

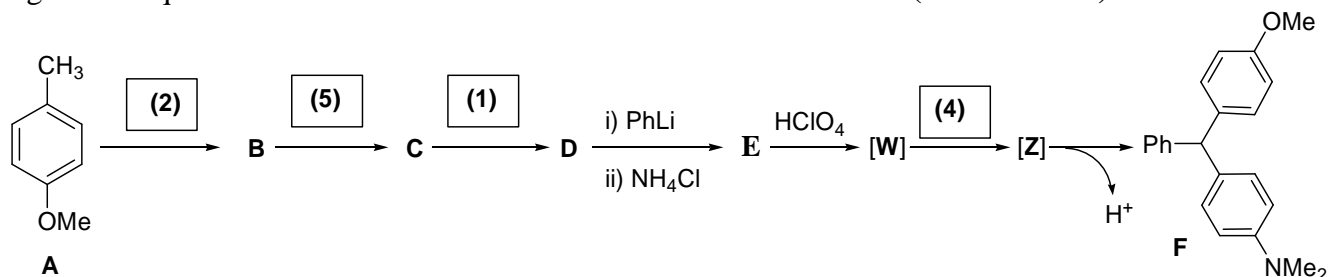


Problema 1. (30 Puntos)

58 Marcas Totales

Se desea sintetizar el compuesto **F** a partir de *p*-metoxitolueno (**A**) y para ello se ha planteado el siguiente esquema de reacción.

12 Marcas (3 Marcas c/u)



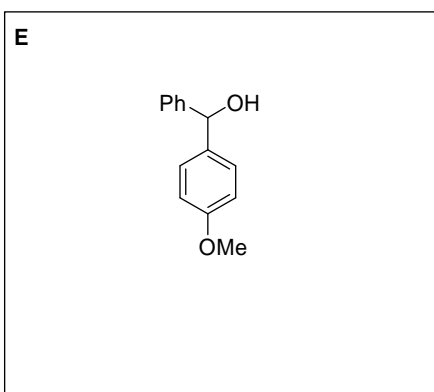
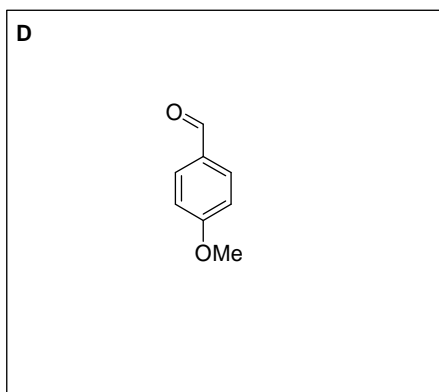
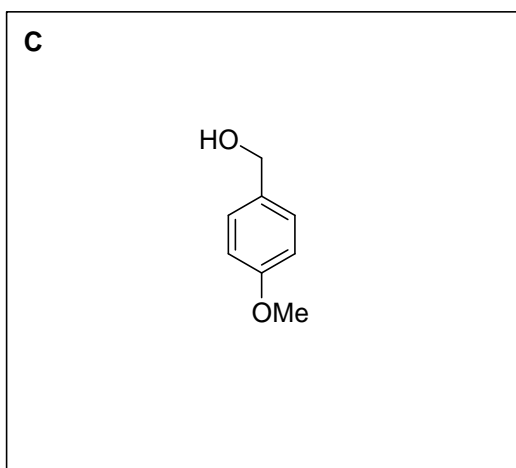
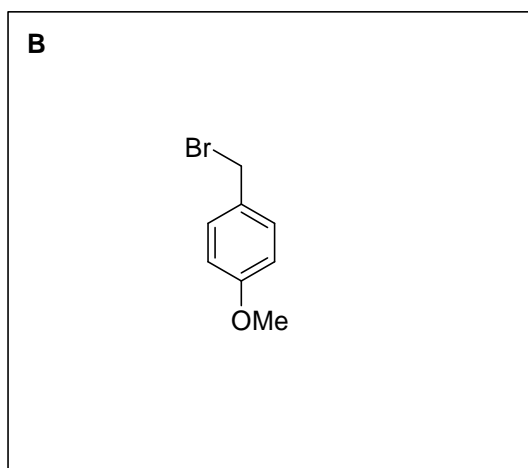
Además, cuentas con los siguientes reactivos para llevar a cabo cada una de las transformaciones químicas presentadas en el esquema.

(1) CrO₃ / Piridina (2) Br₂ / hv (3) EtOH / H⁺ (4) N,N-dimetilanilina (5) KOH / DMSO

(a) Escribe en cada casillero del esquema el número que identifica a los reactivos y que consideres correcto.

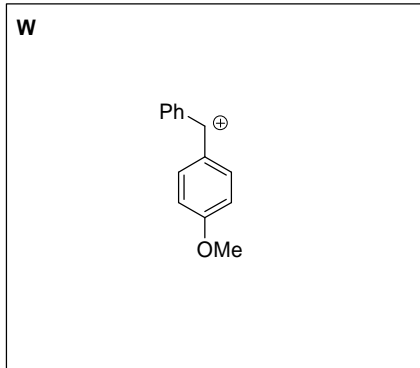
(b) Dibuja las estructuras de los compuestos **B** a **E** en los correspondientes casilleros.

20 Marcas (5 Marcas c/u)

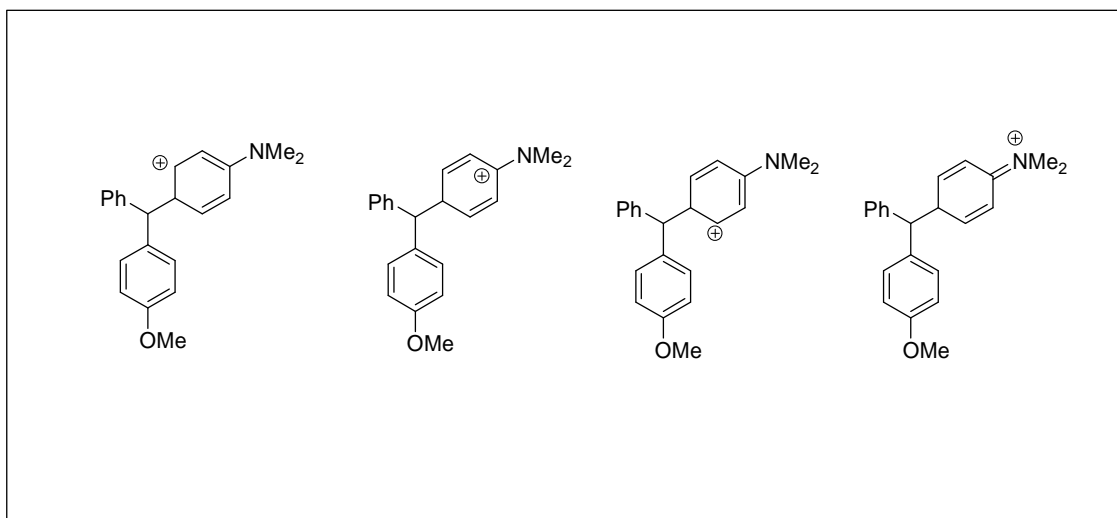


(c) La transformación de **E** a **F** involucra los intermediarios **W** y **Z**. ¿Cuál es la estructura del intermediario **W**? Dibújala en el correspondiente casillero.

6 Marcas



(d) Dibuja las estructuras de resonancia del intermediario **Z** que justifican la formación del producto **F** en el correspondiente recuadro. **12 Marcas (3 Marcas c/u)**



(e) El compuesto **F** se forma con un 95% de rendimiento. Entonces, la reacción de formación de dicho compuesto es: **4 Marcas**

- | | | | |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| (i) Estereoselectiva | <input type="checkbox"/> | (ii) Regioselectiva | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iii) Estereoespecífica | <input type="checkbox"/> | (iv) Regioespecífica | <input type="checkbox"/> |

Marca con una cruz (X) la respuesta que consideras correcta en los correspondientes casilleros.

(f) ¿Cuántos estereoisómeros presenta el compuesto **F**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideras correctas en los correspondientes casilleros. **4 Marcas**

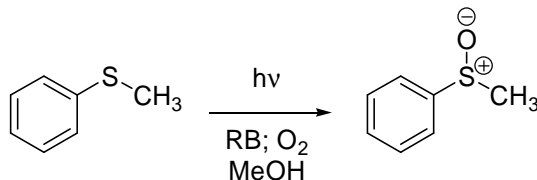
- | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| (i) Un par de enantiómeros | <input checked="" type="checkbox"/> | (ii) Un par de diastereómeros | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Un compuesto <i>meso</i> | <input type="checkbox"/> | (iv) Ningún estereoisómero | <input type="checkbox"/> |



Problema 2. (33 Puntos)

40 Marcas Totales

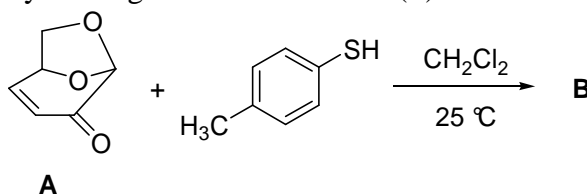
El oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) es un agente oxidante electrofílico y se genera en solución a través de una reacción fotosensibilizada por un colorante como el Rosa de Bengala (RB). El oxígeno singlete reacciona eficientemente frente a grupos funcionales nucleofílicos como alquenos, tioéteres y fosfinas. Por ejemplo, el tratamiento de un tioéter con oxígeno singlete permite obtener un sulfóxido con alto rendimiento, tal cual se muestra a continuación.



Tioanisol, un tioéter.

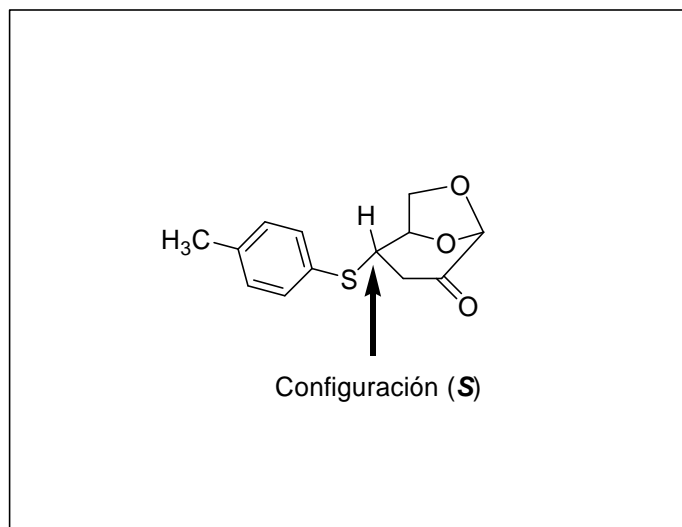
El sulfóxido del tioéter.

Vamos a aplicar esta reacción de oxidación fotosensibilizada en una secuencia de reacciones. Para ello, se preparó el compuesto **A** a partir de residuo de descarte de la celulosa en la fabricación de papel. El tratamiento de **A** con *p*-metiltiofenol da como producto el compuesto **B**. Dicho compuesto presenta un nuevo centro estereogénico cuya configuración absoluta es (*S*).



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

5 Marcas



(b) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta el compuesto **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

4 Marcas

(i) Dos centros estereogénicos

(ii) Tres centros estereogénicos

(iii) Cinco centros estereogénicos

(iv) Ningún centro estereogénico

(c) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

6 Marcas (3 Marcas c/u)

(i) Adición de Michael

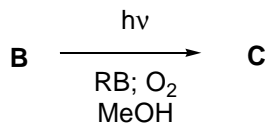
(ii) Adición nucleofílica

(iii) Adición electrofílica

(iv) Sustitución nucleofílica

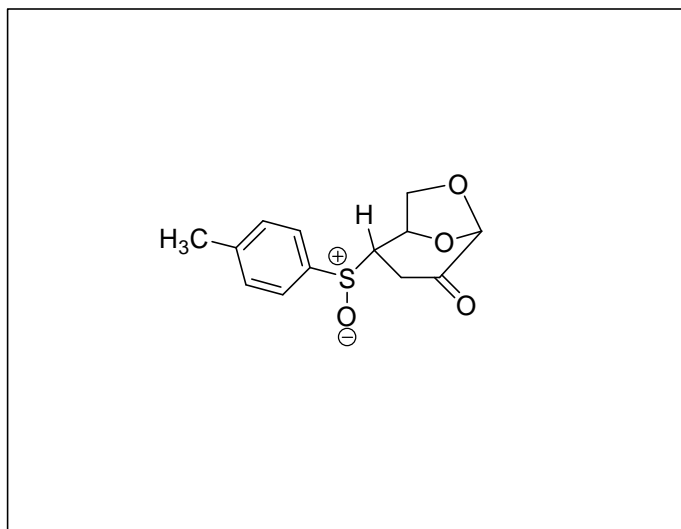


Al compuesto **B** se lo trata con oxígeno molecular en presencia de luz visible y Rosa de Bengala, obteniéndose el compuesto **C**. Dicho compuesto es el producto de la oxidación de **B** que se forma en un 65 % de rendimiento.

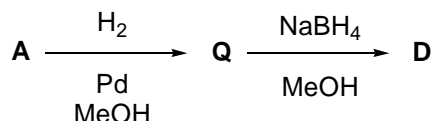


(d) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el recuadro.

5 Marcas

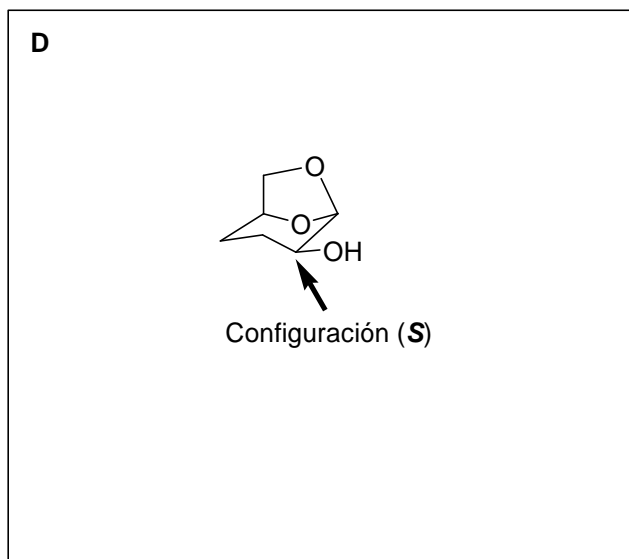
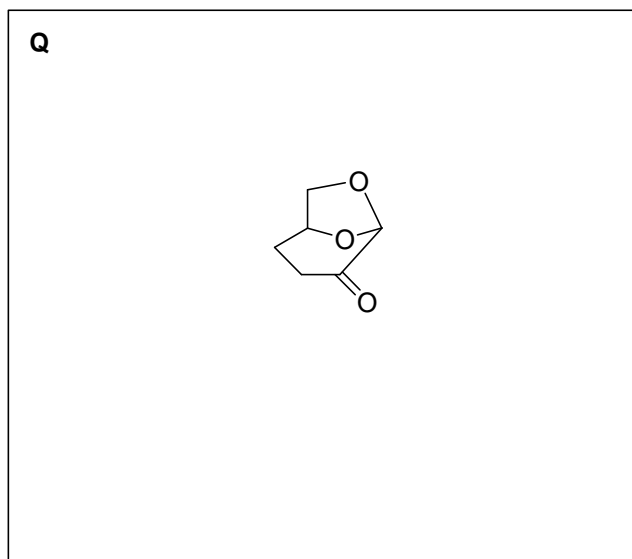


Cuando se somete al compuesto **A** a hidrogenación catalítica se forma el compuesto **Q**. El tratamiento de **Q** con NaBH₄ en metanol da el compuesto **D** que presenta un nuevo centro estereogénico con configuración absoluta (*S*).

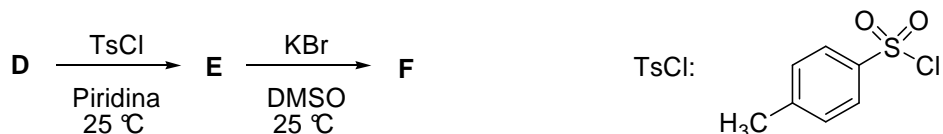


(e) Dibuja las estructuras de los compuestos **Q** y **D** en los correspondientes recuadros.

10 Marcas (5 Marcas c/u)



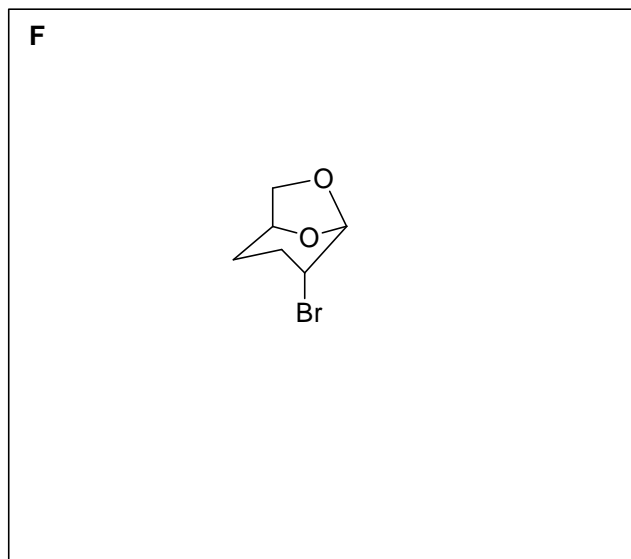
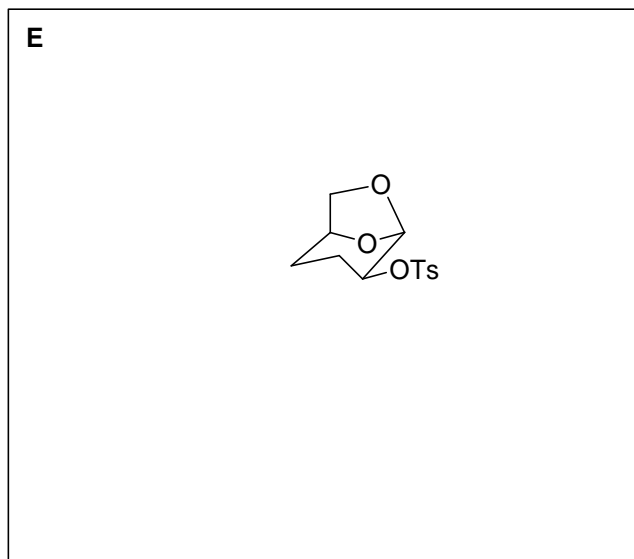
Finalmente, sobre el compuesto **D** se realizó la siguiente secuencia de reacciones.





(f) Dibuja las estructuras de los compuestos **E** y **F** en los correspondientes recuadros.

10 Marcas (5 Marcas c/u)



Problema 3. (37 Puntos)

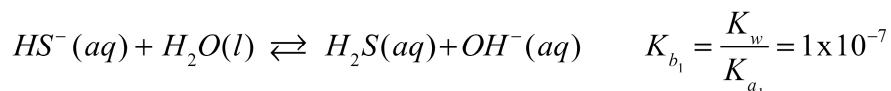
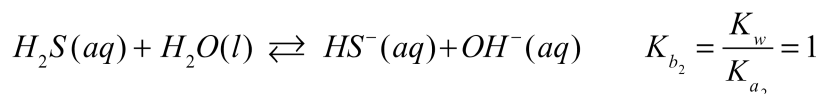
127 marcas totales

El sulfuro de hidrógeno, denominado ácido sulfhídrico en solución acuosa, es un gas de fórmula H_2S . Se trata de un gas más pesado que el aire, inflamable, incoloro, tóxico y odorífero. Por ejemplo, es el compuesto responsable del característico olor a “huevos podridos”. El sulfuro de hidrógeno es extremadamente nocivo para la salud. Bastan 20-50 ppm en el aire para causar un malestar agudo que conlleva a la asfixia y a muerte por sobreexposición. Por su grado de toxicidad se localiza directamente debajo del HCN. El H_2S (ya sea en su forma gas o en solución) se encuentra naturalmente en petróleo, gas natural, gases volcánicos y manantiales de aguas termales. También puede existir en aguas pantanosas, lagunas o aguas estancadas, desagües, etc. Tradicionalmente el ácido sulfhídrico se ha empleado en analítica cualitativa, en la marcha catiónica, para precipitar cationes de metales pesados que luego se separan por otros métodos. Los precipitados pueden ser negros (en su mayoría) o blancos. Una de sus sales conjugadas, el sulfuro de sodio (Na_2S), se utiliza como envejecedor (simulación de antigüedad) de bronce y en la preparación de cuero. El ácido sulfhídrico es diprótico y sus constantes de acidez a temperatura ambiente valen 1×10^{-7} y 1×10^{-14} .

(a) Determina la concentración molar de H_2S en una solución de Na_2S 0,05 M. **6 marcas**



Si se tiene una solución de Na_2S , en solución estarán presentes los siguientes equilibrios:



Dado que $K_{b_2} \gg K_{b_1}$ y que $K_{b_1} \times 1000 < [\text{Na}_2\text{S}]$, entonces solo el primer equilibrio será predominante en solución acuosa, haciendo que la concentración de H_2S en el equilibrio sea despreciable. Entonces, $[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-]$ y $[\text{S}^{2-}] = [\text{Na}_2\text{S}]_0 - [\text{OH}^-]$:

$$K_{b_2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,05 - [\text{OH}^-]} = 1$$

Resolviendo la cuadrática se obtiene que $[\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] = 0,048 \text{ M}$ y entonces $[\text{S}^{2-}] = 0,002 \text{ M}$. Para conocer $[\text{H}_2\text{S}]$ hay que recurrir a K_{b_1} :

$$K_{b_1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \times 10^{-7}$$

Dado que $[\text{OH}^-] = [\text{HS}^-]$ entonces directamente $[\text{H}_2\text{S}] = K_{b_1} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, valor efectivamente despreciable frente a $0,048 \text{ M} = [\text{HS}^-]$ y $0,002 \text{ M} = [\text{S}^{2-}]$.

$$[\text{H}_2\text{S}] = \underline{\hspace{1cm}} \mathbf{1 \times 10^{-7}} \underline{\hspace{1cm}} \text{ M}$$

- (b) Si a 50,0 mL de una solución de Na_2S 0,05 M se le agregan 100,0 mL de solución de HCl 0,03 M, indica cuál/es será/n la/s especie/s predominante/s (H_2S , HS^- y/o S^{2-}) en la solución resultante. **4 marcas**

Especie/s predominante/s : H_2S y HS^-

- (c) Si a 50,0 mL de una solución de Na_2S 0,05 M se le agregan 100,0 mL de solución de HCl 0,03 M, determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

12 marcas

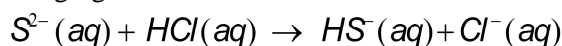


Primero es necesario conocer las concentraciones analíticas con la dilución efectuada:

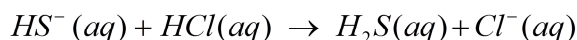
$$[Na_2S]_{total} = \frac{[Na_2S]_0 V_{Na_2S}}{V_{total}} = \frac{0,05M \cdot 50 mL}{150 mL} = 1,67 \times 10^{-2} M$$

$$[HCl]_{total} = \frac{[HCl]_0 V_{HCl}}{V_{total}} = \frac{0,03M \cdot 100 mL}{150 mL} = 2,00 \times 10^{-2} M$$

Al agregar HCl, éste reaccionará con el S^{2-} :



Dadas las concentraciones analíticas, de esta reacción se obtendrá $1,67 \times 10^{-2} M$ de HS^{-} y quedará sin reaccionar $3,3 \times 10^{-3} M$ de H^{+} . Dado el exceso de protones, ocurrirá también la siguiente reacción:



Como los H^{+} están en defecto, la reacción anterior no será completa y se formará entonces $3,3 \times 10^{-3} M$ de H_2S y quedará $1,34 \times 10^{-2} M$ de HS^{-} . Dado que la relación $[HS^{-}] / [H_2S]$ es aproximadamente 4, la solución resultante es un buffer HS^{-} / H_2S y el pH se obtiene directamente a partir de la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_{a_1} + \log\left(\frac{[HS^{-}]}{[H_2S]}\right) = 7 + \log\left(\frac{1,34 \times 10^{-2}}{3,3 \times 10^{-3}}\right)$$

$$pH = \underline{\quad 7,61 \quad}$$

- (d) Para eliminar al H_2S de corrientes de agua contaminada se han desarrollado diversos métodos, por ejemplo la neutralización alcalina. Indica, cuál/es será/n la/s especie/s predominante/s (H_2S , HS^{-} y/o S^{2-}) si a 50,0 mL de solución de (H_2S) = 0,100 M se le agregan 50,0 mL de solución de ($NaOH$) = 0,150 M. **4 marcas**

Especie/s predominante/s : HS⁻

- (e) Si en una solución se cumple que $[HS^{-}] / [S^{2-}] = 5000$, ¿cuál será el valor del pH y el de la relación $[H_2S] / [S^{2-}]$?

10 marcas (4 marcas por el pH y 6 marcas por la relación $[H_2S] / [S^{2-}]$)



Si se cumple que $[HS^-] / [S^{2-}] = 5000$, entonces de la expresión de K_{a2} se obtiene directamente $[H^+]$ y así el valor del pH:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]}{5000} = 1 \times 10^{-14}$$

Entonces, $[H^+] = 5 \times 10^{-11}$ M y **pH = 10,30**.

Luego, para conocer el valor de la relación $[S^{2-}] / [H_2S]$ se multiplican las expresiones de K_{a1} y K_{a2} :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{[5 \times 10^{-11}]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \times 10^{-21}$$

Despejando se obtiene que $[H_2S] / [S^{2-}] = 2,5$.

$$\text{pH} = \underline{\quad 10,30 \quad}$$
$$[H_2S] / [S^{2-}] = \underline{\quad 2,5 \quad}$$

(f) Si en una solución se cumple que la fracción α de HS^- en el equilibrio vale prácticamente 1 (donde $\alpha_{HS^-} = [HS^-] / [H_2S]_{total}$), indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **12 marcas, 3 por cada respuesta correcta**

i- El pH de la solución se encuentra entre 9 y 12.

V

ii- Las concentraciones de H_2S y de S^{2-} serán despreciables frente a la concentración de HS^- .

V

iii- La solución presenta un excelente poder regulador entre pH 9 y 12.

F

iv- Es posible obtener una solución reguladora de pH = 7 si se agrega a dicha solución una cantidad adecuada de solución de NaOH.

F

(g) Si a 50,0 mL de una solución de $[H_2S] = 0,100$ M se le agrega igual volumen de una solución de H_3PO_4 de idéntica concentración (pK_a 's = 2; 7 y 12) indica con una "X" la/s opción/es correcta/s en los recuadros correspondientes: **12 marcas (4 por cada respuesta correcta)**

i- Las especies predominantes en la solución resultante serán H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, H_2S y HS^- .

X

ii- Las concentraciones de HS^- y de S^{2-} serán despreciables frente a la concentración de H_2S .

X

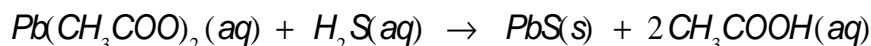
iii- El pH de la solución resultante estará dado principalmente por la primera disociación ácida del H_3PO_4 .

iv- En la solución resultante el grado de disociación del H_2S es idéntico al observado en una solución de H_2S 0,05 M.

v- En la solución resultante el grado de disociación del H_3PO_4 es idéntico al observado en una solución de H_3PO_4 0,05 M.

X

Además de su característico olor a "huevos podridos", el H_2S se puede identificar químicamente por aparición de una mancha negra de PbS (s) en un papel húmedo impregnado con acetato de plomo. La reacción que ocurre es la siguiente:



El valor de K_{ps} del PbS a temperatura ambiente vale 3×10^{-28} .

- (h) Determina la concentración molar de Pb^{2+} en una solución saturada en PbS y regulada a $\text{pH} = 4$.
12 marcas

Dada la estequiometría de la sal, en solución se cumple lo siguiente:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

Como el pH de la solución es 4, entonces las concentraciones de HS^- y de S^{2-} serán despreciables frente a la de H_2S , esto significa que:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}]$$

Luego, como se tiene una solución saturada en PbS se cumple que:

$$K_{ps\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Conviene, entonces, escribir a $[\text{H}_2\text{S}]$ en función de $[\text{S}^{2-}]$, a partir de la multiplicación de K_{a1} y K_{a2} :

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \times 10^{-21}$$

Entonces, a $\text{pH} = 4$:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{K_{a1} K_{a2}} = \frac{10^{-8} [\text{S}^{2-}]}{10^{-21}}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-13} [\text{Pb}^{2+}]$$

Al reemplazar en la expresión del K_{ps} de PbS es posible obtener, entonces, la concentración de Pb^{2+} en la solución saturada a $\text{pH} = 4$:

$$K_{ps\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Pb}^{2+}]^2 10^{-13} = 3 \times 10^{-28}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \underline{\underline{5,48 \times 10^{-8}}} \text{ M}$$

Para el desarrollo de una nueva técnica analítica basada en la cuantificación de Mn (II) y Pb (II) presentes en una muestra en solución, resulta necesario, como primer paso, separar ambos cationes.

- (i) Se conoce que la solubilidad del MnS a $\text{pH} = 11$ vale 1×10^{-6} M. Determina el pH al cual la solubilidad del PbS es idéntica a la del MnS a $\text{pH} = 11$. **16 marcas**



Se quiere determinar el pH al cual la solubilidad del PbS vale 1×10^{-6} M. A ese pH se cumple que:

$$[Pb^{2+}] = 10^{-6} M$$

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 10^{-6} M$$

Si $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$ M, entonces a partir de la expresión de K_{ps} del PbS es posible obtener $[S^{2-}]$:

$$K_{psPbS} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = 3 \times 10^{-28} = 10^{-6} [S^{2-}]$$

Despejando, se obtiene entonces $[S^{2-}] = 3 \times 10^{-22}$ M.

Luego, es posible escribir a H_2S y a HS^- en función de S^{2-} , a partir de las expresiones de K_{a1} y K_{a2} :

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = [S^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) = 10^{-6} M$$

Reemplazando en la expresión anterior con $[S^{2-}] = 3 \times 10^{-22}$ M, se obtiene una cuadrática en H^+ :

$$10^{21} [H^+]^2 + 10^{14} [H^+] - 3,33 \times 10^{15} = 0$$

Al resolver la cuadrática se obtiene que $[H^+] = 1,83 \times 10^{-3}$ M.

$$pH = \underline{\quad 2,74 \quad}$$

- (j) Si se cuenta con una solución equimolar de Mn(II) y Pb(II), regulada a $pH = 4$, a la cual se le burbujea H_2S (g), ¿cuál de los sulfuros precipitará primero? Puedes suponer que el pH se mantiene regulado en 4 durante todo el proceso. El K_{ps} del MnS a temperatura ambiente vale 1×10^{-15} . **3 marcas**

Sulfuro que precipitará primero : PbS

- (k) Se cuenta en el laboratorio con una solución que es 1×10^{-3} M en $MnCl_2$ y 1×10^{-5} M en $Pb(NO_3)_2$. Si a 50,00 mL de dicha solución se le burbujea H_2S , ¿cuál podrá ser la máxima concentración de S^{2-} en solución tal que no precipite el sulfuro más soluble? **10 marcas**



El sulfuro más soluble, dados los valores de K_{ps} y la idéntica estequiometría de MnS y de PbS es el MnS. Entonces, la concentración máxima de sulfuro que podrá tener la solución tal que no precipite MnS se obtiene a partir de la expresión del K_{ps} del MnS, con $[Mn^{2+}] = 10^{-3}$ M:

$$K_{psMnS} = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-15} = 10^{-3}[S^{2-}]$$

Despejando, se obtiene entonces $[S^{2-}]$.

$$[S^{2-}] = \underline{\hspace{1cm}} 10^{-12} \underline{\hspace{1cm}} \text{ M}$$

(l) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **12 marcas (3 por cada respuesta correcta)**

i- La solubilidad del PbS es menor a la del MnS a todo pH.

V

ii- La solubilidad PbS presenta el mismo valor a pH = 2 y a pH = 3.

F

iii- La solubilidad del MnS disminuye al agregar un agente complejante de Mn(II) a la solución.

F

iv- En principio sería posible igualar la solubilidad del MnS y del PbS a un mismo valor de pH por el agregado de un complejante de Pb(II) que no forme complejos estables con el Mn(II).

V

El anión bismutato es un poderoso agente oxidante, capaz de oxidar al Mn(II) presente en una solución transformándolo en permanganato, MnO_4^- . Dado que una solución de MnO_4^- es coloreada (en particular presenta un color violeta intenso) una técnica muy útil para determinar la concentración de MnO_4^- presente en una solución se basa en la absorción de luz visible por parte del ion MnO_4^- , conocida como Espectrofotometría UV-Visible. Resulta conveniente pensar a la luz como partículas llamadas fotones. Cuando una molécula absorbe un fotón de determinada longitud de onda (λ), la energía de dicha molécula aumenta y se dice que pasa a un “estado excitado”. Si se coloca una solución coloreada en un recipiente adecuado (conocido usualmente como cubeta), mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Visible es posible determinar la absorbancia de dicha solución a cada longitud de onda. La absorbancia es una magnitud muy importante, ya que está relacionada linealmente con la concentración de la especie en la solución a partir de la *Ley de Beer*:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) bC$$

Donde $A(\lambda)$ corresponde a la absorbancia de la solución a la longitud de onda λ , $\varepsilon(\lambda)$ se conoce como el coeficiente de absorptividad molar a la longitud de onda λ de la molécula que absorbe luz (tiene unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b es el camino óptico (ancho de la cubeta en cm, es decir, la distancia que la luz recorre a través de la solución) y C es la concentración molar de la especie en la solución. De esta manera $A(\lambda)$ es un parámetro adimensional.

(m) Se cuenta con una solución acuosa de MnO_4^- de concentración $1,2 \times 10^{-3}$ M. Se conoce que el coeficiente de absorptividad molar (ε) del MnO_4^- a una longitud de onda (λ) de 540 nm vale $460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Si se coloca dicha solución en una cubeta de 1 cm de camino óptico, ¿cuál será la absorbancia de la solución a una longitud de onda de 540 nm? **6 marcas**



La absorbancia de la solución a 540 nm se obtiene directamente a partir de la *Ley de Beer*, reemplazando con los datos del enunciado:

$$A(540 \text{ nm}) = \varepsilon(540 \text{ nm}) b C$$

$$A(540 \text{ nm}) = (640 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1 \text{ cm}) (1,2 \times 10^{-3} \text{ M})$$

$$A(540 \text{ nm}) = \underline{\quad\quad} \mathbf{0,768} \underline{\quad\quad}$$

- (n) Al laboratorio en el cual te desempeñas como técnico llega una solución de MnO_4^- de concentración desconocida. Luego de realizar una dilución 1:5 de dicha solución registras su absorbancia a 540 nm, utilizando una cubeta de 10 cm de camino óptico. El espectrofotómetro indica que la absorbancia de la solución diluida a 540 nm vale 0,565. Determina la concentración de MnO_4^- en la solución original. Recuerda que el coeficiente de absorptividad molar (ε) del MnO_4^- a 540 nm vale $460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. **8 marcas**

Utilizando la Ley de Beer es posible conocer la concentración de MnO_4^- en la dilución 1:5 efectuada, reemplazando con los datos del enunciado:

$$A(540 \text{ nm}) = \varepsilon(540 \text{ nm}) b C_{dil}$$

$$0,565 = (460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (10 \text{ cm}) C_{dil}$$

Se obtiene que C_{dil} (concentración molar de MnO_4^- en la dilución 1:5 de la muestra) = $8,83 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La concentración de MnO_4^- en la solución original sale de multiplicar por 5 a C_{dil} .

$$[\text{MnO}_4^-] \text{ en la solución original} = \underline{\quad\quad} \mathbf{4,42 \times 10^{-4}} \underline{\quad\quad} \text{ M}$$