**QUÍMICA ORGÁNICA I – 1er parcial, 2018.**

1. Los aminoácidos son la unidad estructural de las proteínas.

Son moléculas orgánicas constituidas por una amina, un aminoácido

ácido carboxílico y una cadena lateral (R) que puede ser

de características tanto polares como apolares. Dibuje la estructura verdadera de un aminoácido teniendo en cuenta que todos son sólidos cristalizables con puntos de fusión por encima de 200°C.

Los aminoácidos tienen en su estructura un grupo ácido carboxílico (-COOH) que cede un protón al grupo básico presente, la amina (-NH2). Por lo tanto la forma más correcta de escribir la estructura real de un aminoácido cualquiera, independientemente de la naturaleza del sustituyente R, es en forma iónica:



Esta estructura iónica explica los puntos de fusión elevados, mayores a 200 °C. La presencia de cargas formales define la naturaleza iónica de las interacciones presente en este sólido.

1. Dados los siguientes hidrocarburos, plantee los equilibrios de acidez para cada uno. Ordénelos en forma creciente de pKa. JRS.

Equilibrios de acidez:



En la molécula 1 el hidrógeno ácido es bencílico, para el resto de las moléculas los hidrógenos ácidos son alílicos. En el hidrocarburo 2, la acidez es la más pronunciada ya que la base conjugada genera una estructura aromática , lo cual lleva a una ganancia de estabilidad. El anión generado para el equilibrio 1 estabiliza su carga negativa por resonancia extendida con el anillo aromático; en este caso tanto el ácido como su base conjugada son aromáticos. Para las moléculas 3 y 4 la estabilidad de la base conjugada es similar, estabilizándose la carga negativa de la base conjugada por resonancia en ambos casos.

1. El siguiente heterociclo presenta un fuerte carácter ácido. Explique.

El equilibrio de acidez para el heterociclo es:



Si la molécula pierde el hidrógeno alílico adyacente al N, toda la molécula adquiere aromaticidad. Si se cuentan los electrones pi de los anillos fusionados son 10, por lo tanto n=2. La ganancia de estabilidad por aromaticidad sobre la base conjugada explica el comportamiento ácido.

1. 

Dibuje las seis estructuras de resonancia más importantes para la siguiente molécula e indique cuáles átomos se encuentran en el mismo plano del anillo.



1. Dadas las siguientes moléculas, que poseen PM iguales o muy próximos y sus respectivos puntos de fusión:

Explique:

1. ¿Por qué el oxano posee un Pf tan alto comparado con las otras moléculas?

Molécula más compacta, se acomoda mejor en el cristal y requiere más energía para pasar a la fase líquida.

1. ¿Qué hace que 1-pentanol posea un Pf mayor a pentanal?

Presencia de puente hidrógeno, fundamentalmente.

1. La diferencia de casi 40 °C entre los Pf de 1-pentanol y 3-pentanona ¿cómo puede explicarse?

Estructura más compacta de la 3-pentanona. El puente hidrógeno aquí es secundario, fijarse que a pesar de poder formarlo el Pf de 1-pentanol es muy infierior al de 3-pentanona.

1. ¿Entre los Pf de 3-pentanona y el pentanal hay casi 50 °C de diferencia ¿Cómo se explica?

Idem a c.

1. Para las mismas moléculas del punto 2. Los Peb. son, respectivamente, los siguientes: 88, 138, 101 y 103 °C.
2. El hecho de que oxano posea el Peb más abajo y el Pf más alto ¿Qué nos dice de los factores que influyen para cada propiedad?

Son causas diferentes: para Pf importa la geometría compacta, pero en Peb. afectan más las fuerzas intermoleculares más fuertes: puente H, y dipolo-dipolo permanentes.

1. ¿Cuál es el factor que hace que 1-pentanol posea el Peb. más alto?

Puente Hidrógeno

1. Explique porque la diferencia en los Peb entre 3-pentanona y pentanal es de apenas 2 °C.

Ambas moléculas presentan el mismo tipo de interacción: dipolos permanentes debido al carbonilo. El efecto de la estructura es secundaria y por eso la diferencia entre Peb es escasa.

1. Comparando oxano con 3-pentanona y pentanal ¿A qué puede atribuirse los Peb notablemente mayores de los dos últimos?

A que sus dipolos permanentes son más fuertes por tener carbonilos (enlaces dobles polares). El oxano posee enlaces simples C—O.

1. A 100°C el benceno tiene una presión de vapor de 1357 mmHg y el tolueno de 558mmHg. Si estas sustancias forman soluciones ideales binarias, calcular la composición de la solución que hierve a 100°C y presión atmosférica. ¿Cuál es la composición del vapor generado?

Resolución:

**Datos: P\*A= 1357 mmHg; P\*B=558 mmHg; PT= 760 mmHg (1 atm)**

Para el líquido (ley de Raoult): Para el vapor (ley de Dalton):

ppA = P\*A.XA ppA = PT . YA

ppB = P\*B.XB ppB = PT . YB

XA = 1- XB

Para calcular las fracciones molares de ambos componentes planteo 2 ecuaciones con dos incógnitas y reemplazo XA por 1- XB y despejo XB = 0,747 y XA = 0,253.

Si ambas fases están en ebullición, se igualan las presiones parciales de cada componente y de esa igualdad se despejan las fracciones molares en el vapor, YA = 0,452 e YB = 0,548.

De ambos componentes, el identificado como A es el benceno en este caso, que resulta ser el más volátil. Por lo cual, el resultado obtenido es lógico ya que se observa que el vapor esta enriquecido en benceno.

1. Discuta la siguiente afirmación: “una sustancia que presenta un rango de fusión pequeño demuestra una pequeña impurificación”



**M**

**N**

Si observamos el gráfico, un sólido de composición M (línea bordó) tiene menor cantidad de B y tiene un rango de fusión más amplio. En el caso del sólido de composición N (línea celeste) tiene mayor cantidad de B, se acerca más a la composición eutéctica de menor punto de fusión por lo cual el rango de fusión observado es más estrecho.

|  |  |
| --- | --- |
| Punto de fusión | 178 – 179 ºC |
| Presión de vapor a varias temperaturas |
| 78 ºC | 6,4 mmHg |
| 127,4 ºC | 66,3 mmHg |
| 157,9 ºC | 218,5 mmHg |
| 182,6 ºC | 405,3 mmHg |

Teniendo en cuenta los siguientes datos de una sustancia pura, describa el procedimiento y las condiciones prácticas necesarias para purificarla si se encuentra contaminada por una impureza no volátil.

Para purificar por sublimación debo trabajar por debajo del punto de fusión, para evitar el cambio de estado sólido-líquido. Según los datos presentados en la tabla, para una temperatura de 182,6 °C la presión de vapor de la sustancia es inferior a la presión atmosférica y en esta combinación la sustancia se encuentra fundida ya que la temperatura es superior al punto de fusión (178 – 179 ºC). Para las demás combinaciones dadas, todas las temperaturas son inferiores al punto de fusión y las presiones de vapor son inferiores a la presión atmosférica. Esto significa que para sublimar este sólido debo hacer vacío hasta igualar la presión de vapor dada como dato y calentar a esa temperatura. Conviene escoger unas condiciones que no requieran tanto vacío y que me asegure, al mismo tiempo, que la presencia de la impureza no rebaje el punto de fusión por debajo del dato:

|  |  |
| --- | --- |
| 127,4 ºC | 66,3 mmHg |

No conviene elegir la combinación: 157,9 ºC 218,5 mmHg por si la presencia de la impureza rebaja el punto de fusión de la sustancia por debajo de este valor.