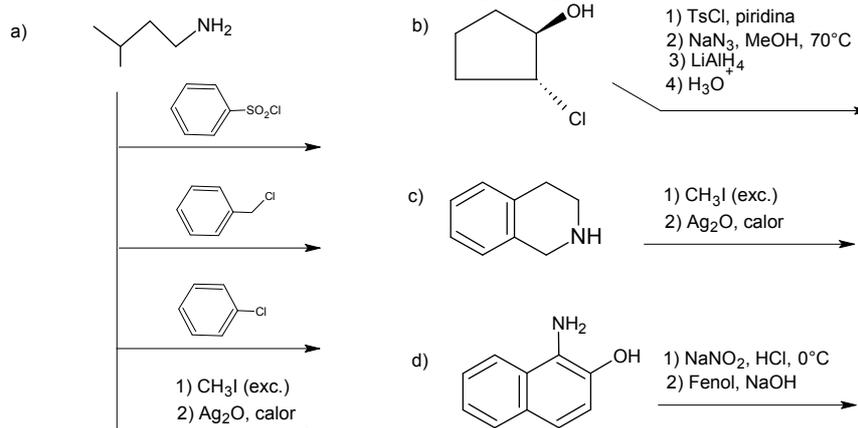
123. A partir de benceno como único reactivo orgánico y usando cualquier otro reactivo inorgánico necesario, haga un esquema de síntesis para:

- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| a) m-cloroanilina | d) ác. o-clorobenzoico |
| b) p-fluoroanilina | e) ác. 2-cloro-5-fluorobenzoico |
| c) 1,4-dinitrobenceno | f) ác. 1,3-benzenodicarboxílico |

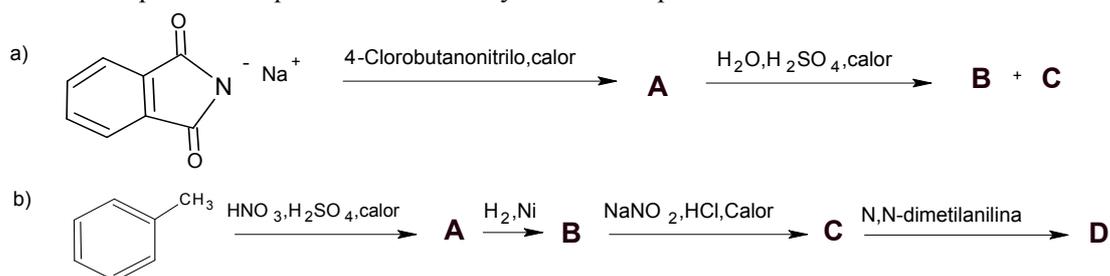
124. Haga un esquema para la preparación de n-butilamina a partir de cada uno de los siguientes compuestos: (Utilice cualquier reactivo orgánico y/o inorgánico).

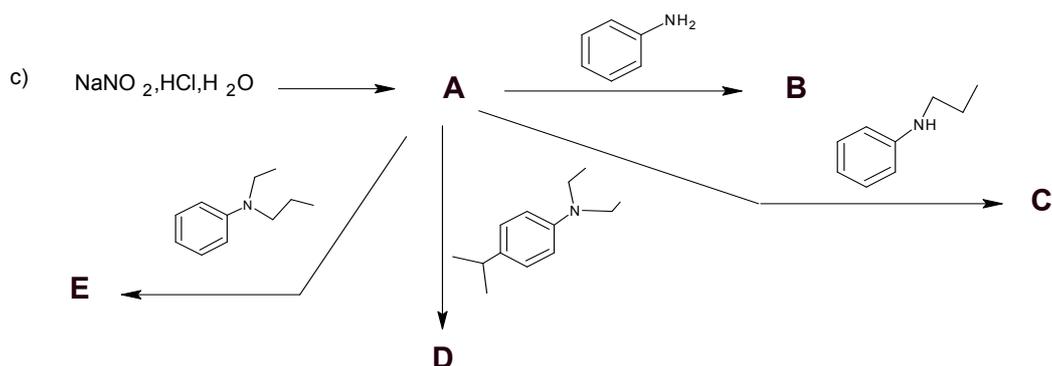
- | | | |
|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| a) bromuro de n-butilo | c) n-butiraldehído | e) alcohol n-butílico |
| b) bromuro de n-propilo | d) 1-pentanol | |

Escriba los productos de reacción en cada caso y nómbrelos según reglas IUPAC:

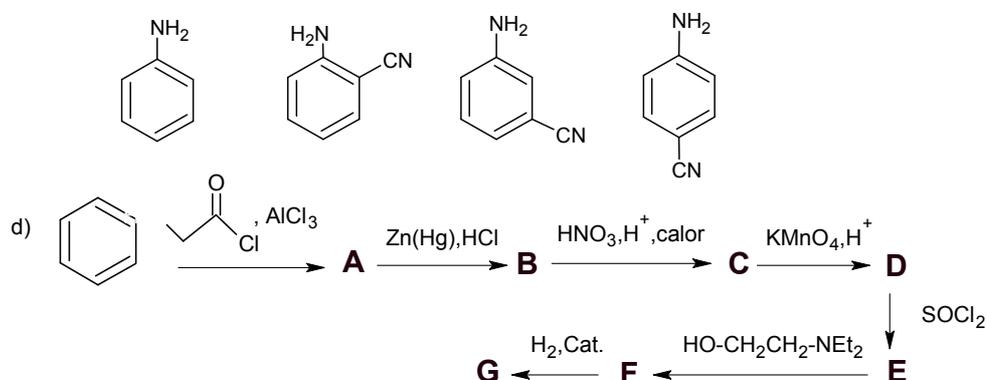


125. Complete los esquemas de reacción y nombre los productos:



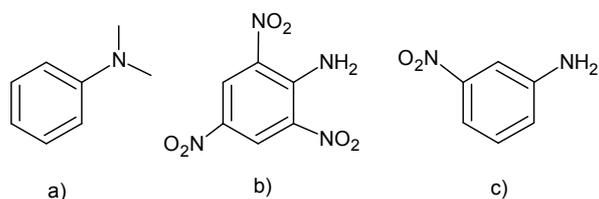


126. Asigne los siguientes valores de pKa: 2,75 - 0,95 - 4,60 y 1,74 a los ácidos conjugados de la serie de anilinas que se muestran. Justifique su respuesta.



127. Al tratar un compuesto **X** de fórmula molecular $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, con cloruro de bencenosulfonilo y KOH en solución, no se observan cambios aparentes en el sistema. Al acidificar la mezcla, se produce una solución clara. El espectro de RMN^1H del compuesto **X** presenta las siguientes señales: t(3H) a 1,2 ppm, c(2H) a 3,3 ppm, s(2H) a 4,3 ppm y dos multipletes para 5 H cada uno a 6,7 ppm y 7,0 ppm respectivamente. Proponga una estructura para el compuesto **X**.

128. La anilina tiene un pKa de 4,6. Dados los siguientes valores de pKa: 2,4 - 5,04 y -9,3, establezca un orden de basicidad para las aminas dadas, asignando a éstas su correspondiente valor de pKa.



129. Sintetice la 3-metilbutanamina a partir del alcohol 4-metilpentílico. Utilice todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios (no se requiere el desarrollo de mecanismos de reacción).

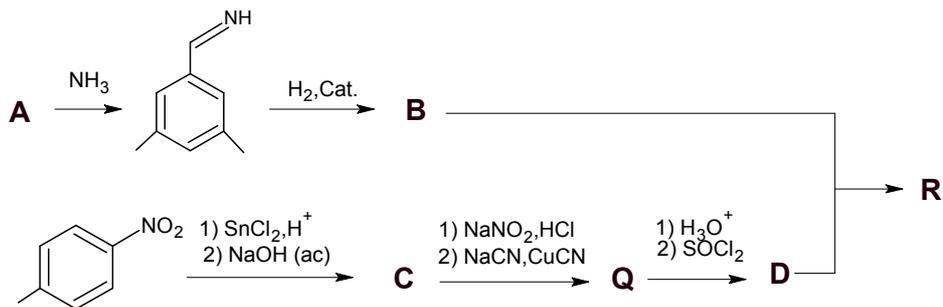
130. Empleando la Síntesis de Gabriel, muestre las reacciones que conducen a la obtención de la 3-etilpentanamina.

131. Explique lo que se entiende por "efecto paraguas" en química de aminas y su consecuencia práctica.

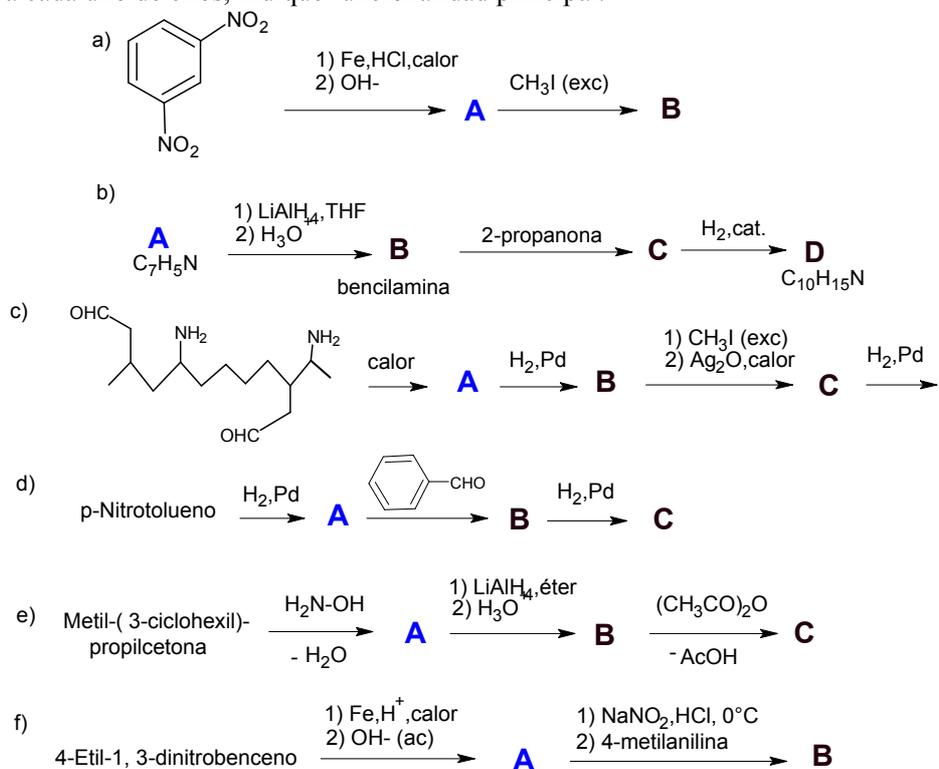
132. Utilizando el alcohol 2,3-dimetilpentílico como material de partida principal, y todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios, sintetice con buen rendimiento las siguientes aminas: a) 3,4-dimetilhexanamina y b) 2,3-dimetilpentanamina.

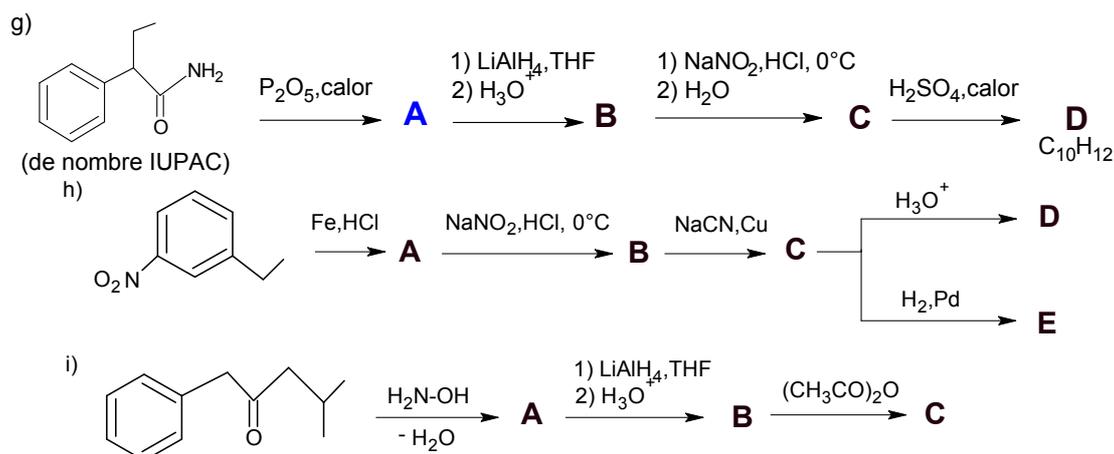
133. Escriba estructuras para las siguientes aminas y establezca un orden creciente de basicidad. Fundamente su asignación: a) propilamina, b) anilina, c) p-cloroanilina, d) 2,4-dinitroanilina y e) etilamina.

134. Complete los siguientes esquemas de reacciones y nombre los compuestos **A**, **C** y **D** según reglas IUPAC.

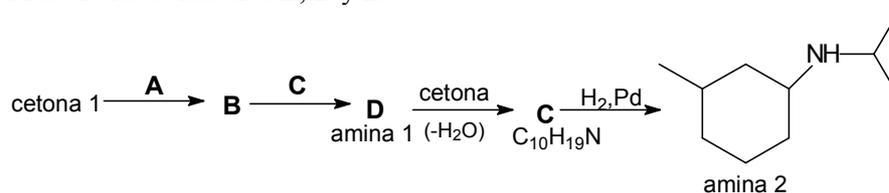


135. Complete los siguientes esquemas de reacciones, escribiendo la estructura de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E**. Para cada uno de ellos, indique funcionalidad principal.

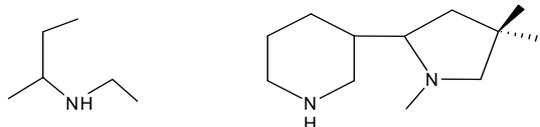




136. Aminas, iminas y oximas son algunas de las familias de compuestos nitrogenados incluidos en sus estudios. Basados en su química, sintetice la amina 2, escogiendo adecuadamente la cetona 1, cetona 2 y los medios de reacción A y C. Muestre las estructuras B, D y E.



137. Indique el(los) producto(s) de la reacción de Degradación de Hoffman (metilación exhaustiva de Hoffman) para las siguientes aminas:

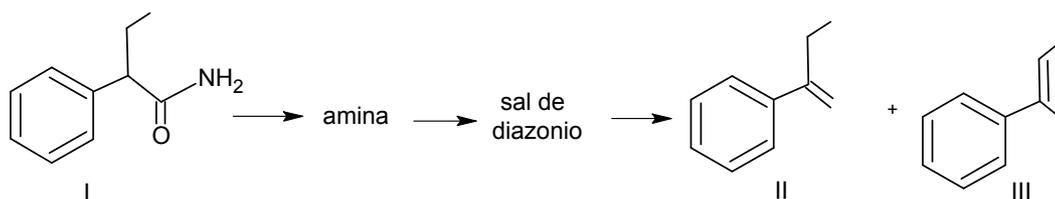


- b) Proponga dos compuestos que cumplan con las fórmulas globales dadas, los cuales, al ser sometidos a la reacción de Degradación de Hoffman en forma exhaustiva, originen el compuesto A.

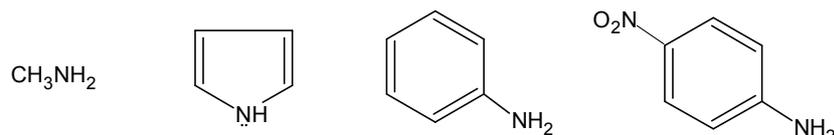
- c) Escriba y nombre el producto formado al someter el compuesto **Z** a la reacción de metilación exhaustiva de Hoffman.



138. Las sales de alquildiazonio se obtienen a partir de **aminas alifáticas primarias**. Conociendo su inestabilidad, explique con ecuaciones la formación de los alquenos **II** y **III** cuando la sal de alquildiazonio derivada de la amida **I**, se coloca en medio acuoso y posteriormente se trata con ácido sulfúrico y calor. (Muestre la obtención de la sal de diazonio a partir de la amida dada).



139. Establezca un orden de basicidad para las aminas dadas.

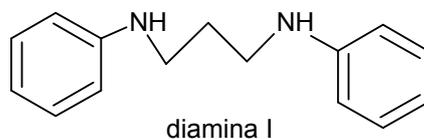


Asigne los pKa de los ácidos conjugados respectivos, para los siguientes compuestos: p-nitroanilina, m-nitroanilina, etilamina, p-metilaminina. (pKa a asignar: 1,0 - 2,6 - 10,75 y 5,22)

140. Utilizando 1-ciclohexilmetanol como principal material de partida, sintetice la 2-ciclohexiletanamida y la ciclohexilamina.

A partir de alcohol bencílico y ácido propanoico, y empleando todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios, sintetice la N-bencilpropanamida.

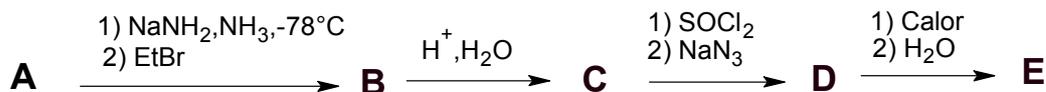
141. La diamina I, puede ser sintetizada empleando aminación reductiva. Escoga los reactivos y muestre la ruta que lleve a su síntesis.



142. Sabiendo que el compuesto A tiene como fórmula molecular $C_7H_{13}N$ y que presenta los datos espectroscópicos dados, complete el esquema de reacción. Nombre los compuestos A y E según reglas IUPAC.

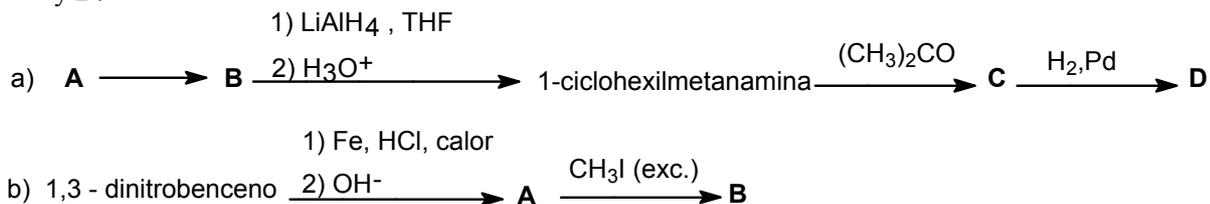
IR-TF: Fuerte absorción a 2200 cm^{-1}

1H -RMN: t(2H) a 4,4 ppm, t(2H) a 3,9 ppm y s(9H) a 1,4 ppm.

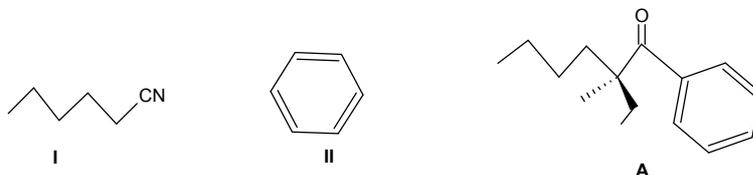


143. Explique la diferencia de basicidad que se observa por lo general, entre una arilamina y una alquilamina. Comente la acción del ácido nitroso sobre aminas primarias y terciarias, tanto aromáticas como alifáticas.

144. Complete los siguientes esquemas de reacciones e indique la funcionalidad de los compuestos A, B, C y D.

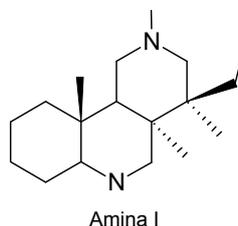


145. Empleando los compuestos I y II, y cualquier otro reactivo orgánico e inorgánico necesario, sintetice la amida A.



146. Los alcoholes, vía reacciones adecuadas, son precursores en la obtención de aminas. Utilice el 2-fenil-1-butanol para la síntesis de: a) 3-fenil-1-pentanamina y b) 1-fenil-1-propanamina.

147. Indique claramente los productos intermedios de reacción, como también el producto final, cuando la diamina cíclica alifática I es sometida a la siguientes secuencia de reacciones: 1) CH_3I (exc.), 2) Ag_2O /agua y 3) Calor.

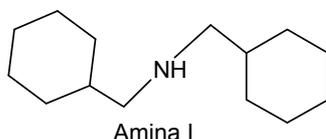


148. Sin emplear técnicas espectroscópicas, ¿cómo diferenciaría usted entre una amina aromática primaria, una secundaria y una terciaria? Desarrolle las reacciones necesarias.

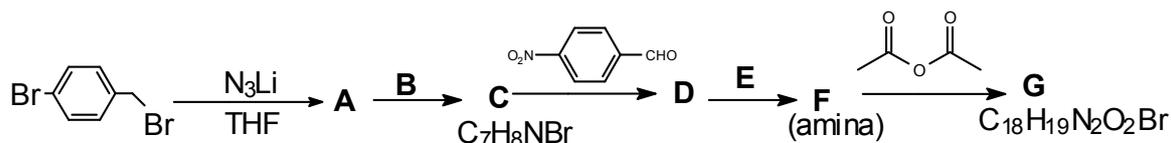
149. Las iminas aromáticas se obtienen con buenos rendimientos a partir de aminas primarias y compuestos carbonílicos como aldehídos o cetonas. A su vez, estas iminas pueden originar nuevas aminas las que sometidas a la reacción de metilación exhaustiva de Hofmann, llevan a la formación de alquenos de bajo grado de sustitución (Regla de Hofmann).

Empleando como materia prima 1 mol de 3,6-dimetil-1,4-fenilendiamina y 2 mol de *p*-nitrofenilmetilcetona, sintetice la imina correspondiente y muestre la secuencia de reacciones necesaria para obtener, a partir de esta última, el 4-etenilnitrobeneno. Utilice todos los reactivos orgánicos o inorgánicos que considere necesarios.

150. Empleando ciclohexilaldehído como única fuente de carbono, sintetice la amina I. Para esto utilice todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios.

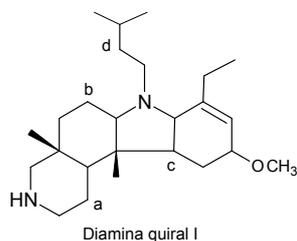


151. Complete el esquema de reacción:

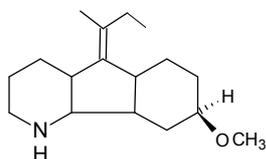


- b) Empleando la química de las aminas, sintetice el *p*-aminofenol a partir de benceno y todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios.

152. A partir de la diamina quirral **I**, muestre los productos de la reacción de degradación de Hofmann aplicada una vez, y en forma separada, a los centros (N-a), (N-b), (N-c) y (N-d).

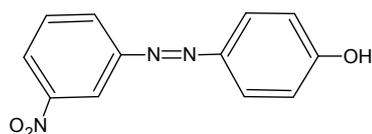


153. La aplicación de repetidas operaciones empleando las condiciones de metilación exhaustiva de Hoffman sobre la amina dada, conduce a la síntesis de una mezcla de 2 trienos. Desarrolle las reacciones mostrando la estructura del dieno precursor escogido y la de los 2 productos finales señalados.

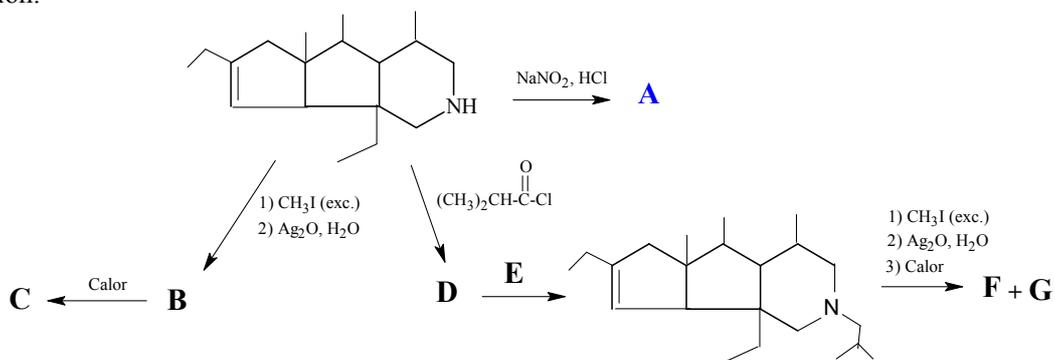


154. Describa, señalando la estructura de los reactantes y de los intermediarios (cuando existan), así como también los medios empleados en las tres rutas propuestas para la síntesis de la 2-fenil-1-metilpentanamina:
- Ruta i) Reacción entre amoniaco y 2-bromo-3-fenilhexano.
 Ruta ii) Reacción entre 2-bromo-3-fenilhexano y azida de sodio, seguido de una reducción adecuada.
 Ruta iii) Reacción entre ftalimida de potasio y 2-bromo-3-fenilhexano, seguido de hidrólisis adecuada.
- b) Justifique qué ruta es la más conveniente para lograr la síntesis del compuesto deseado.

155. Las sales de arildiazonio derivadas de aminas primarias sufren dos tipos de reacciones. La sustitución nucleofílica con pérdida de nitrógeno gaseoso y la reacción de acoplamiento para formar azo compuestos. Sintetice el compuesto dado empleando como único material de partida aromático el 1,3-dinitrobenzoceno.

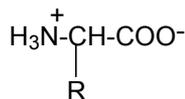


156. De acuerdo a sus conocimientos de la química de compuestos nitrogenados, complete el siguiente esquema de reacción:



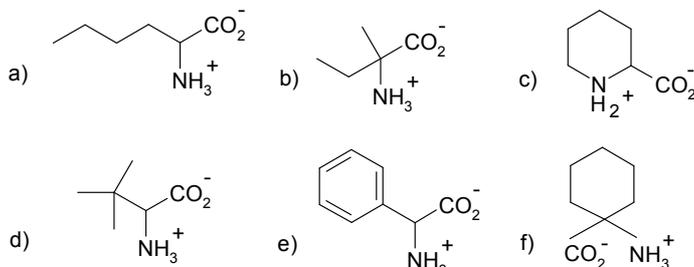
AMINOÁCIDOS Y PROTEÍNAS

R	Aminoácido (A.A.)
-H	Glicina (Gli)
-CH ₂ -	Fenilalanina (Phe)
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	Leucina (Leu)
-CH ₃	Alanina (Ala)
-CH ₂ CH ₂ COOH	Ác. Glutámico (Glu)
-CH ₂ COOH	Ác. Aspártico (Asp)
-(CH ₂) ₂ C O NH ₂	Glutamina (Gln)
-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	Isoleucina (Ile)
-CH ₂ SH	Cisteína (CySH)
-(CH ₂) ₃ NH-C(=NH)-NH ₂	Arginina (Arg)
-CH(CH ₃) ₂	Valina (Val)

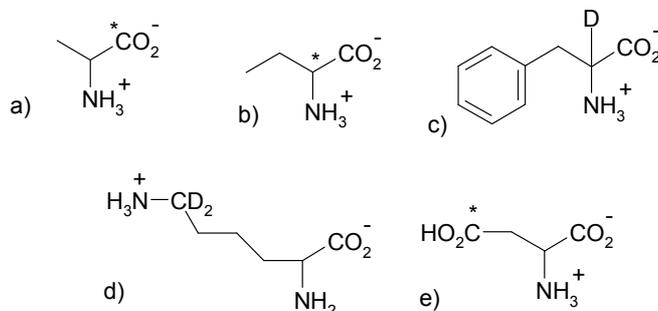


157. Asigne los siguientes valores de punto isoelectrónico (PI), 3,0; 5,7 y 10,8 a los aminoácidos (A.A.) glutamina, ácido aspártico y arginina, justifique brevemente su respuesta.

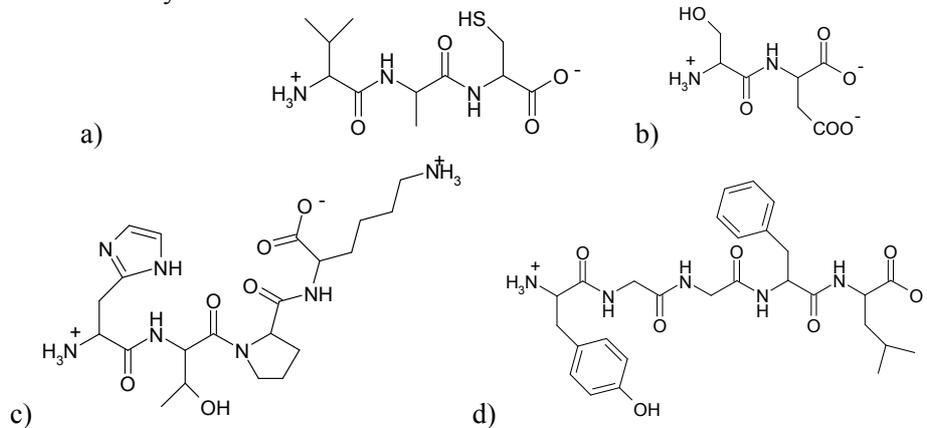
158. Sintetice los siguientes aminoácidos:



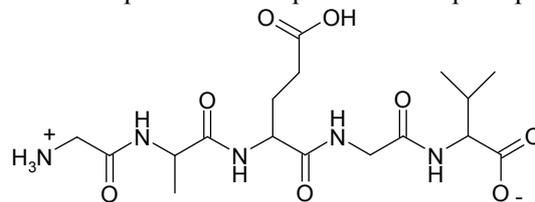
159. Para las investigaciones en bioquímica, se requiere del uso de algunos aminoácidos marcados. Indique como poder sintetizarlos. La fuente de ¹⁴C proviene de Ba¹⁴CO₃ y Na¹⁴CN. El Deuterio proviene de D₂O, LiAlD₄, o D₂.



160. Identifique las siguientes estructuras como péptidos, dipéptidos, etc. Marque el enlace peptídico y reconozca los aminoácidos constituyentes:



161. Unos de los productos de la hidrólisis parcial de una proteína es el pentapéptido siguiente:



Sin considerar la reacción de degradación de Edman, indique detalladamente, cuales son los pasos necesarios para ratificar la secuencia aminoacídica propuesta (desarrolle ecuaciones cuando sea necesario).

162. El glutatión es un tripéptido que se encuentra en la mayoría de las células vivas. La hidrólisis parcial origina CySH, Glu, Gli y los dipéptidos Glu-CySH y CySH-Gli:
- Asigne la secuencia correcta del glutatión.
 - Se ha descrito que el ácido glutámico forma una unión peptídica en el glutatión con el grupo $-\text{COOH}$ de la cadena lateral en vez del grupo $-\text{COOH}$ adyacente al grupo amino. Escriba la estructura del glutatión.
 - Explique si los análisis de residuo N- y C- terminal le hubieran servido para determinar la secuencia aminoacídica correcta del glutatión. Comente brevemente estos métodos.

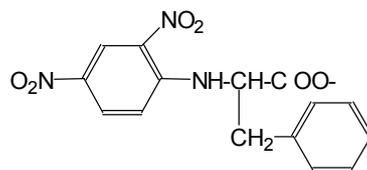
163. Las gastrinas son hormonas heptadecapeptídicas. Estimulan la secreción de ácido gástrico en los mamíferos. La gastrina de gato tiene la siguiente forma empírica: $\text{Ala}_2\text{Asp}_1\text{Gly}_2\text{Glu}_5\text{Leu}_1\text{Met}_1\text{Phe}_1\text{Pro}_1\text{Trp}_2\text{Tyr}_1$. Por tratamiento con quimotripsina se aíslan 4 fragmentos peptídicos:

I Glu-Gly-Pro-trp II Gly-Trp III Leu-Glu-Glu-Glu-Glu-Ala-Ala-Tyr IV Met-Asp-Phe

El análisis de grupos terminales indica que la unidad N-terminal es Glu y que la C-terminal es Phe. Indique las dos posibles estructuras para la gastrina de gato.

164. Determine la estructura del octapéptido analizado en función de los siguientes resultados experimentales:

- Al tratar el octapéptido con hidracina (anh.) y analizar los productos se detectó la presencia de leucina como A.A. libre.
- Al tratar con el reactivo de Sanger se obtuvo el siguiente derivado:



- c) Al realizar una hidrólisis empleando HCl (6N) se obtiene una solución, la cual al ser analizada empleando cromatografía de intercambio catiónico y test de ninhidrina, arroja los siguientes valores de área para los A.A. identificados.

A.A. Identificado	Area	A.A. Identificado	Area
Leucina	42685	Fenilalanina	14231
Alanina	28459	Glicina	14328
Ác. glutámico	14278		

- d) Como resultado de la hidrólisis parcial del polipéptido se obtuvieron e identificaron los siguientes péptidos: Gli-Glu. Ala-Leu-Leu. Ala-Gli, Phe-Leu, Ala-Leu y Glu-Ala.

165. Somastostatina es una hormona polipeptídica que presenta diversas funciones, como por ejemplo la regulación de la insulina. Por lo tanto se ocupa para el tratamiento de algunos tipos de diabetes. Somastostatina posee un puente de azufre que después de su ruptura con ácido fórmico sólo produce una cadena peptídica.

- a) Por tratamiento de esa cadena con tripsina se obtiene:

I	Ala-Gly-Cys(SO ₃ H)-Lys	II	Thr-Phe-Thr-Ser-Cys(SO ₃ H)
III	Asn-Phe-Phe-Trp-Lys		

- b) Por hidrólisis del polipéptido con quimotripsina se obtiene:

I	Lys-Thr-Phe	II	Thr-Ser-Cys(SO ₃ H)	III	Phe
IV	Trp	V	Ala-Gly-Cys(SO ₃ H)-Lys-Asn-Phe		

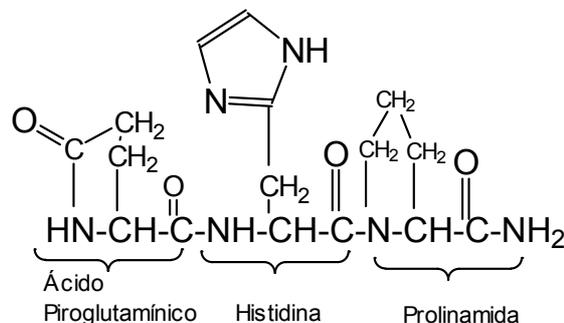
Escriba la secuencia de aminoácidos en la cadena peptídica.

166. Se desea preparar el dipéptido Glicil(L)- isoleucina. Indique todos los pasos y reacciones involucradas en su síntesis. Utilice como reactivo de partida Acetamido malonato de dietilo, glicina y todos los reactivos orgánicos e inorgánicos necesarios.

167. Escriba todos los pasos para la síntesis del pentapéptido Ala-Val-Phe-Ala-Ala. Ocupe como grupo N-protector el grupo benciloxicarbonilo y ocupe DCC para el acoplamiento.

168. Escriba la síntesis del péptido Ala-Val-Phe-Ala-Ala-Ala-Val-Phe-Ala-Ala.

169. La estructura que se muestra es la molécula de la hormona tirotropina (TRH o Hormona de liberación tirotropina - Thyrotropin-Releasing-Hormons).



Esta hormona es segregada del hipotálamo y produce la liberación de tirotropina en la hipófisis la que a su vez estimula la tiroides. La tiroides produce hormonas como la tiroxina, que en general produce efectos de control en el

metabolismo. Para la primera aislación de TRH se requirió de cuatro toneladas de tejido del hipotálamo, de los cuales sólo un miligramo de la hormona se pudo extraer. Como puede verse es mejor la preparación en laboratorio que la extracción de fuentes naturales. Indique una síntesis de THR a partir de Glu, His y Pro. Considere que el ácido piroglutamínico es solo la lactama de Glu y que puede sintetizarse fácilmente por calentamiento de Glu entre 135° y 140° C.

170. Desarrolle las siguientes síntesis:

