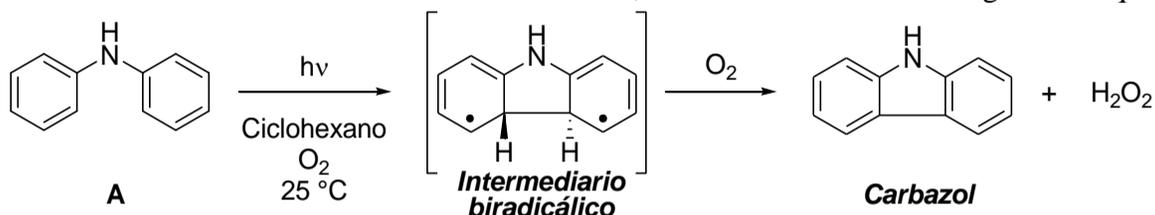


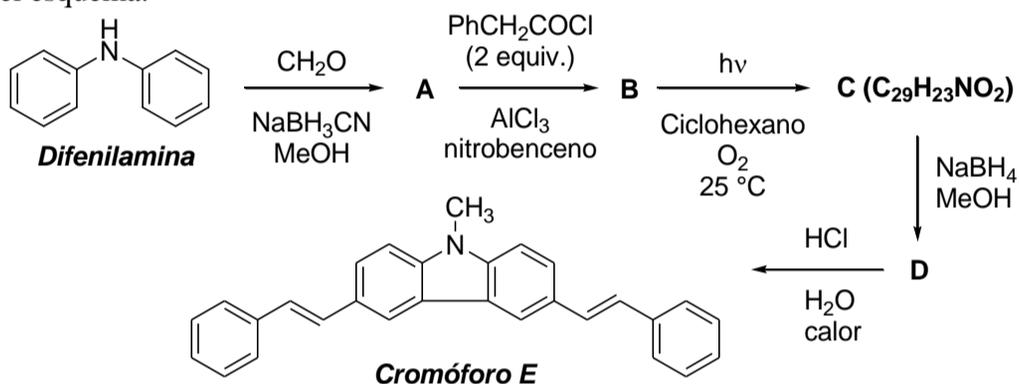


Problema 1. (38 Puntos) Los compuestos derivados del núcleo heterocíclico *carbazol* son excelentes cromóforos fluorescentes que se destacan por presentar propiedades semiconductoras y son ampliamente utilizados como monómeros en la producción de polímeros semiconductores. Una forma elegante de preparación de la unidad carbazólica involucra una reacción pericíclica fotoinducida conocida como fotociclación electrocíclica, tal cual se muestra en el siguiente esquema.

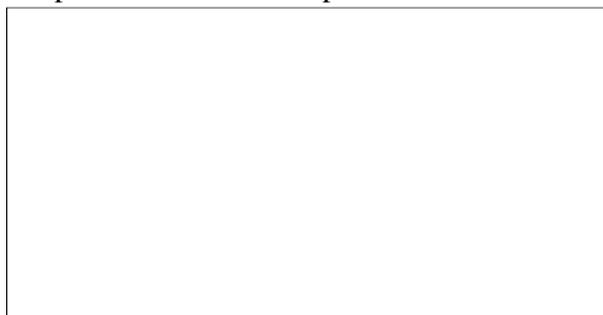


Dicha reacción ocurre desde el estado electrónico excitado triplete y está gobernada por la simetría orbital siguiendo las reglas de Woodward y Hoffman. Además, desde el punto de vista sintético, se trata de una reacción limpia, con alto rendimiento químico y ocurre a temperatura ambiente sin el agregado de catalizadores.

Vamos a ilustrar el uso de la reacción pericíclica en la preparación de un cromóforo fluorescente **E**, el 3,6-diestiril-*N*-metilcarbazol, a partir de difenilamina. Para ello, se realizó la secuencia sintética que se muestra en el esquema.



(a) Dibuja la estructura del compuesto **A** en el correspondiente recuadro.



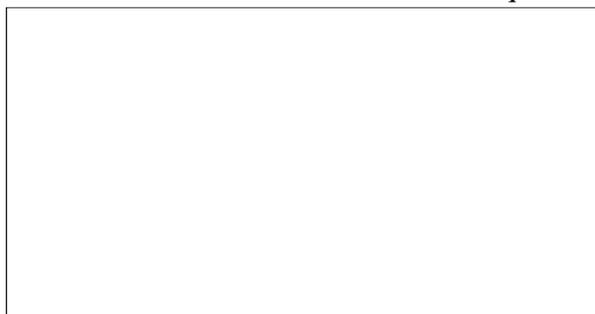
(b) Indica de qué tipo de mecanismo de reacción se trata la transformación de difenilamina al compuesto **A**. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Formilación reductiva.

(ii) Aminación reductiva.

(iii) Alquilación oxidativa.

(c) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente recuadro, sabiendo que por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) la molécula es simétrica. Además, este regioisómero se obtiene con un 95 % de rendimiento químico.





(d) Indica de qué tipo de mecanismo de reacción se trata la transformación del compuesto **A** al compuesto **B**. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Sustitución electrofílica aromática.

(iii) Sustitución nucleofílica aromática.

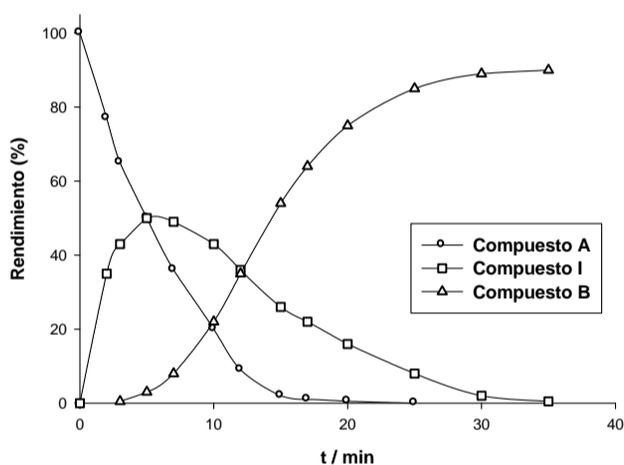
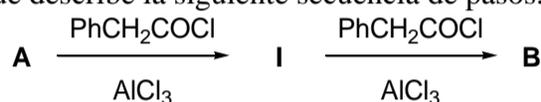
(ii) Adición electrofílica.

(iv) Adición nucleofílica.

(e) Escribe cuál es el electrófilo y la reacción química involucrada para su formación en el correspondiente recuadro.

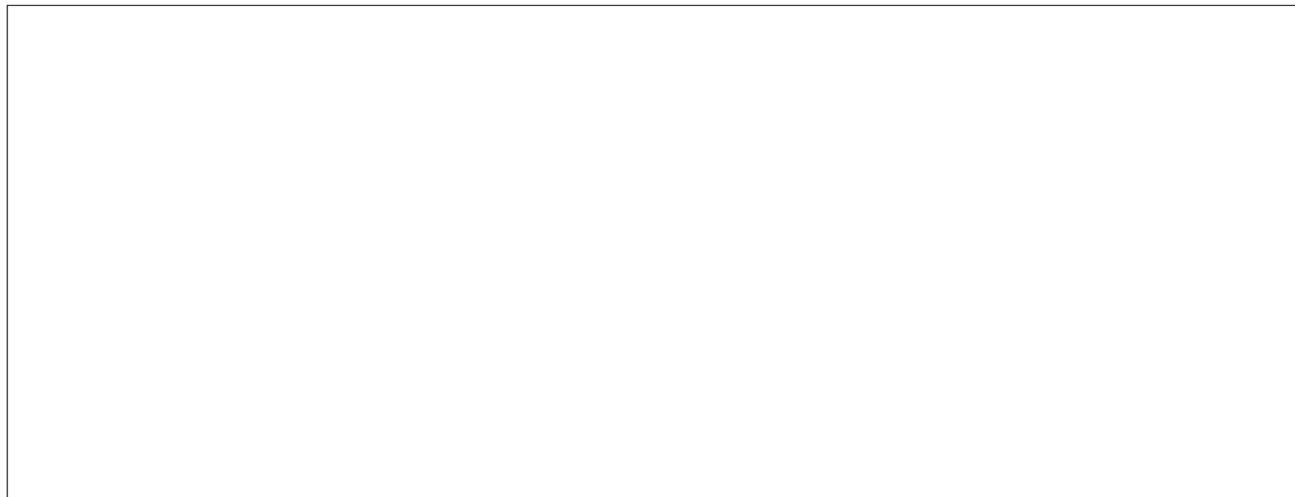
Electrófilo

Se decidió seguir el avance de la reacción de **A** a **B** por un método analítico obteniéndose el gráfico que se muestra a continuación y que describe la siguiente secuencia de pasos.

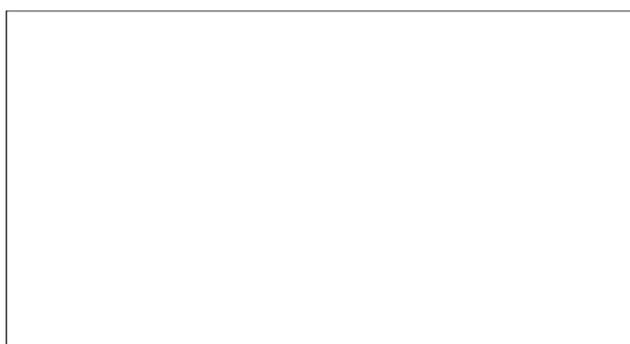


(f) ¿Cuál es la estructura del compuesto **I** que se forma y desaparece a lo largo de la reacción estudiada? Dibuja la estructura del compuesto **I** en el correspondiente casillero.

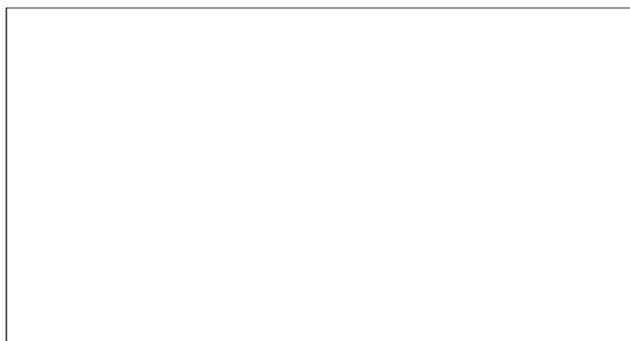
(g) Dibuja en el correspondiente recuadro las estructuras de resonancia del intermediario carbocatiónico o intermediario de Wheland que se forma durante la primera etapa de **A** a **I**.



(h) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el correspondiente recuadro.



(i) ¿Cuál es la estructura de **D**? Dibuja la estructura en el correspondiente recuadro.



(j) De las opciones siguientes, indica cuáles describen la transformación de **C** a **D** teniendo en cuenta el mecanismo de la reacción. Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

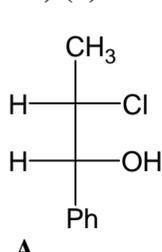
(i) Adición nucleofílica.

(iii) Sustitución nucleofílica.

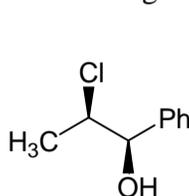
(ii) Adición electrofílica.

(iv) Reducción de grupo carbonilo.

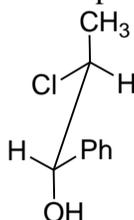
Problema 2. (28 Puntos) (a) Cuentas con los siguientes compuestos:



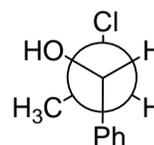
A



B



C



D

¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.



(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

(iv) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula

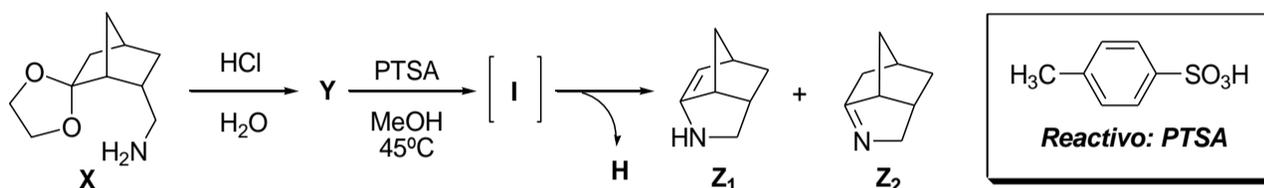
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

(v) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastereómeros

(vi) El compuesto **D** es un compuesto meso

(b) Se realizaron las siguientes reacciones sobre el compuesto **X**, tal cual se indica en el esquema.



(i) Dibuje las estructuras de los compuestos **Y**, **H** y del intermediario **I** en los correspondientes recuadros.

Y

I

H

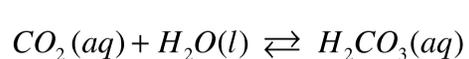
(ii) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **Y** a **Z**₁.

Problema 3. (34 Puntos)

El ácido carbónico (H_2CO_3) es un ácido oxoácido proveniente de la reacción entre el dióxido de carbono (CO_2) y el agua:



$$K = \frac{[\text{CO}_2(aq)]}{p\text{CO}_2} = 0,0316$$

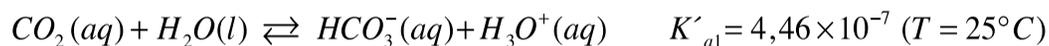


$$K' = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(aq)]} \approx 0,002$$



En las reacciones de arriba, $p\text{CO}_2$ corresponde a la presión de CO_2 (en atmósferas), $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ corresponde a la concentración de equilibrio de CO_2 en solución (en molar) y $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ es la concentración molar de H_2CO_3 .

El ácido carbónico es un ácido débil diprótico, pero como su concentración en solución es muy baja (tal cual puede deducirse a partir de la segunda reacción presentada arriba), suele escribirse la primera disociación de la siguiente manera:



La segunda constante de disociación (K_{a2}) vale $4,69 \times 10^{-11}$, también a 25°C .

El ácido carbónico puede atacar a muchos de los minerales que comúnmente forman las rocas calizas o margosas, descomponiéndolos por ejemplo en bicarbonato de calcio. El ácido carbónico está presente en las bebidas gaseosas o carbonatadas. En una forma más diluida desempeña un papel principal en la formación de cuevas debido a que disuelve el carbonato cálcico o calcita cuando la concentración de anhídrido carbónico es alta.

(a) El agua destilada tiene pH 7,00 a 25°C . Sin embargo, en contacto con el aire, el agua se acidifica gradualmente debido a la disolución de CO_2 atmosférico. Si la presión de CO_2 es de $3,7 \times 10^{-4} \text{ atm}$, determina el pH del agua destilada en contacto con el aire.

pH = _____

En los animales con pulmones, el sistema buffer $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ es especialmente efectivo. En estos animales, el $\text{CO}_2(\text{aq})$ del plasma sanguíneo está en equilibrio con el CO_2 gaseoso presente en el espacio aéreo de los pulmones, lo que supone una reserva prácticamente ilimitada de CO_2 que puede participar en el equilibrio.

(b) La sangre tiene un pH que se mantiene estable en $\pm 0,02$ unidades en torno de un valor normal de 7,40. Se conoce que a pH normal, la $[\text{HCO}_3^-]$ en sangre es 0,024 M. ¿Cuál es la $[\text{CO}_3^{2-}]$, la $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ y la presión parcial de CO_2 en equilibrio en sangre?



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{_____ M}$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \text{_____ M}$$

$$\text{pCO}_2 = \text{_____ atm}$$

Por otro lado, también son muy interesantes los sistemas buffers basados en $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, sobre todo por sus aplicaciones, por ejemplo, en biología, medicina y en la industria en general.

Para una técnica de diagnóstico en virología animal se desea preparar una solución buffer de $\text{pH} = 9,60$.

(c) Determina las masas de carbonato de sodio y de bicarbonato de sodio necesarias para preparar 250,0 mL de solución buffer de $\text{pH} = 9,60$ por disolución de los mismos en agua destilada, de tal manera que la concentración de $[\text{CO}_3^{2-}]$ en el equilibrio sea 0,015 M.

$$\text{Masa de carbonato de sodio} = \text{_____ g}$$

$$\text{Masa de bicarbonato de sodio} = \text{_____ g}$$



(d) Si ahora partes de 100,0 mL de una solución de NaHCO_3 0,050 M, ¿qué volumen de una solución de NaOH 0,10 M deberás agregar para obtener una solución buffer de $\text{pH} = 9,60$? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Volumen de NaOH 0,10 M = _____ mL

(e) Si a 100,0 mL de una solución de Na_2CO_3 0,050 M le agregas 80,0 mL de solución de HCl 0,10 M, ¿cuál es el pH aproximado de la solución resultante?

$\text{pH} \approx 3,95$

$\text{pH} \approx 6,35$

$\text{pH} \approx 8,34$

$\text{pH} \approx 10,33$

El carbonato de calcio es un compuesto químico, de fórmula CaCO_3 . Se trata de un compuesto ternario, que entra dentro de la categoría de las oxosales. Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo y es el principal componente de esqueletos de muchos organismos (por ejemplo, moluscos y corales) o de las cáscaras de huevo. También es la causa principal del agua dura. En medicina se utiliza habitualmente como suplemento de calcio, como antiácido y agente adsorbente. Es fundamental en la producción de vidrio y cemento, entre otros productos. Su constante K_{ps} vale $4,5 \times 10^{-9}$ a 25°C .

(f) Determina la solubilidad del carbonato de calcio a $\text{pH} = 8,70$.



Solubilidad de CaCO_3 a pH 8,70 = _____ M

(g) Si se agrega CaCO_3 sólido a un dado volumen de agua destilada, se obtiene que la concentración de Ca^{2+} en la solución saturada es de $1,30 \times 10^{-4}$ M. Determina el pH de dicha solución saturada. Puedes suponer que a dicho pH la concentración de $\text{CO}_2(\text{aq})$ es despreciable.

pH de la solución saturada = _____



La cerusita es un mineral consistente en carbonato de plomo (PbCO_3), y constituye una de las menas más importantes del elemento plomo. El nombre procede etimológicamente del latín cerussa ("plomo blanco"). La constante K_{ps} del PbCO_3 vale $7,4 \times 10^{-14}$ a 25°C .

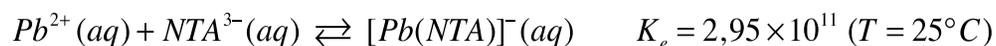
(h) Si se agregan 2,0 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sólido en 1 L de solución regulada a $\text{pH} = 5,00$ donde la concentración total de especies que contienen carbonato es de $3 \times 10^{-5} \text{ M}$, calcula la concentración de Pb^{2+} en la solución resultante. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

$$[\text{Pb}^{2+}] = \text{_____ M}$$

(i) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F):

1. La solubilidad del CaCO_3 aumenta al disminuir el pH de la solución.	
2. La solubilidad del CaCO_3 en una solución de $[\text{NaHCO}_3] = 0,05 \text{ M}$ es prácticamente idéntica que en una solución de $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,05 \text{ M}$.	
3. La solubilidad del PbCO_3 ($K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$) es menor a la del CaCO_3 ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$) a todo pH.	
4. El pH de una solución saturada de PbCO_3 ($K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$) es mayor al de una solución saturada de CaCO_3 ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$).	
5. Es posible obtener $\text{CO}_2(\text{g})$ si se acidifica convenientemente una solución saturada de CaCO_3 .	

El nitrilotriacetato (NTA^{3-}) es un amino tricarboxilato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$) que coordina generalmente iones metálicos bivalentes en una relación 1:1. Se trata de un importante agente quelante a nivel industrial, y ha sido ampliamente utilizado en numerosas áreas, con énfasis en la industria del detergente. En particular, con el Pb^{2+} forma un ion complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:



(j) Se desean disolver completamente 5×10^{-3} moles de $PbCO_3$ (s) presentes en 500,0 mL de una solución regulada a $pH = 10,33$, mediante el agregado de NTA^{3-} . ¿Es posible cumplir con dicho requerimiento si se agrega NTA^{3-} hasta que la concentración de NTA^{3-} libre (es decir, que no está formando ion complejo con el Pb) es 1×10^{-4} M? Justifica tu respuesta realizando los cálculos que consideres convenientes. Puedes suponer que el volumen final de la solución es 500,0 mL.

¿Es posible? = _____