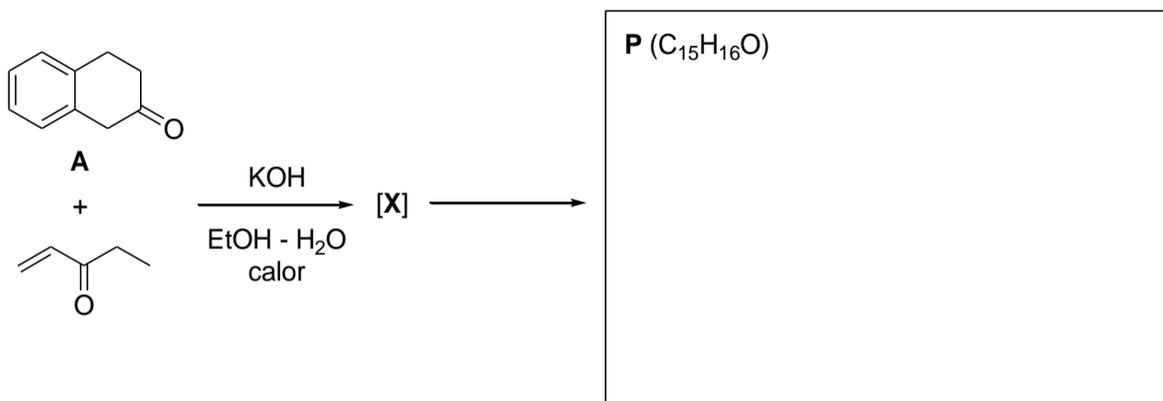




Problema 1. (33 Puntos) (a) Dada la siguiente reacción, dibuja el producto que se forma en el correspondiente recuadro.



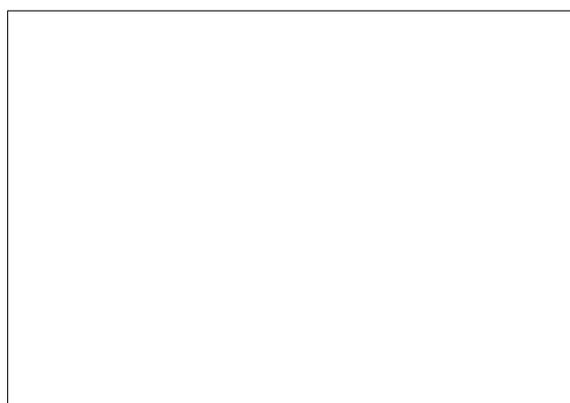
(b) Dibuja las estructuras de los dos enolatos que se forman a partir de **A** en las condiciones de la reacción en los correspondientes recuadros.



(c) ¿Cuál de ellos es el enolato más favorecido? Vamos a justificarlo marcando con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

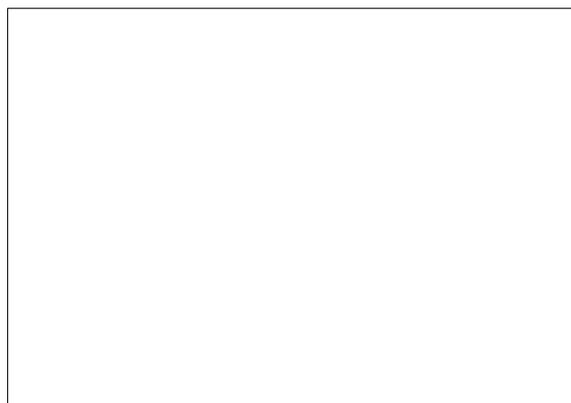
- (i) El enolato más favorecido es el de la posición bencílica porque está estabilizado por resonancia.
- (ii) El enolato más favorecido es aquél que no presenta impedimento estérico.
- (iii) Los dos enolatos son igualmente estables y por lo tanto se favorece la formación de ambos.
- (iv) El enolato menos favorecido es bencílico porque es el menos reactivo.

(d) Dibuja la estructura del intermediario **[X]** que se forma para dar el producto final en el correspondiente recuadro.

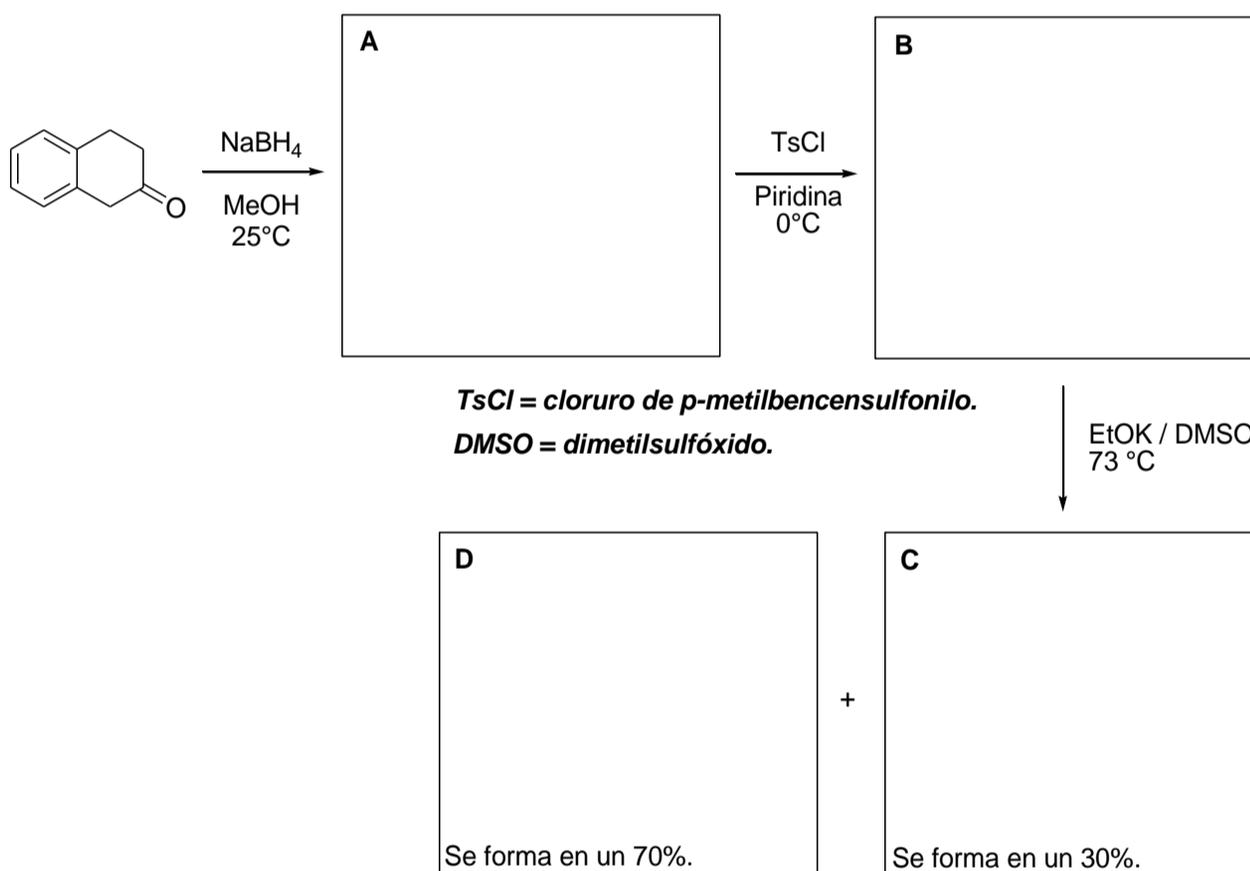




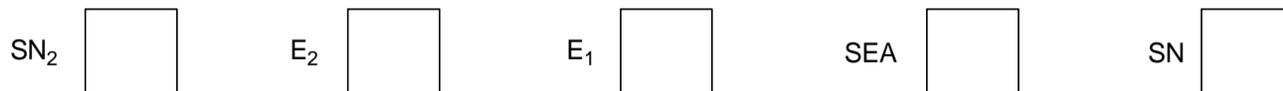
(e) Sin embargo, la reacción estudiada genera un producto secundario tricíclico que es isómero del producto **P**. Dibuja la estructura de dicho producto secundario en el correspondiente recuadro.



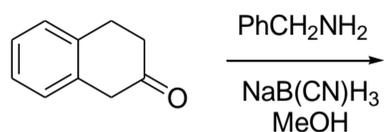
(f) Dibuja los productos que se forman en la siguiente secuencia de reacciones en los correspondientes recuadros.



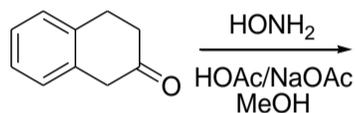
(g) ¿Cuál es el mecanismo de reacción por el cual se forman los compuestos **C** y **D**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.



(h) Dibuja el producto que se forma en la siguiente reacción.

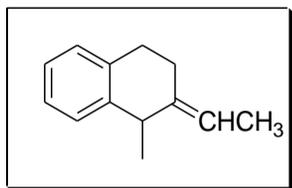


(i) Dibuja en el correspondiente recuadro el producto que se obtiene en la siguiente reacción y, a continuación, escribe detalladamente el mecanismo de formación del producto en el correspondiente recuadro.



Mecanismo de reacción

(j) ¿Cuántos estereoisómeros presenta el siguiente compuesto? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. En el caso que el compuesto presente estereoisómeros, dibújalos en el correspondiente recuadro.



(i) Presenta un estereoisómero

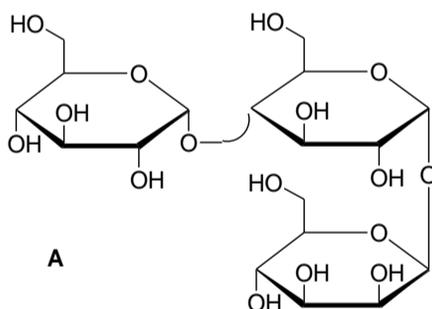
(ii) Presenta cuatro estereoisómeros

(iii) No presenta estereoisómeros

(iv) Presenta un par de diastereómeros

Estereoisómeros

Problema 2. (33 Puntos) (a) Las enzimas glicolíticas, también denominadas glicosidasas son catalizadores biológicos muy utilizados en Química Orgánica. Se caracterizan por presentar alta especificidad para la hidrólisis de los enlaces glicosídicos de oligosacáridos, por ejemplo, son capaces de reconocer las uniones glicosídicas α y β de los polisacáridos y, además, hidrolizarlas específicamente. En el droguero de la OAQ se encontró el trisacárido **A**.

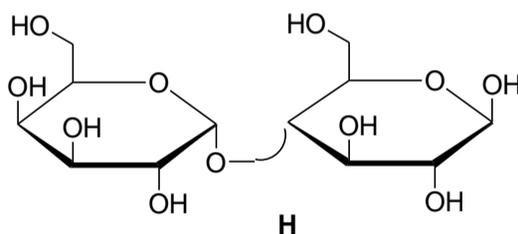


(i) ¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con una α -glicosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro.



(ii) ¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con β -glucosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro.

(b) Una muestra sólida cristalina del compuesto **H** presenta el fenómeno de mutarrotación cuando se disuelve en agua.



Teniendo en cuenta el fenómeno de mutarrotación, marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas.



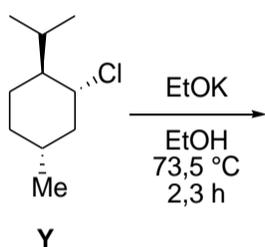
(1) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra en su forma hemiacetálica.

(2) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra como metil glicósido.

(3) La mutarrotación se observa sólo en disacáridos.

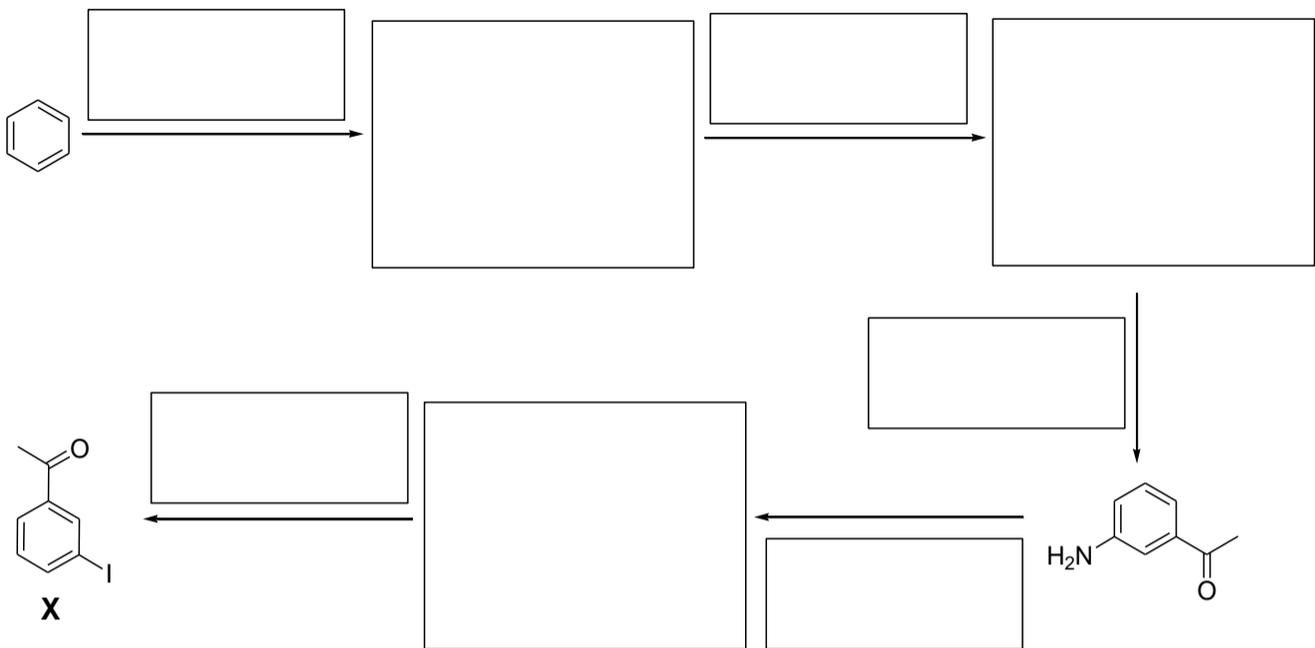
(4) La mutarrotación se observa sólo en azúcares reductores.

(c) ¿Qué productos se forman al tratar al terpeno **Y** con una base fuerte a reflujo? Dibuja las estructuras en el correspondiente recuadro.



Además, dibuja la estructura del conformero adecuado que es responsable de dar los productos en el correspondiente recuadro.

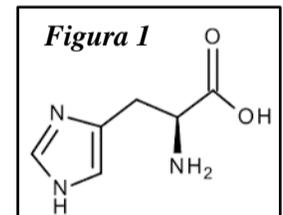
(d) Se desea preparar 3-iodofenilmetilcetona (**X**) a partir de benceno como se indica en el esquema. Dibuja las estructuras de todos los intermediarios y escribe el reactivo necesario para realizar las transformaciones químicas en los correspondientes recuadros.



Problema 3. (34 Puntos)

Parte A

La histidina es un aminoácido esencial en animales (es decir, que no puede ser fabricado por su propio organismo y debe ser ingerido en la dieta), mientras que bacterias, hongos y plantas pueden sintetizarlo internamente. Es uno de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas codificadas genéticamente y se abrevia como “His” o “H”. Su grupo funcional es un imidazol cargado positivamente. Normalmente se la representa mediante la estructura de la *Figura 1*. Fue purificada por primera vez por Albrecht Kossel en 1896 en Alemania. Los productos lácteos, la carne, el pollo y el pescado contienen histidina. La histidina es un precursor de la histamina, en la que se transforma mediante una descarboxilación. La histamina es una sustancia liberada por las células del sistema inmune durante una reacción alérgica. Participa también en el desarrollo y manutención de los tejidos sanos, particularmente en la mielina que cubre las neuronas.



En la siguiente tabla se presenta información sobre las constantes de acidez de la histidina en su forma completamente protonada:

Histidina completamente protonada	pK _{a1} (CO ₂ H)	pK _{a2} (NH ⁺)	pK _{a3} (NH ₃ ⁺)
	1,60	5,97	9,28

- (a) Dibuja la estructura de la forma mayoritaria de la histidina cuando la misma se disuelve en una solución acuosa regulada a pH neutro (pH = 7).



(b) Escribe los tres equilibrios ácido-base para la histidina. Puedes representar a la forma más protonada de la histidina como $\text{H}_3\text{His}^{2+}$.

(c) Si se cuenta con una solución donde la concentración analítica de la histidina es 0,08 M y el pH está regulado en 7, determina la concentración de todas las especies que contienen histidina presentes en el equilibrio.

$[\text{H}_3\text{His}^{2+}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$
 $[\text{H}_2\text{His}^+] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$
 $[\text{HHis}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$
 $[\text{His}^-] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$



- (d) Para una solución concentrada de histidina, que se preparó disolviendo una dada masa de la forma HHis en agua destilada, ¿cuál es el pH aproximado que se espera para dicha solución? Marca tu respuesta con una "X" en el recuadro que consideres correcto.

pH \approx 1,60

pH \approx 3,79

pH \approx 5,97

pH \approx 7,63

pH \approx 9,28

- (e) Se desea preparar una solución reguladora de pH = 6,60 y para ello partes de una solución de histidina en la forma HHis de concentración 0,100 M. Determina el volumen de una solución de HCl 0,25 M que deberás agregarle a 100,0 mL de la solución de HHis 0,100 M para preparar 500,0 mL de la solución reguladora requerida.

$V_{\text{HCl}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL}$

- (f) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

1- Otra manera de preparar la solución reguladora de pH = 6,60 del ítem (e) es, por ejemplo, agregar un volumen adecuado de una solución de $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100 \text{ M}$ a los 100,0 mL de la solución de $[\text{HHis}] = 0,100 \text{ M}$.

2- Si en una solución se cumple que $[\text{HHis}] = 0,001 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100 \text{ M}$ se espera que el pH sea cercano a 3,80.

3- Es posible preparar una solución reguladora de pH = 9 basada en histidina, por el agregado de un volumen adecuado de solución de NaOH a una solución de H_2His^+ .

4- Si en una solución se cumple que $[\text{HHis}] = 0,001 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{His}^+] = 0,100 \text{ M}$ se espera que la solución tenga un excelente poder regulador a pH = $\text{p}K_{a2}$.



- (g) Si a 50,0 mL de una solución de $[\text{HHis}] = [\text{His}^-] = 0,100 \text{ M}$ se le agregan 5,00 mL de solución de $[\text{NaOH}] = 0,050 \text{ M}$, calcula el cambio de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) que se observa. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

$\Delta\text{pH} =$ _____

Parte B

Se cuenta con una solución saturada de PbCO_3 a $\text{pH} = 6,35$. El valor de K_{ps} del PbCO_3 a temperatura ambiente vale $7,4 \times 10^{-14}$ y las pK_a 's del H_2CO_3 valen 6,35 y 10,33, también a temperatura ambiente.

- (h) Determina las concentraciones molares de Pb^{2+} y de CO_3^{2-} en una solución saturada en PbCO_3 y regulada a $\text{pH} = 6,35$.



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

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

- (i) Si a 50 mL de la solución del ítem (h) (solución saturada en PbCO_3 regulada a $\text{pH} = 6,35$) se le agregan 2×10^{-4} moles de Na_2SO_4 (s) (sin cambio de volumen), determina la concentración de SO_4^{2-} en solución. Dado el pH del medio, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato. Si necesitas la concentración de Pb^{2+} en solución y no pudiste calcularla en el ítem anterior, puedes suponer que vale 1×10^{-6} M para hacer los cálculos. (Dato adicional: $K_{\text{ps}} \text{PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$).



$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{_____ M}$$

(j) Se conoce que la solubilidad del PbSO_4 a $\text{pH} = 4$ es $7,94 \times 10^{-4}$ M, que la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 a $\text{pH} = 4$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M y que la pK_a del HSO_4^- vale 2 a temperatura ambiente. Indica cuál/es de la/s siguiente/s afirmaciones consideras correctas, marcando con una "X" en los recuadros que correspondan.

- | | |
|--|--------------------------|
| 1- Las concentraciones de Pb^{2+} y de SO_4^{2-} en una solución saturada en PbSO_4 regulada a $\text{pH} = 6$ son iguales y valen $7,94 \times 10^{-4}$ M. | <input type="checkbox"/> |
| 2- La concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 regulada a $\text{pH} = 2$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M. | <input type="checkbox"/> |
| 3- A $\text{pH} = 10,35$ la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 vale la mitad de la concentración de Pb^{2+} . | <input type="checkbox"/> |
| 4- La solubilidad del PbSO_4 es mayor a la del PbCO_3 a todo pH . | <input type="checkbox"/> |
| 5- En una solución regulada a $\text{pH} = 4$, la solubilidad del PbSO_4 es menor a la solubilidad del PbCO_3 . | <input type="checkbox"/> |

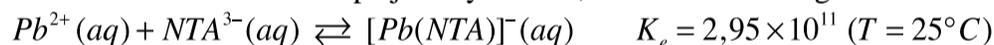
(k) Se cuenta en el laboratorio con una solución que es 1 M en SO_4^{2-} y 1×10^{-8} M en CO_3^{2-} . Si a 250,0 mL de dicha solución se le agrega $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (s) (sin cambio de volumen), ¿cuánto valen las concentraciones de SO_4^{2-} y de CO_3^{2-} en solución cuando comienza a precipitar la segunda sal?



$$[\text{SO}_4^{2-}] = \text{_____ M}$$

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

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:



- (I) Se cuenta con 100,0 mL de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentración $2,2 \times 10^{-2}$ M a la que se le agregan 100,0 mL de solución de NTA^{3-} de concentración $2,0 \times 10^{-2}$ M. Determina la máxima cantidad de Na_2SO_4 sólido (en gramos) que se puede agregar a la solución resultante sin que aparezca precipitado. Dadas las condiciones, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato, que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no modifica el volumen.



Masa de Na_2SO_4 = _____ g