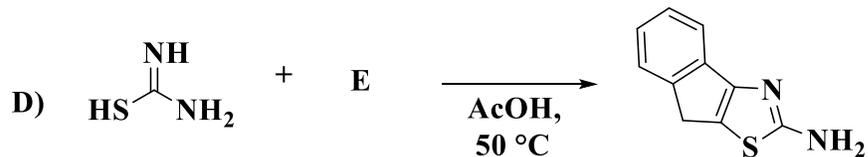
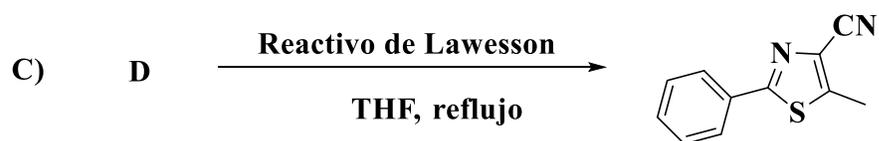
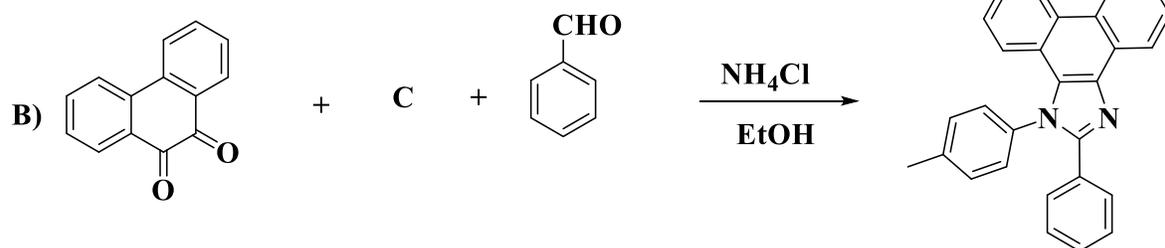
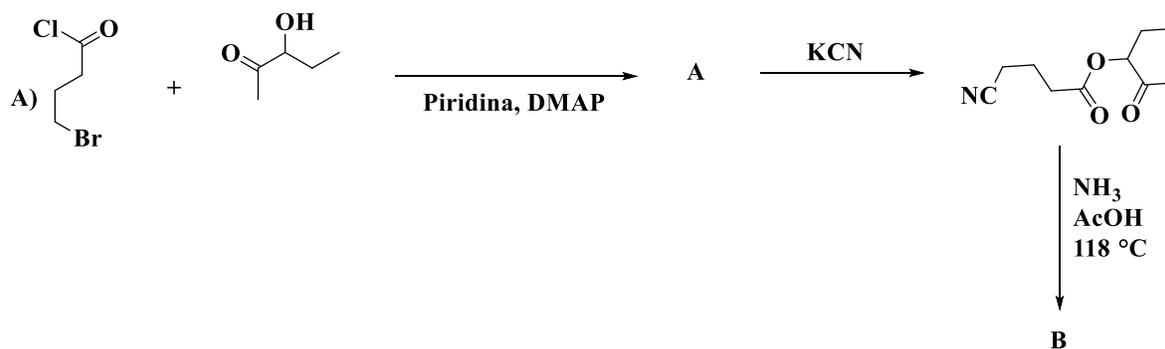
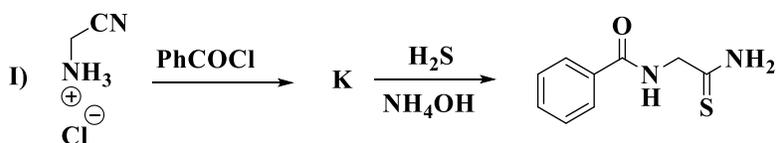
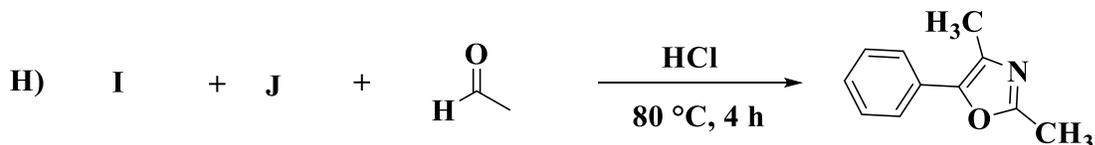
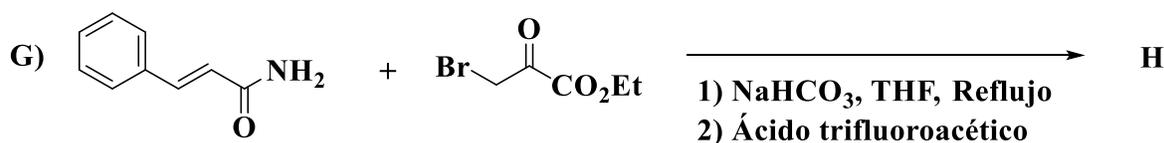
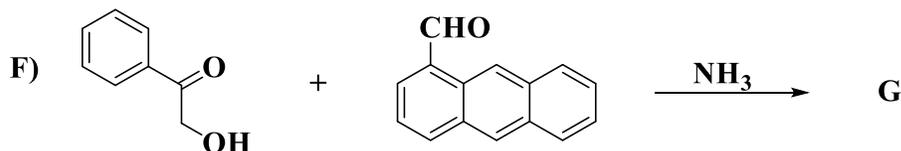
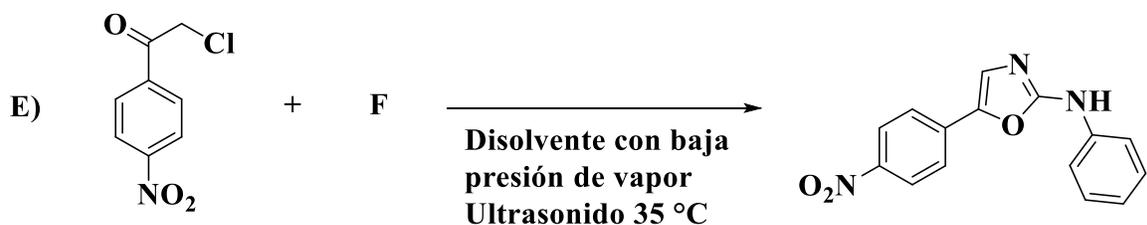




Nombre: _____

1. Complete las siguientes ecuaciones químicas y proponga un mecanismo que explique la formación de cada productos



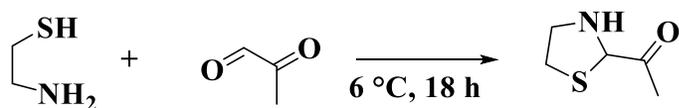


2. Deduzca la estructura para los azoles 1,3-azoles que se obtienen por la siguiente combinación de reactivos: a) 1-clorobutan-2-ona y tiourea; b) tiobenzamida y cloroetanal; c) tioformamida y bromoacetato de etilo

3. El par de electrones no enlazado del átomo de nitrógeno (N-3) en los 1,3-azoles es:

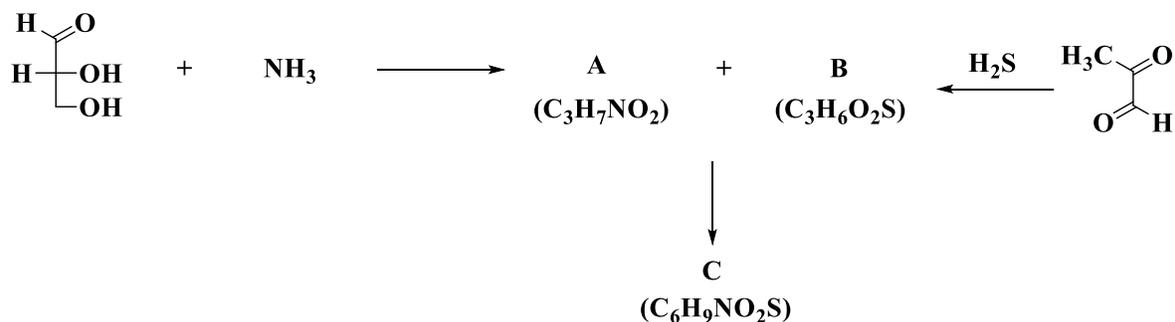
- i) parte del sistema aromático π y neutro.
- ii) parte del sistema aromático π y es básico.
- iii) ortogonal al sistema aromático π y es ácido.
- iv) ortogonal al sistema aromático π y es básico

4. A través de una de las reacciones de Maillard que se llevan a cabo durante la cocción de la carne se forma la 2-acetiltiazolidina por reacción entre la cisteamina con el 2-oxopropanal. Esta reacción fue informada por Hodmann y Schieberle en 1995 como se indica a continuación:



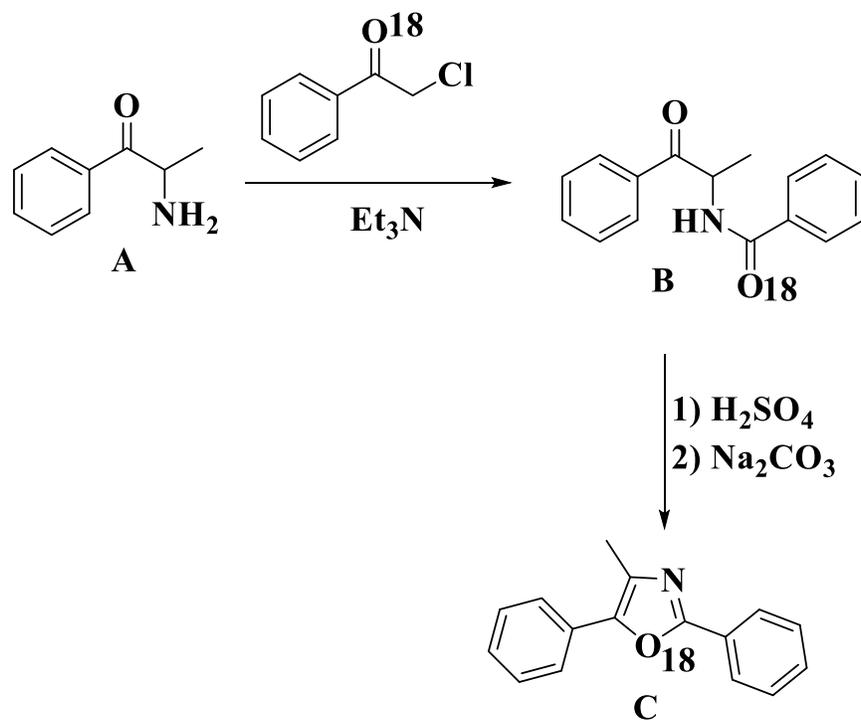
Proponga un mecanismo de reacción lógico para la obtención del producto.

5. Los tiazoles se forman cuando se calientan los alimentos. Por ejemplo, el 2,4-dimetiltiazol se encuentra en una concentración de 0.1 a 18 $\mu\text{g/L}$ y tiene un olor a carne y a cacao. En general la formación de estos 1,3-azoles implica reacciones de ruptura del azúcar más abundante, la D-glucosa, la cual durante el calentamiento se descompone en D-gliceraldehído y pirualdehído; una vez formados los dos compuestos carbonílicos, éstos reaccionan con grupos amino que provienen de la descomposición de aminoácidos y con H_2S (que proviene de la descomposición de la cisteína), y se forma un anillo del tiazol como se muestra a continuación:

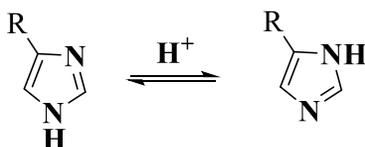


¿Cuál es la estructura de los intermediarios A, B y del producto C? Proponga un mecanismo de reacción para cada una de las reacciones

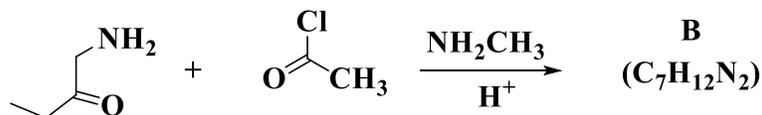
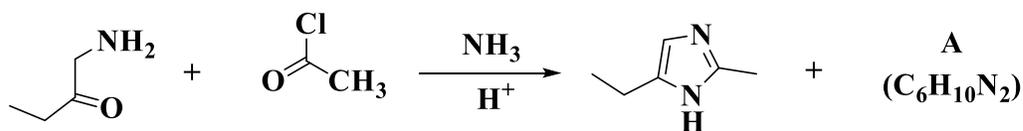
6. La aminocetona B se benzoiló con cloruro de benzoilo enriquecido con el isótopo radiactivo oxígeno-18. La amida correspondiente B, se trató con ácido sulfúrico concentrado y con calor. Al finalizar el tiempo de calentamiento, la mezcla de reacción se enfrió y se trató con carbonato de sodio para obtener finalmente el 4-metil-2,5-difeniloxazol C. Con un contador Geiger, se determinó que en las aguas madres no se encontraba el isótopo radiactivo del oxígeno-18, y que éste se encontraba completamente en el producto C. Proponga un mecanismo de reacción que esté de acuerdo con estos datos experimentales.



7. Los imidazoles 4-sustituídos, generalmente, se encuentran en equilibrio tautomérico con los imidazoles 5-sustituídos. Proponga un mecanismo de reacción para esta interconversión

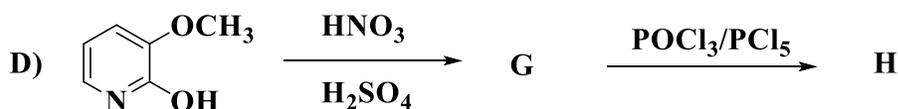
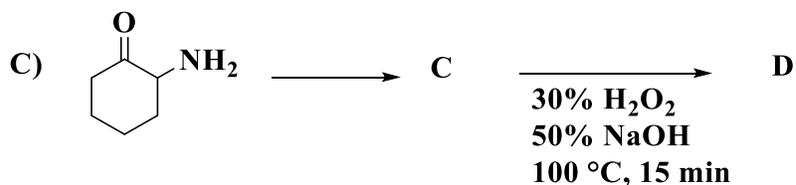
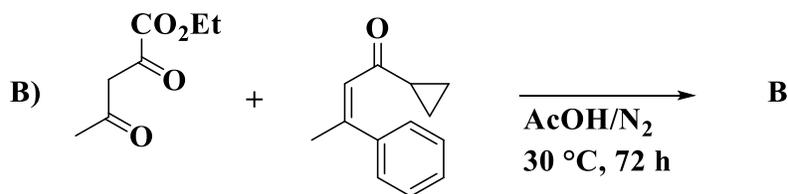
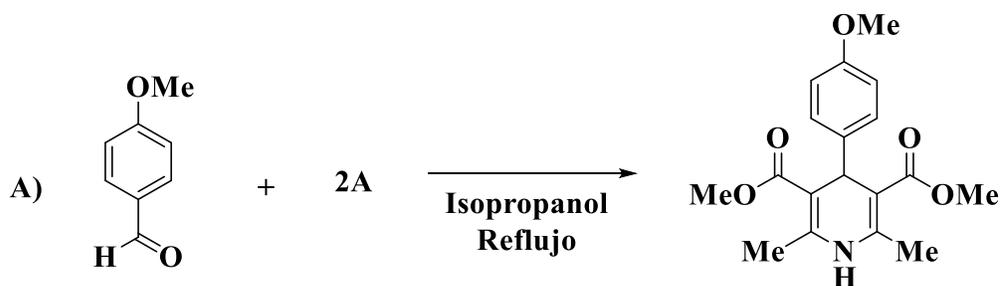


8. Complete las siguientes reacciones y dé una respuesta a las preguntas planteadas.



i) ¿Cuál es la relación que guardan las estructuras de los dos compuestos obtenidos en la primera reacción?

10. Complete las siguientes ecuaciones químicas y proponga un mecanismo que explique la formación de cada producto.



11. ¿Cuáles son las posiciones favorecidas durante la reacción con piridinas con nucleófilos? Fundamente su respuesta utilizando estructuras resonantes.

12. ¿Cuáles de las siguientes aseveraciones son verdaderas (V) y cuáles falsas (F)?

i) El par de electrones del nitrógeno de la piridina esté comprometido en la resonancia y por lo tanto este compuesto no presenta propiedades básicas.

ii) En la piridina, las reacciones de SEAr se llevan a cabo con mayor dificultad que en el benceno.

iii) El desplazamiento del nucleófilo en la 3-cloropiridina es más fácil que en la 2-cloropiridina.

13. Prediga el producto principal o la materia prima en las siguientes reacciones:

