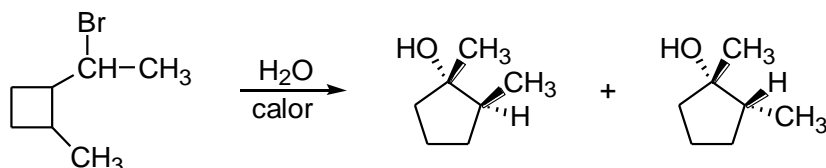


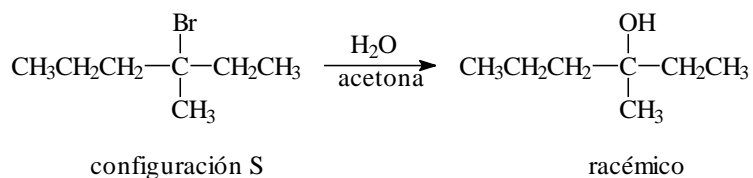


PROBLEMARIO

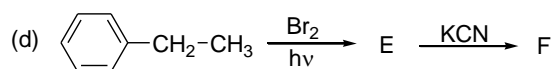
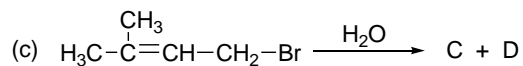
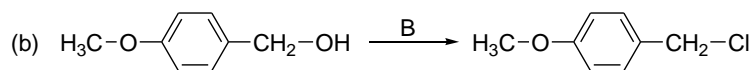
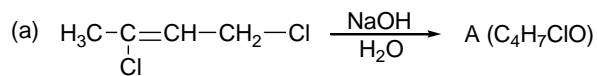
1.- Proponga un mecanismo razonable para la siguiente reacción. Tenga en cuenta que el mecanismo debe justificar la estereoquímica de los productos.



2.- Explique utilizando mecanismos de reacción porqué el (S)-3-bromo-3-metilhexano reacciona en acetona acuosa para dar 3-metil-3-hexanol racémico.



3.- En las siguientes reacciones identifique los productos o reactivos según el caso (letras A → F).



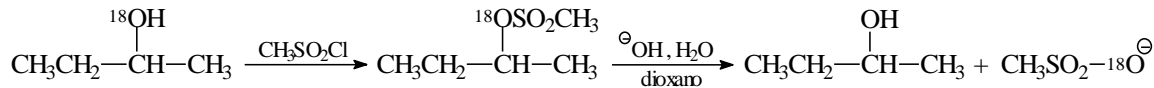
4.- Cuando el (S)-1-bromo-1-fluoroetano reacciona con un equivalente de metóxido de sodio se obtiene un producto de fórmula $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{X}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ donde X = halógeno.

- Cuál es el halógeno correspondiente?
- Proponga un mecanismo de reacción utilizando estructuras en perspectiva para reactantes, estado de transición y productos.
- El producto muestra retención o inversión de configuración?

5.- Indique cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas para las reacciones tipo S_N2:

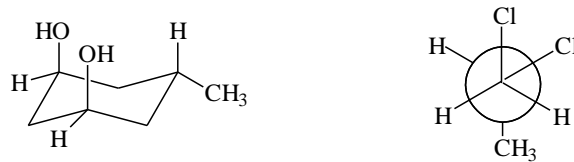
- los haluros de alquilo terciarios reaccionan más rápidamente que los secundarios,
- la configuración absoluta del producto es la opuesta a la que corresponde al compuesto de partida cuando se utiliza un sustrato ópticamente activo.
- La reacción muestra una cinética de primer orden,
- La velocidad de reacción depende marcadamente de la nucleofilicidad del nucleófilo atacante.

6.- El (R)-2-butanol marcado con ¹⁸O se somete a la siguiente reacción:

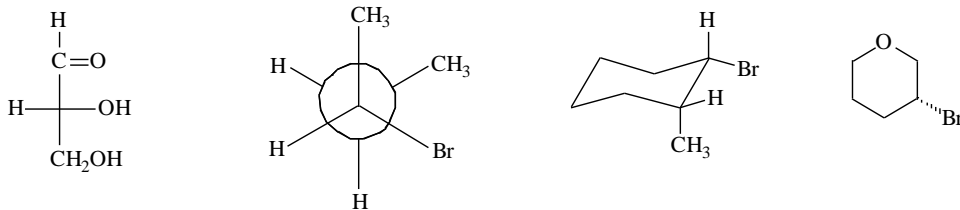


¿Cuál es la configuración absoluta del 2-butanol producto de la reacción?

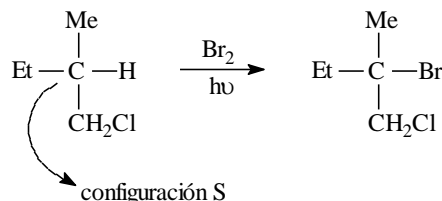
7.- Para las siguientes estructuras, asigne configuraciones R o S a cada uno de los carbonos estereogénicos que usted encuentre.



8.- Para cada uno de los carbonos estereogénicos que usted encuentre en los siguientes compuestos, asigne sus configuraciones absolutas R o S.



9.- Prediga cual será la configuración absoluta del producto de la siguiente reacción. **Explique su respuesta.**



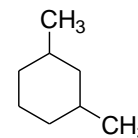
10.- Para el siguiente compuesto:

$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$$

- determine el número total de estereoisómeros que posee y dibújelos en proyecciones de Fischer,
- asigne configuraciones absolutas (*R* o *S*) a los carbonos estereogénicos, y
- indique la relación estereoquímica que existe entre los estereoisómeros (enantiómeros o diastereoisómeros).

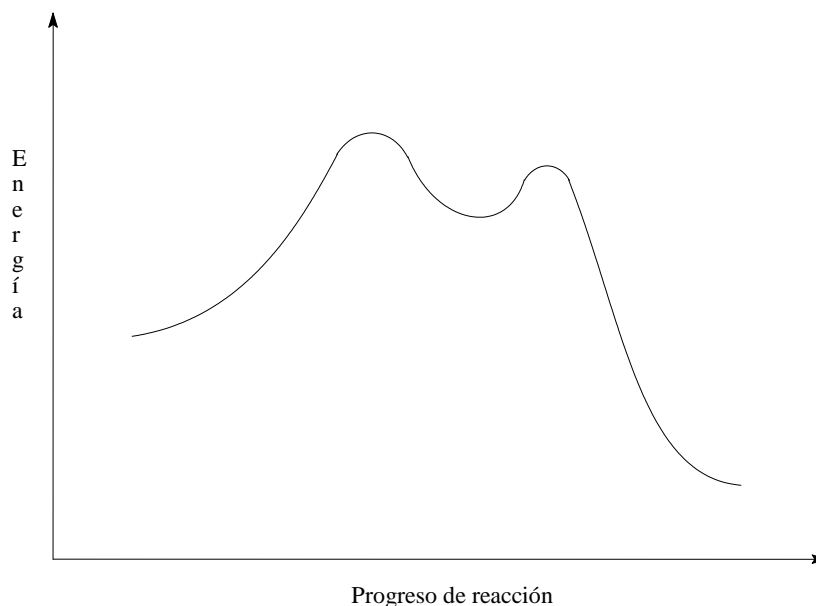
11.- Para el siguiente compuesto:

- determine el número total de estereoisómeros que posee y dibújelos en conformaciones tipo silla,
- asigne configuraciones absolutas (*R* o *S*) a los carbonos estereogénicos, y
- indique la relación estereoquímica que existe entre los estereoisómeros (enantiómeros o diastereoisómeros).

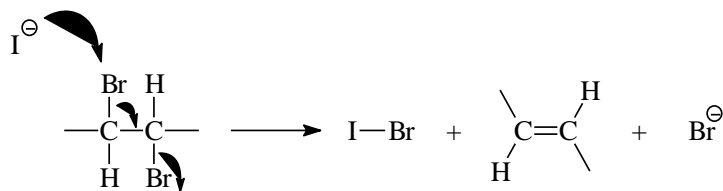


12.- Considerando el perfil de energía de reacción mostrado, responda las siguientes preguntas:

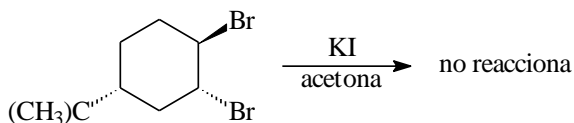
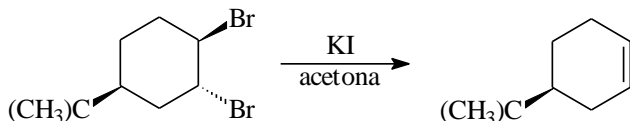
- ¿de cuántos pasos consta la reacción?,
- identifique la energía de activación para cada paso,
- ¿es la reacción general endotérmica o exotérmica?, ¿cuál es el signo de ΔH° ?,
- ¿cuáles puntos de la curva corresponden a intermediarios?, ¿cuáles puntos corresponden a estados de transición?,
- identifique el estado de transición del paso que determina la velocidad, y
- diga si este perfil corresponde a una reacción S_N1 o a una reacción S_N2 .



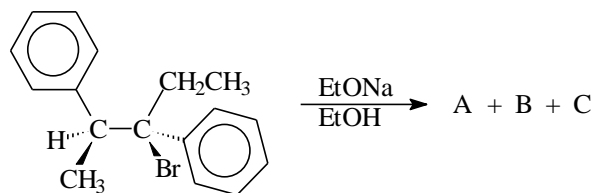
13.-El yoduro de potasio reacciona con dibromuros vecinales para dar alquenos por eliminación E2 de dos átomos de bromo.



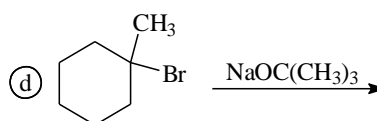
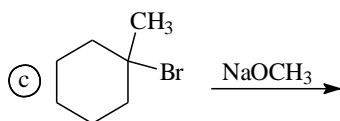
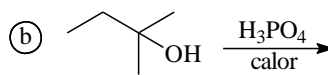
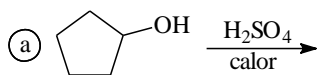
Los compuestos siguientes muestran diferentes velocidades de desbromación. Uno de ellos reacciona con bastante rapidez, mientras que el otro parece no reaccionar. Explique esta sorprendente diferencia de velocidades.



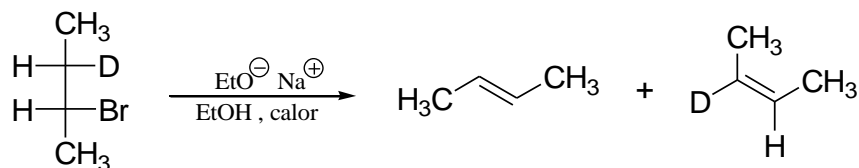
14.- Para la siguiente reacción, determine las estructuras y estereoquímica para los productos A, B y C. Justifique su respuesta mediante mecanismos de reacción.



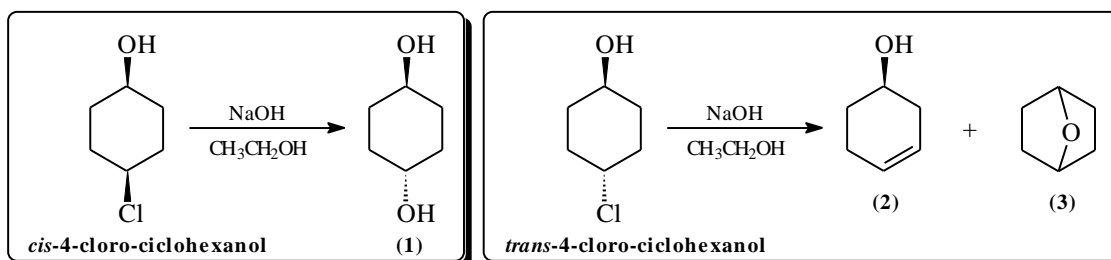
15.- Prediga los productos de las reacciones siguientes. Cuando se espere más de un producto, indique cuál será el principal.



16.- Proponga un mecanismo de reacción para la siguiente transformación. Su mecanismo debe explicar claramente la estereoquímica de los productos.



17.- Cuando el *cis*-4-clorociclohexanol reacciona con hidróxido de sodio en etanol, da solamente el producto *trans*-1,4-ciclohexanodiol (1). Bajo las mismas condiciones de reacción, *trans*-4-clorociclohexanol da 3-ciclohexenol (2) y el éter bicíclico (3).



- Proponga un mecanismo para la formación del producto (1) que explique su estereoquímica y utilizando estructuras tipo silla.
- Proponga un mecanismo para la formación del producto (2) utilizando estructuras tipo silla.
- Proponga un mecanismo para la formación del producto (3) utilizando estructuras tipo silla y explique por qué se forma a partir del isómero *trans* del 4-clorociclohexanol pero no a partir del isómero *cis*.

18.- Proponga un mecanismo para la siguiente reacción:

