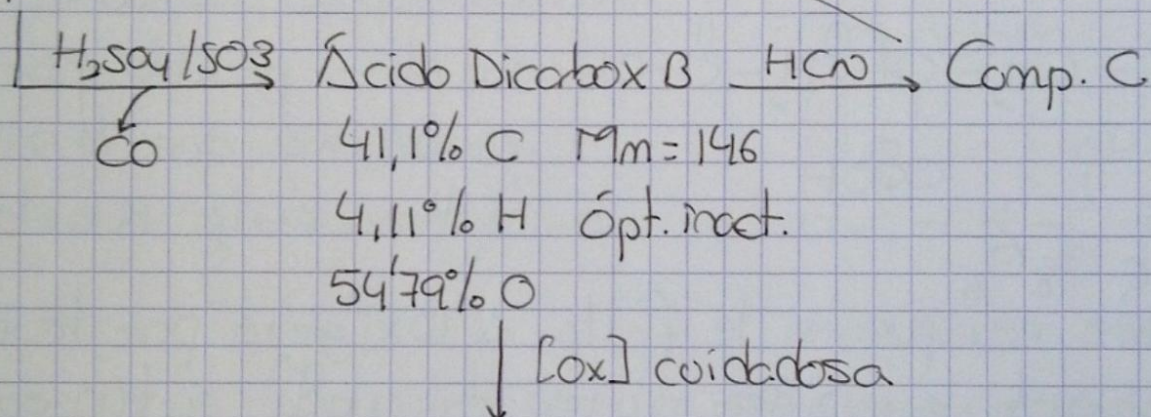
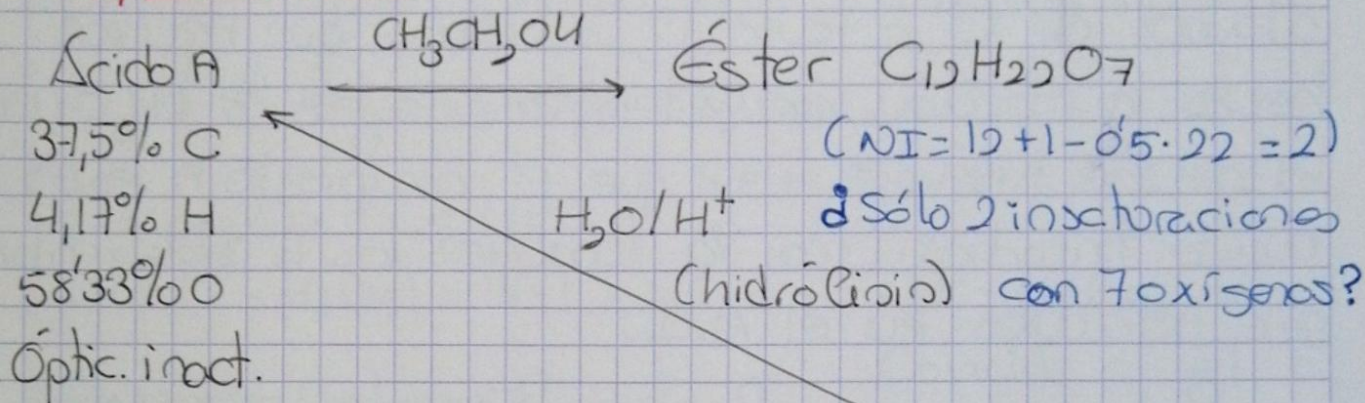
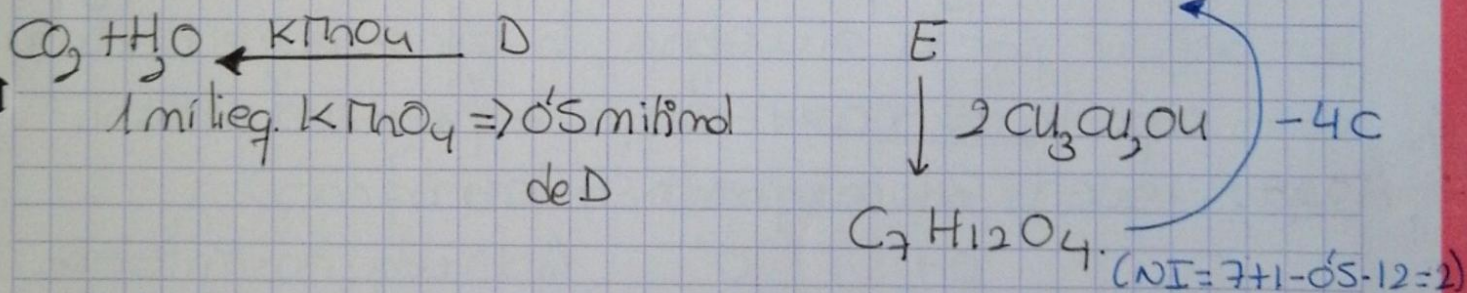


Examen Galicia 1997.-

Ejercicio Q.4.-



Ác. Dicarboxil + Ác. dicarbox.



Calculamos la fórmula empírica del compuesto A.

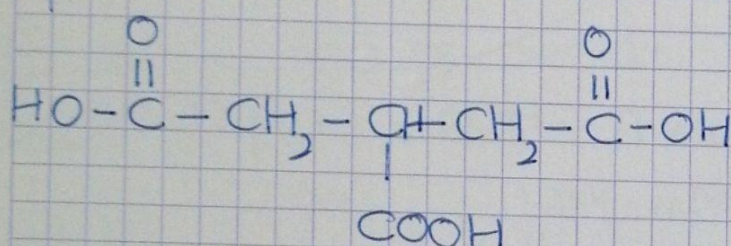
$$\begin{array}{l}
 100 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l}
 37,5 \text{ g C} \rightarrow n(\text{C}) = 3,125 \rightarrow 1 \quad \text{C} = 6 \\
 4,17 \text{ g H} \rightarrow n(\text{H}) = 4,17 \rightarrow 1,33 \times 6, \text{ H} = 8 \\
 58,33 \text{ g O} \rightarrow n(\text{O}) = 3,646 \rightarrow 1,167 \quad \text{O} = 7
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Fórm. empírica: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

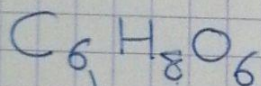
Calculo el u° de saturaciones:

$$N.I.A = n^{\circ}C + 1 - 0.5 \cdot (H + X - N) = 6 + 1 - 0.5 \cdot 8 = 3$$

Como al pasar de A al éster, pasamos de 6 átomos de C a tener 12, sabemos que hemos hecho la reacción de esterificación con 3 CH_3CH_2OH , lo que se traduce en que el compuesto A es un ácido tricarbónico. Ya tenemos los 3 dobles enlaces que veníamos en el N.I.

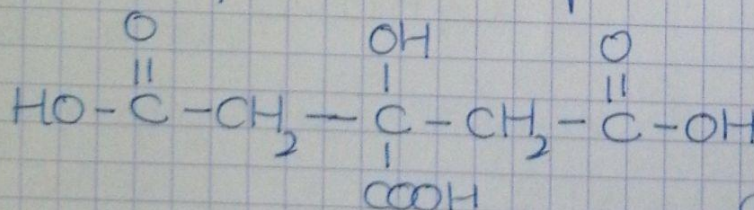


Busco la máxima simetría posible para conseguir que A sea ópticamente activo.



A este compuesto le falta 1 Oxígeno para tener la fórmula empírica antes calculada, entonces tenemos un grupo hidroxilo por algún lado y por seguir por la simetría, lo colocó en el carbono que soporta el COOH como si fuese un radical.

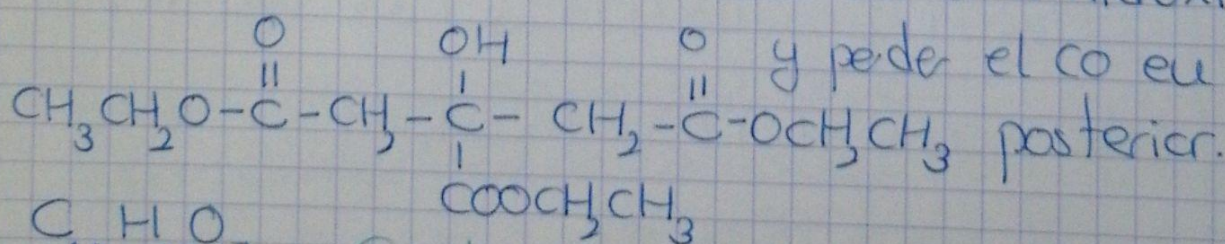
Nos queda el compuesto A como:



Además, nos interesa

tener el OH y el ácido sobre el mismo C para tener así el α -hidroxiácido y poder el CO en la reac.

El éster será:



$$\begin{array}{ccc} C & H & O \\ 12 & 20 & 7 \end{array} \rightarrow \text{En el enunciado de } C_{12}H_{20}O_7$$

$$N.I. = 12 + 1 - 0.5 \cdot 20 = 13 - 10 = 3 \rightarrow \text{Cuadra con el compuesto.}$$

• Calculo la fórmula empírica de B:

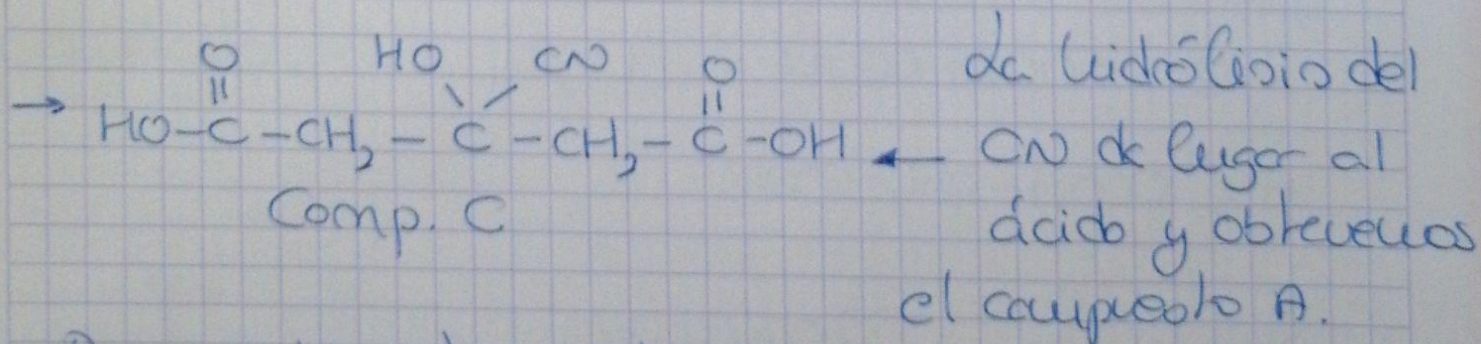
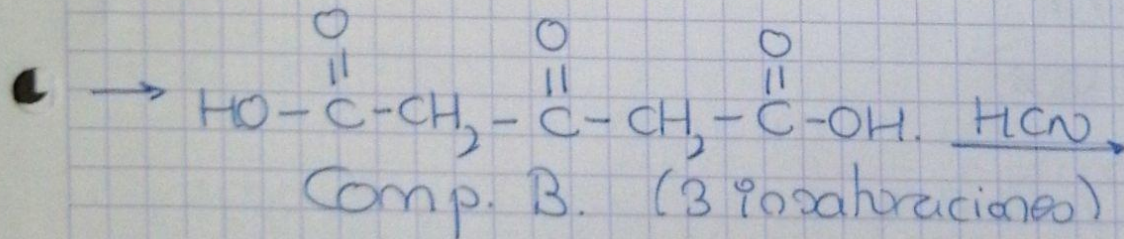
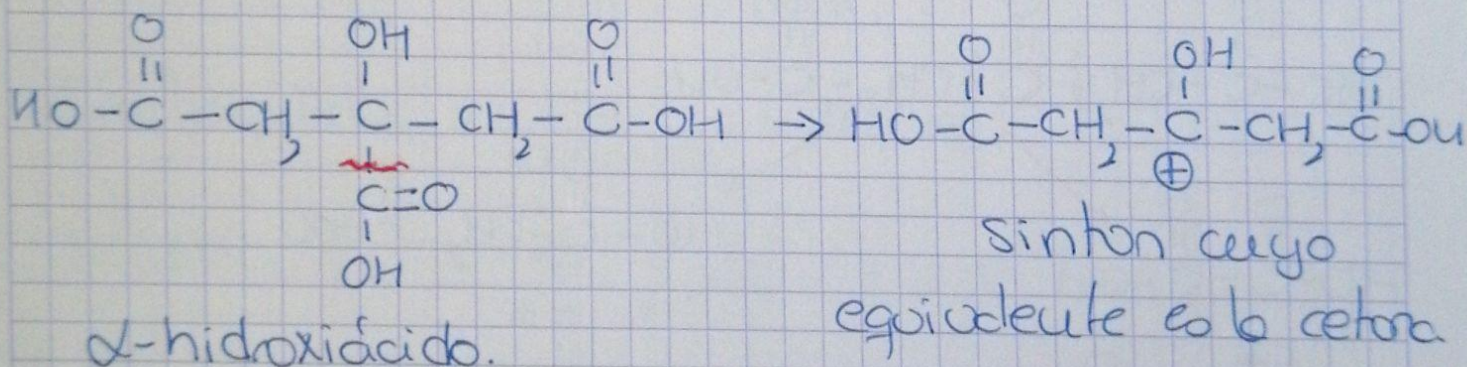
$$100g \left\{ \begin{array}{l} 41,1g C \rightarrow n(C) = 3,425 \rightarrow 1 \quad C=5 \\ 4,11g H \rightarrow n(H) = 4,11 \rightarrow 1^1_2 \quad \times 5, H=6 \\ 54,79g O \rightarrow n(O) = 3,424 \rightarrow 1 \quad O=5 \end{array} \right.$$

F. empírica: $C_5H_6O_5$ El n.I. = $5 + 1 - 0,5 \cdot 6 = 3$

$$Mm(C_5H_6O_5) = 5 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 5 \cdot 16 = 146 g/mol.$$

• Es decir, hemos perdido un C:

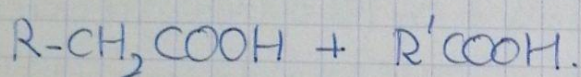
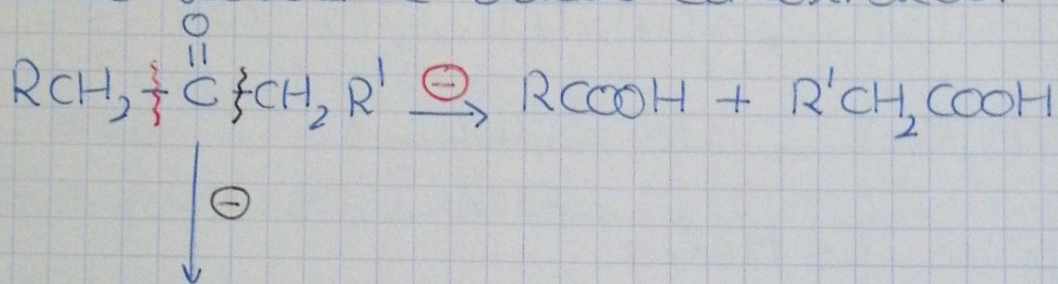
Coincide con el enunciado.



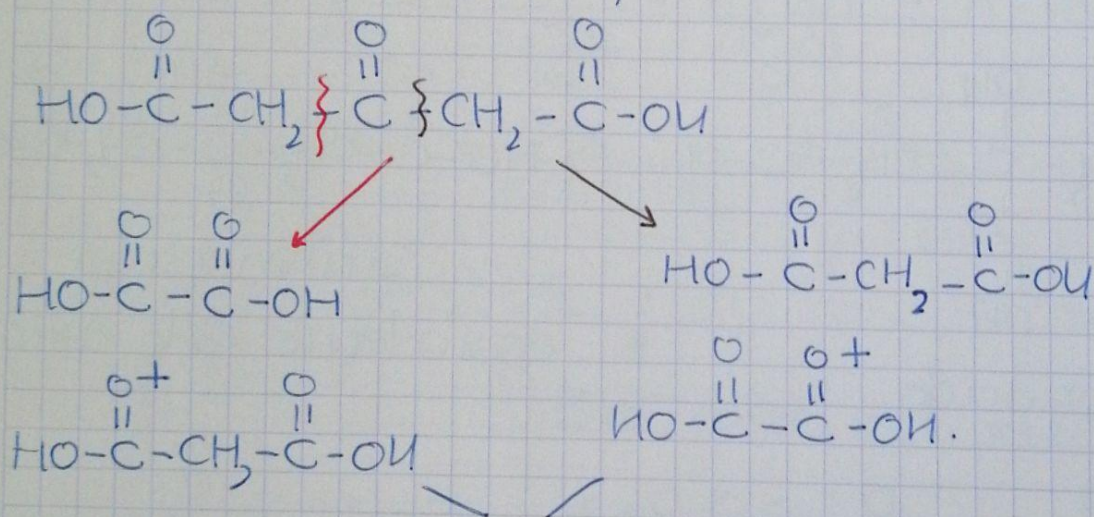
Bien, ahora la oxidación de B.

• Nos dicen que la oxidación tiene que ser cuádrupla, que no suace. ¿Por qué? Porque los

cetona resistente a oxidación suave. Sin embargo, con oxidantes energéticos y $\uparrow T$, ocurre la fragmentación a ambos lados del grupo carbonilo para dar mezcla de ácidos carboxílicos.

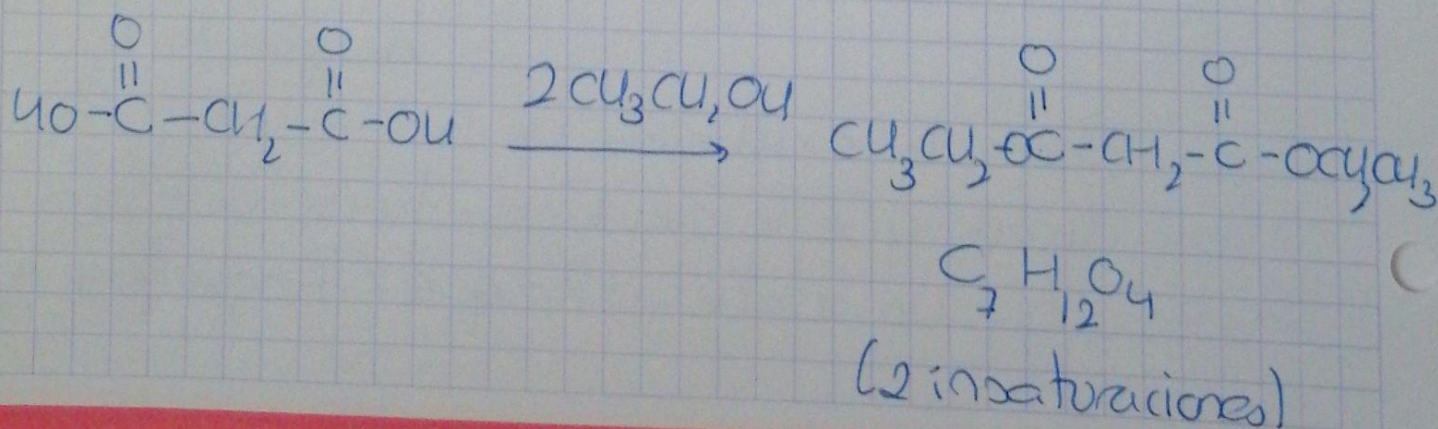
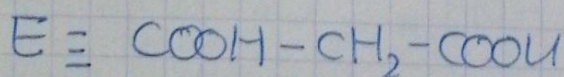
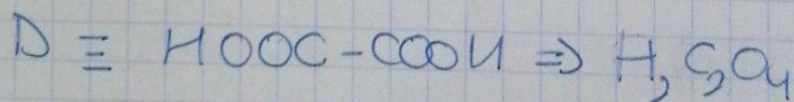


En nuestro caso, lo que tenemos es:

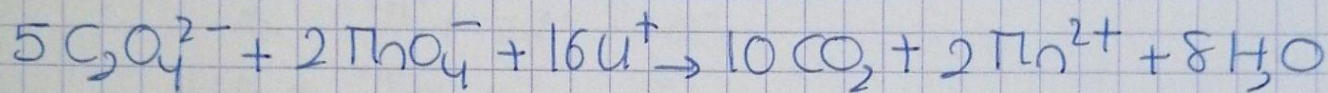
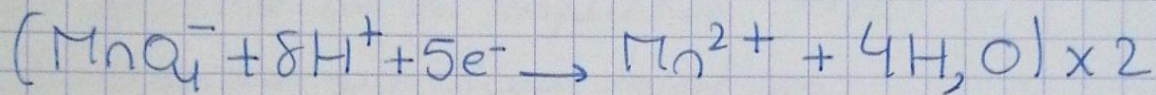
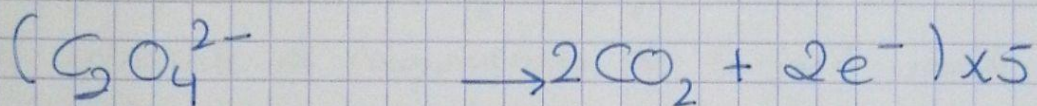


Son los mismos.

Entonces, nuestros compuestos D y E son:



c Reacción de D con KMnO_4 :



Comprobamos la estequiometría que nos da el enunciado para ver si coincide:

$$N^{\text{e}}\text{eq} = \frac{m}{P_{\text{eq}}} = \frac{m}{\frac{M_m}{\text{val.}}} = \frac{m \cdot \text{val.}}{M_m} = n \cdot \text{val.}$$

$$1 \text{ milieq. MnO}_4^- \times \frac{1 \text{ eq.}}{1000 \text{ milieq.}} = 10^{-3} \text{ eq.}$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{N^{\text{e}}\text{eq.}}{V} = \frac{10^{-3}}{5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$5e^-$ interc. en 6 oxeurx.

$$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^- \times \frac{5 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \times \frac{1000 \text{ milimol}}{1 \text{ mol}} = 0.5 \text{ milimol}$$

Coincide con lo que nos dice el enunciado. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$