

Imanol Tellitu

**University of the Basque Country
(UPV/EHU)**

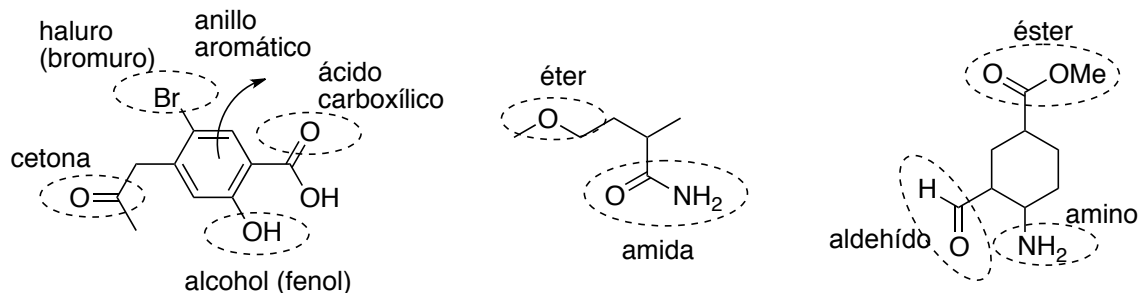
Química Orgánica en Biociencias

Material de apoyo

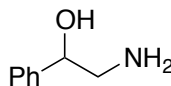
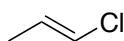
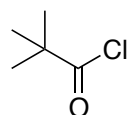
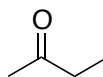
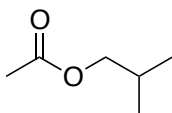
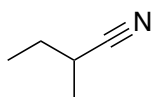
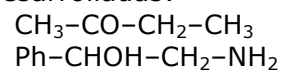
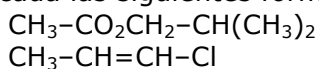
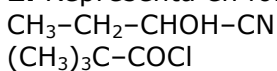
**Soluciones a los ejercicios
de autoevaluación**



1. Señala los grupos funcionales que incorporan estas tres moléculas



2. Representa en forma simplificada las siguientes fórmulas semidesarrolladas:



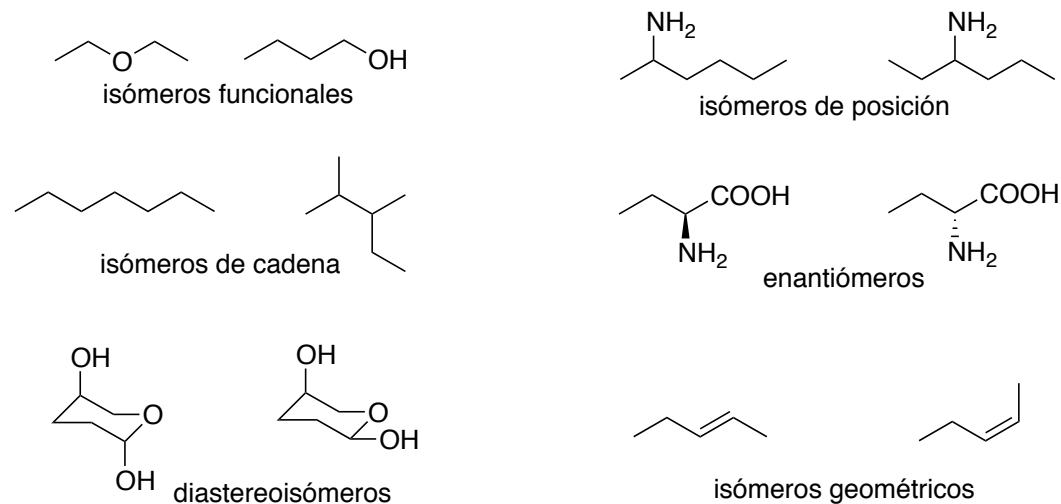
3. Rellena las casillas correspondientes:

	átomo	pares de electrones no enlazantes	hibridación y ángulos aproximados de enlace
	1	2	sp^2 (120°)
	2	0	sp^3 (109.5°)
	3	0	sp^2 (120°)
	4	0	sp^3 (109.5°)
	5	1	sp^3 (109.5°)
	6	0	sp (180°)

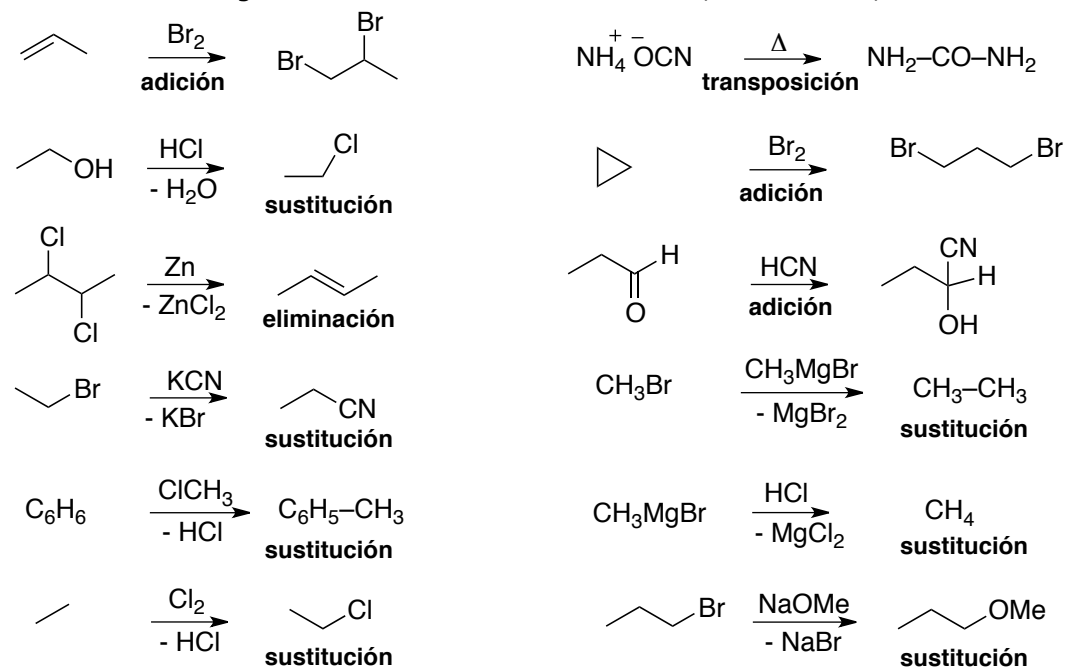
4. Deduce la configuración absoluta de las siguientes estructuras, así como las relaciones existentes entre ellas:

	<p>1 y 2 enantiómeros 1 y 3 idénticos (conformeros) 2 y 3 enantiómeros</p>
--	--

5. Pon ejemplos de pares de compuestos que presenten la siguiente relación entre ellos:
- a) isómeros funcionales b) isómeros de posición c) isómeros de cadena
 d) enantiómeros e) diastereoisómeros f) isómeros geométricos



6. Indica si las siguientes reacciones son de adición, eliminación, sustitución o transposición:



7. Define los siguientes términos:

- a) Reactivo nucleófilo b) Reacción polar c) Ruptura heterolítica de enlace
 d) Reactivo electrófilo e) Reacción de eliminación f) Ruptura homolítica de enlace

- a) Especie que aporta un par de electrones para formar un nuevo enlace con una especie que los acepta.
 b) Reacción que transcurre por un mecanismo iónico.
 c) Tras la ruptura de un enlace covalente, uno de los dos fragmentos generados queda con exceso de carga y el otro, con defecto de carga.
 d) Especie que acepta un par de electrones para formar un nuevo enlace con una especie que los cede.
 e) Proceso mediante el cual un sustrato libera un grupo de átomos generando en él una insaturación.
 f) Tras la ruptura de un enlace covalente, ambos fragmentos generados quedan con un electrón cada uno provenientes del enlace original que se ha escindido.

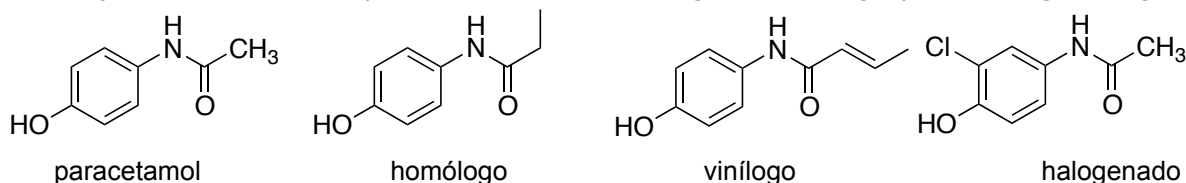
8. Indica cuáles de las siguientes especies son nucleófilas y cuáles electrófilas:

- (a) amoniaco; (b) anión etóxido; (c) cloruro de cinc;
 (d) anión acetiluro; (e) radical hidruro; (f) anión benciluro;
 (g) eteno; (h) trifluoruro de boro; (i) anión amiduro

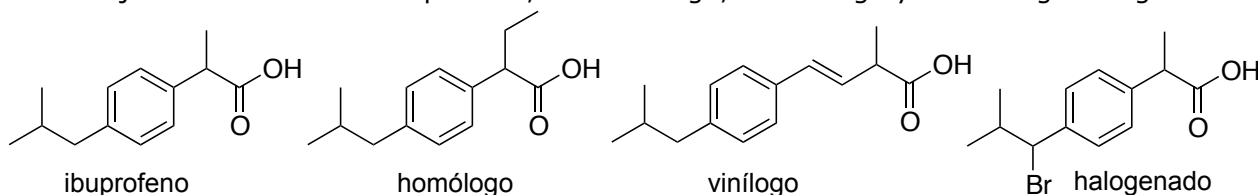
Nucleófilas: a), b), d), e), f), g), i)

Electrófilas: c), h)

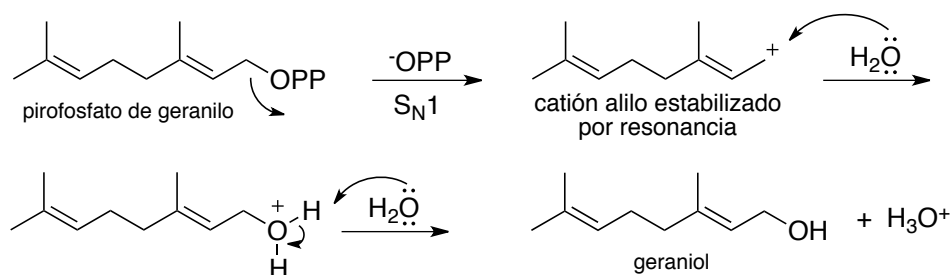
9. Dibuja la estructura del paracetamol, un homólogo, un vinílogo y un análogo halogenado.



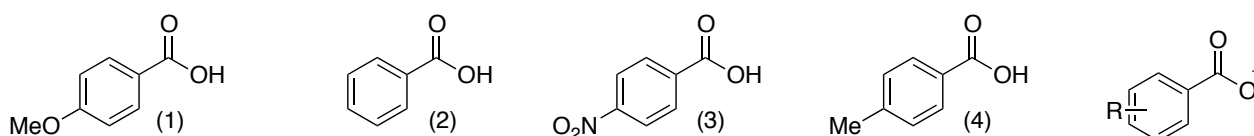
10. Dibuja la estructura del ibuprofeno, un homólogo, un vinílogo y un análogo halogenado.



11. Propón una descripción mecanística de la transformación de pirofosfato de geraniol en geraniol.



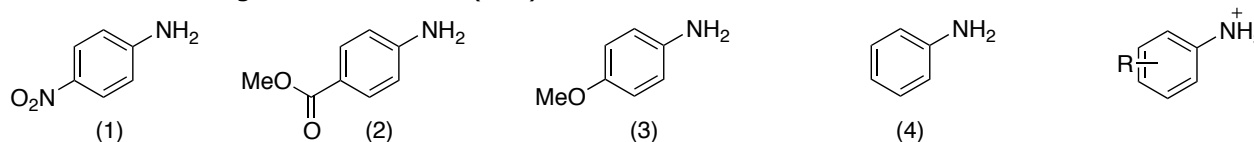
12. Ordena los siguientes ácidos benzoicos (1-4) en orden creciente de acidez.



Para valorarlo debemos considerar en qué casos la carga negativa de la base conjugada benzoato está mejor estabilizada (más deslocalizada por el anillo). Aquellos sustituyentes electroattractores (NO₂) la deslocalizarán mejor, la estabilizarán y favorecerán el equilibrio ácido-base hacia la forma básica, es decir, comunicarán mayor acidez a la molécula inicial. La situación es inversa para grupos electrodadores (OMe, Me).

Por lo tanto, el orden de acidez creciente de esos cuatro ácidos benzoicos se ordenarán $1 < 4 < 2 < 3$

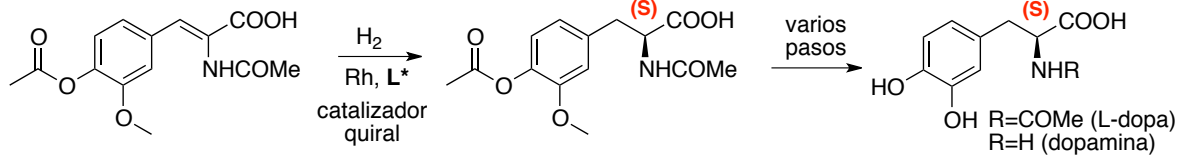
13. Ordena las siguientes anilinas (1-4) en orden creciente de basicidad.



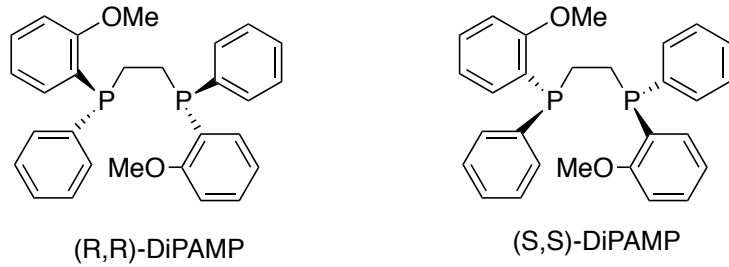
Para valorarlo debemos considerar en qué casos el par de electrones sobre el nitrógeno se va a ceder con mayor facilidad a un protón para generar la sal de amonio conjugada. Aquellos sustituyentes electroattractores (COOMe, NO₂) impedirán tal cesión y convertirán a la anilina en bases más débiles. Por contra, los grupos electrodadores (OMe) facilitarán esa cesión de carga y las consideraremos bases más fuertes. La capacidad de aceptar carga del grupo COOMe es inferior a la del grupo nitro.

Por lo tanto, el orden de basicidad creciente de esas cuatro anilinas será $1 < 2 < 4 < 3$

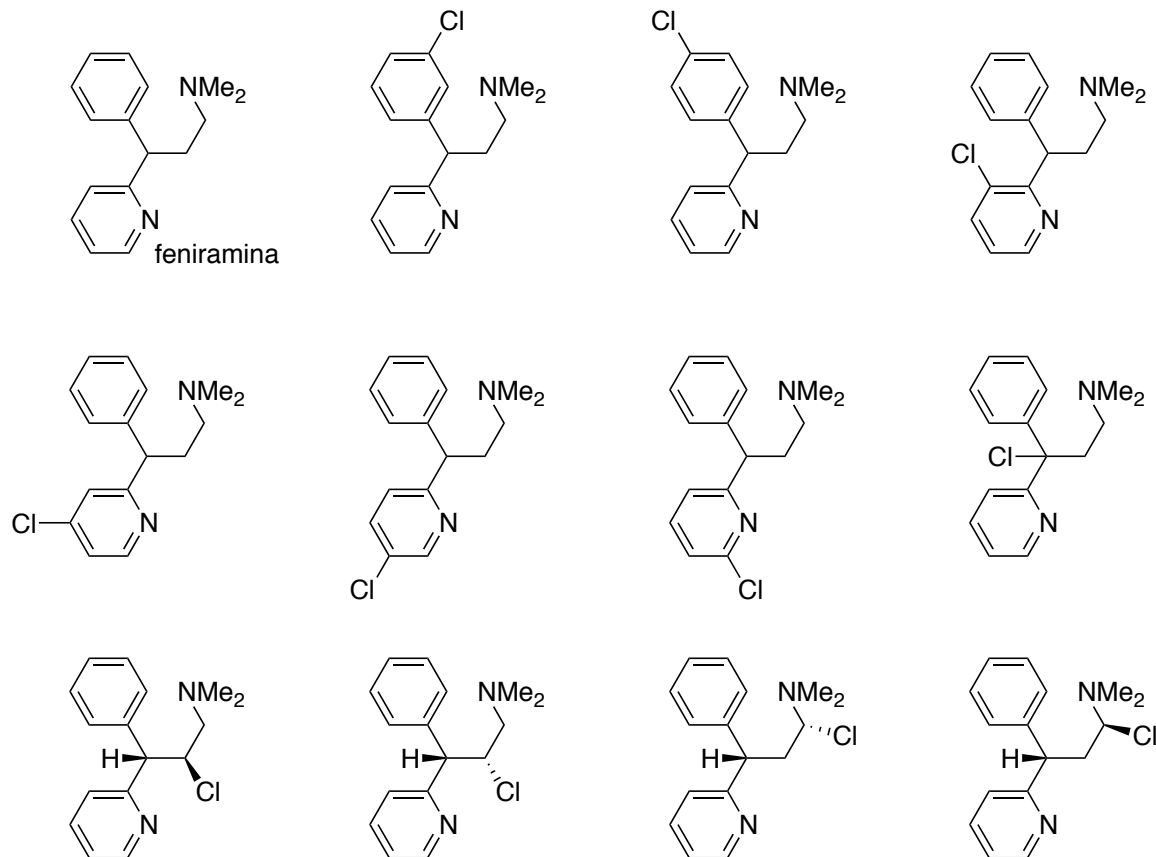
14. En la obtención de la L-dopa se siguió el esquema de la figura en donde L* representa [(R,R)-diPAMP Rh(COD)⁺]. Indica cómo obtener el mismo derivado pero de configuración R.



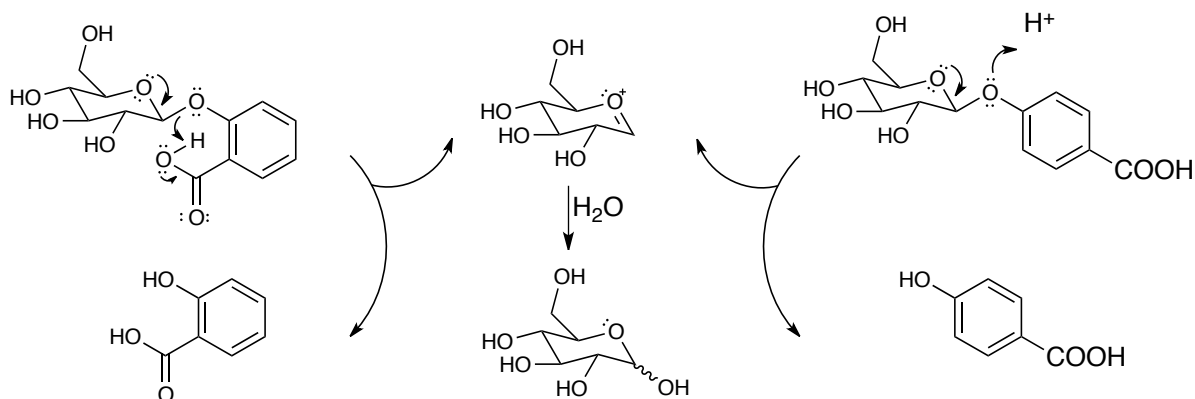
Se llegará al enantiómero opuesto empleando el ligando quiral opuesto al anterior. Véase la siguiente figura.



15. La halogenación es un proceso común en la obtención de análogos de fármacos para los que se busque la mejora de sus propiedades. Indica qué derivados monoclorados puede obtenerse a partir de la feniramina.

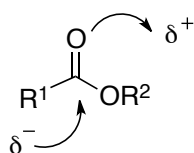
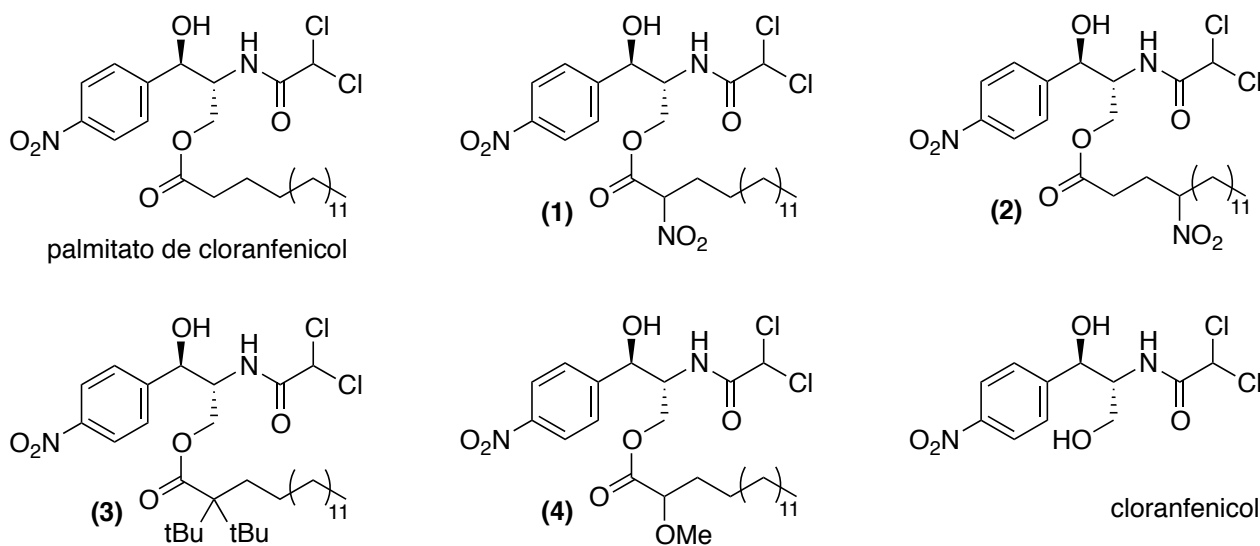


16. El orto-carboxifenil- β -D-glucósido se hidroliza a una velocidad 10.000 veces superior a su análogo para-sustituido. Explica este hecho.



En el caso de la izquierda (isómero orto), la hidrólisis se facilita por la asistencia anquimérica que le facilita el grupo hidroxilo (ácido) del adyacente grupo carboxílico. En el caso de la derecha, tal situación no es posible.

17. El palmitato de cloranfenicol representa un claro ejemplo de profármaco en el que el grupo éster se hidroliza, una vez ingerido, para liberar su principio activo. Ordena el siguiente grupo de ésteres de cloranfenicol en orden creciente a su hidrólisis.



La hidrólisis de un éster se facilitará cuando el acceso del nucleófilo anión hidróxido (hidrólisis en medio básico) al grupo carbonilo esté mejor facilitado. Esta situación ha de contemplarse desde dos vertientes. Cuando la posición adyacente al grupo carbonilo esté sustituida por grupos, en particular, voluminosos, el proceso estará impedido por efectos estéricos (caso 3). Si en esa posición ubicamos sustituyentes con átomos electronegativos, el déficit de carga sobre el carbono carbonílico se acrecentará y la hidrólisis se facilitará por efectos electrónicos. Es el caso de 1, 2 y 4. Siendo el grupo nitro un grupo de mayor carácter electroattractor por inducción que el grupo

metoxilo, 1 se hidrolizará mejor que 4. No obstante, este efecto se diluye con rapidez a medida que nos alejamos del grupo carbonilo por la cadena carbonada. Por ello, el grupo nitro en 3 apenas ejercerá ningún efecto en la velocidad de hidrólisis.

Así, respecto a su creciente velocidad de hidrólisis ordenaremos $3 < 2 < 4 < 1$.