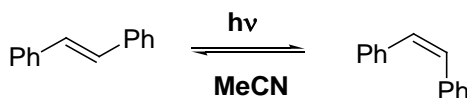
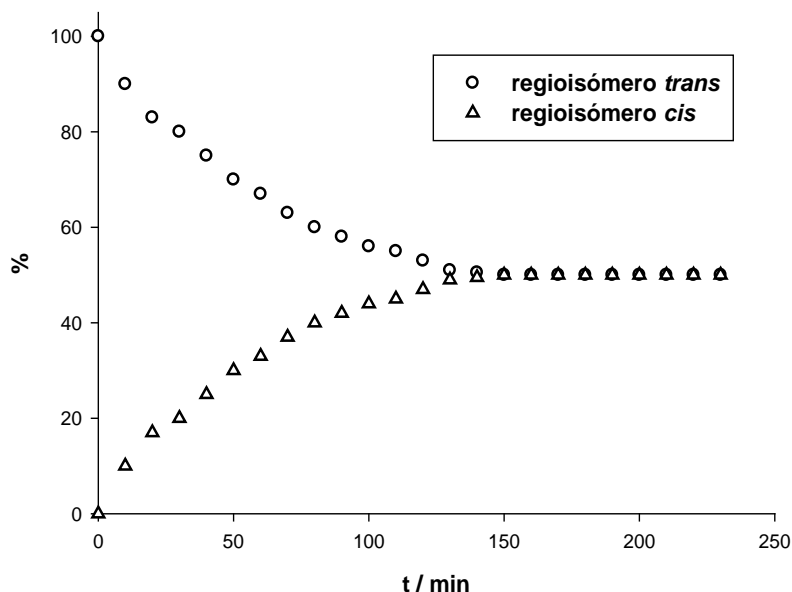




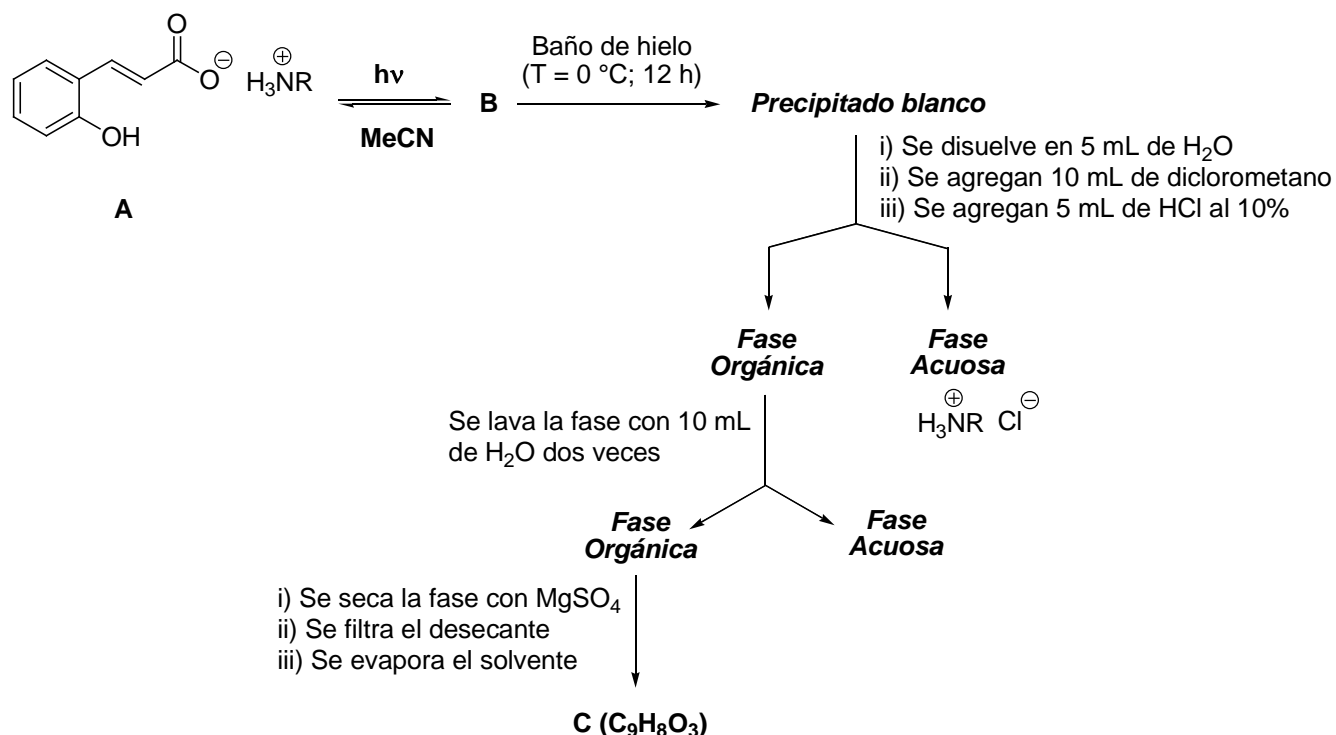
Ejercicio 1. (30 Puntos) La foto isomerización de dobles enlaces C-C es una reacción fotoquímica que permite interconvertir el estereoisómero *trans* en el estereoisómero *cis* tal cual se muestra en la ecuación.



La fotorreacción alcanza un estado foto estacionario donde se obtiene una mezcla de los estereoisómeros en una proporción molar de (1:1), tal cual se puede observar en el siguiente gráfico.

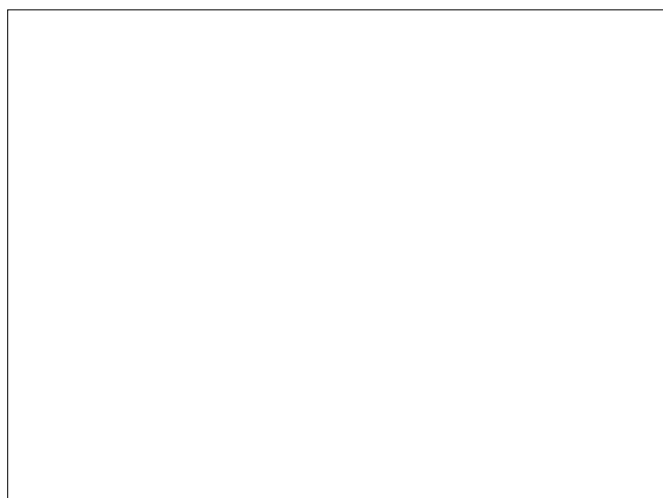


Esta fotorreacción también ocurre eficientemente con el *trans*-2-hidroxicinamato de amonio (A). Esta sal es un líquido viscoso que se lo conoce como *líquido iónico*. En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento empleando dicho líquido iónico.

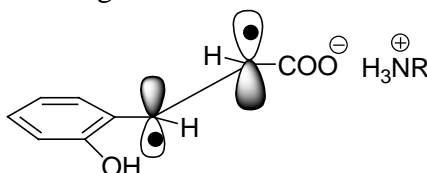




(a) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente recuadro.



El compuesto **A** se foto isomeriza desde el estado electrónico excitado triplete y ese estado electrónico es un *biradical*, tal cual se muestra en la figura.



(b) Entonces, se forma el compuesto **B** porque:

(Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas).

(i) porque existe libre rotación de la unión C - C y el biradical se isomeriza.

(ii) porque se isomeriza el biradical debido a la presencia de la amina.

(iii) porque existe un plano nodal que bisecta al doble enlace en el estado excitado triplete y se favorece la libre rotación C - C.

(c) ¿Es el precipitado blanco el compuesto **B**? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

Sí, son el mismo compuesto

No son el mismo compuesto

(d) ¿Qué reacción ocurre cuando se agrega HCl al 10% y luego se agita la ampolla de decantación? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Ocurre un intercambio de cationes.

(ii) Se protona la amina (RNH₂).

(iii) Se protona el carboxilato de amonio.

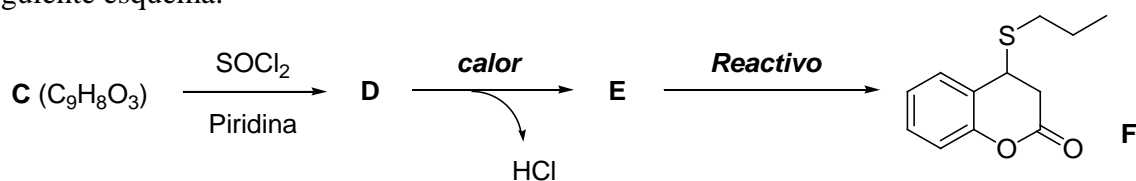
(iv) Se protona el doble enlace.



(e) Escribe la ecuación de equilibrio que ocurre en el proceso extractivo en el correspondiente recuadro.

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

Una vez aislado el compuesto **C**, sobre éste se realizaron una secuencia de reacciones como se describe en el siguiente esquema.



(g) Dibuja la estructura del compuesto **D** en el correspondiente recuadro.



(h) Escribe detalladamente el mecanismo de la transformación de **C** a **D**.

(i) Dibuja la estructura del compuesto **E** en el correspondiente recuadro.

(j) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **D** a **E**? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta.

(i) Sustitución electrofílica

(ii) Sustitución nucleofílica bimolecular

(iii) Sustitución nucleofílica de derivados de ácidos

(k) Escribe el reactivo utilizado para la transformación de **E** a **F** en el correspondiente recuadro.



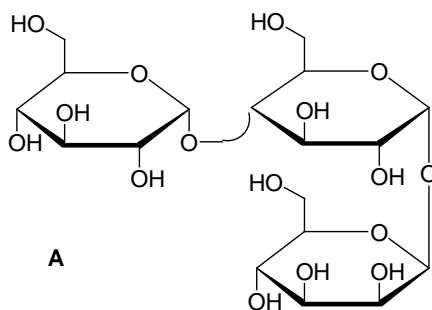
(I) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **E** a **F**? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta.

(i) Adición electrofílica

(ii) Adición de Michael

(iii) Adición de tia-Michael

Ejercicio 2. (20 Puntos) (a) Las enzimas son reactivos muy utilizados en Química Orgánica. Se caracterizan por ser reactivos específicos, 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**.

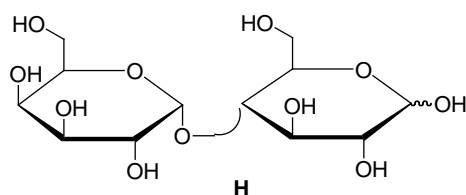


(i) ¿Qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con α -glicosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro.



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

(b) (i) El compuesto **H** presenta el fenómeno de mutarrotación cuando se lo disuelve en agua.



¿Qué entiende por 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.

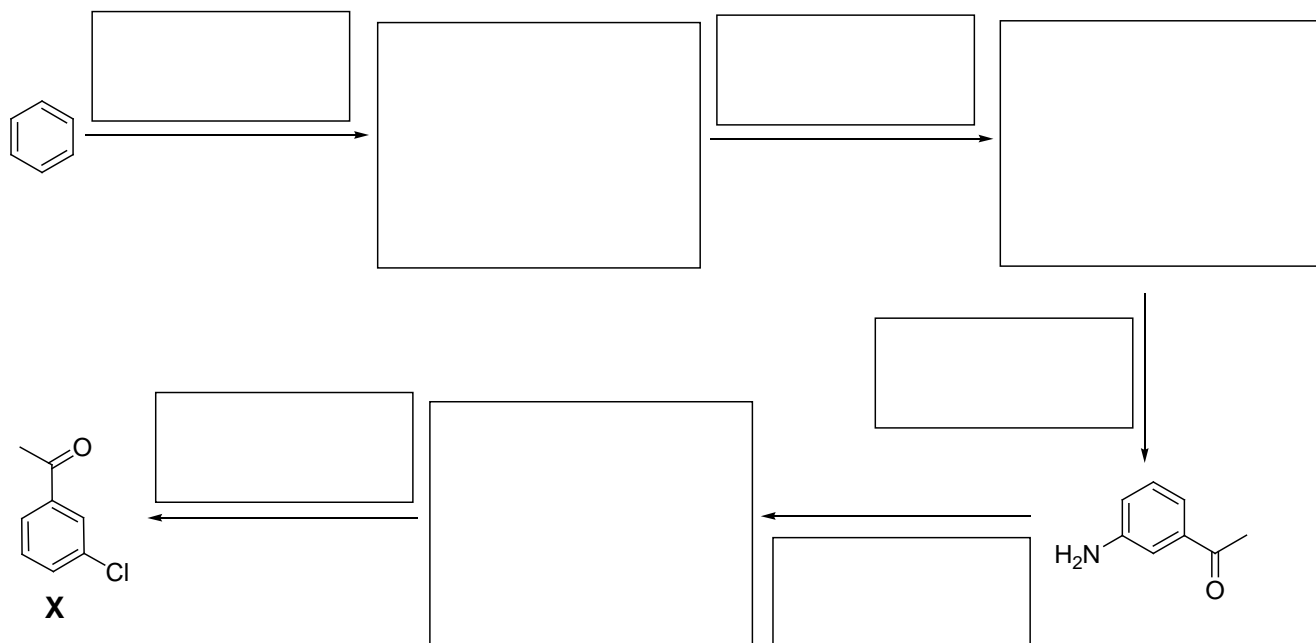
(4) La mutarrotación se observa sólo en azúcares reductores.

(ii) El Br_2 es un oxidante suave útil para hidratos de carbono. Dibuja el/los producto/s que se forma/n cuando se trata al compuesto **H** con una solución de Br_2 en agua en el correspondiente recuadro.

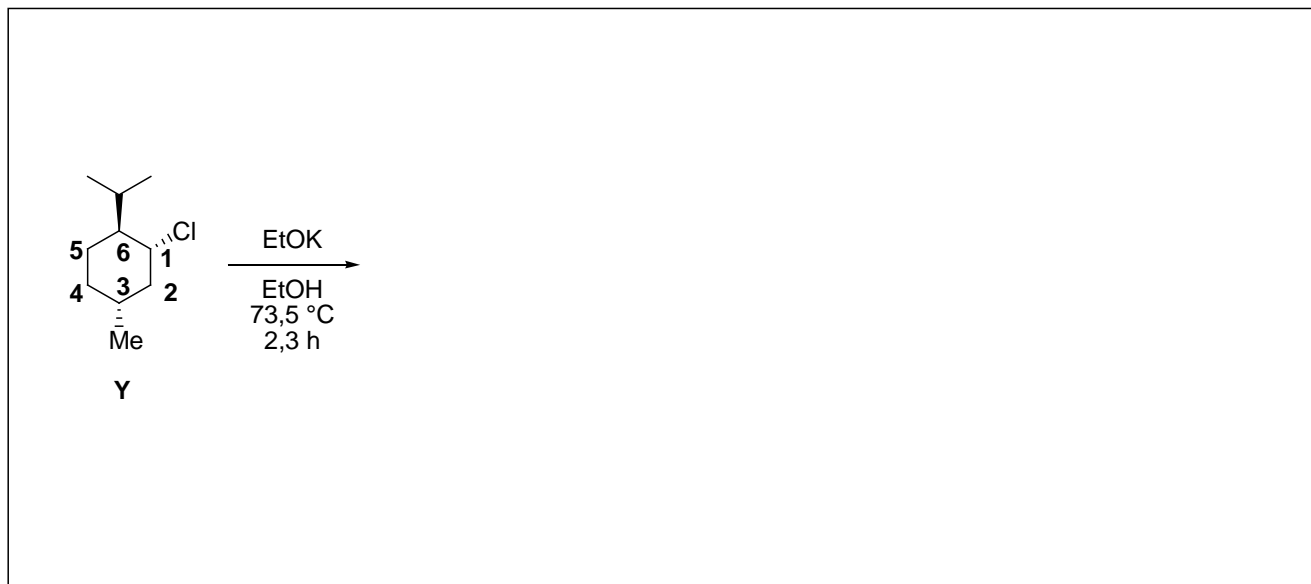




(c) Se desea preparar 3-clorofenilacetona (**X**) a partir de benceno como se indica en el esquema. Dibuja las estructuras de todos los intermediarios y escribe el reactivo necesario para realizar las transformaciones químicas en los correspondientes recuadros.



(d) (i) ¿Qué producto/s se forma/n al tratar al terpeno **Y** con una base fuerte a reflujo? Dibuja la/s estructura/s en el correspondiente recuadro.

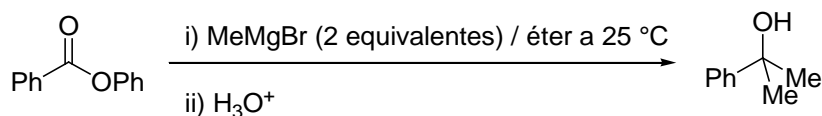




(ii) El compuesto **Z** es un diastereómero de **Y**, que se diferencia de **Y** solamente en la configuración absoluta del C-1. Determine la configuración absoluta de los carbonos asimétricos de **Z**. ¿Qué producto/s se forma/n al tratar **Z** con una base fuerte a reflujo? Dibuja la/s estructura/s en el correspondiente recuadro.

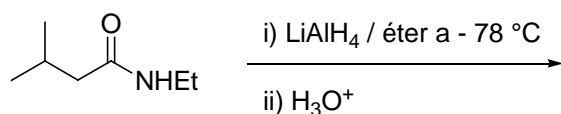
La estructura de Z es:	Configuración de los C asimétricos de Z :
$\text{Z} \xrightarrow[\substack{\text{EtOH} \\ 73,5\text{ }^\circ\text{C} \\ 2,3\text{ h}}]{\text{EtOK}}$	

Ejercicio 3. (20 Puntos) (a) (i) Dibuja el intermediario y el producto que se forman en la siguiente reacción.



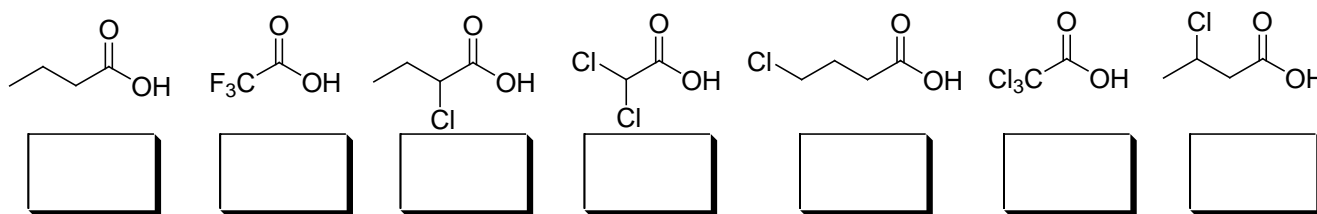
Escribe detalladamente el mecanismo de dicha reacción en el correspondiente recuadro.

(ii) Se realizó la reacción que se muestra a continuación. ¿Qué producto se forma? Dibújalo en el correspondiente recuadro.



Producto

(b) Asigna los valores de pK_a a cada una de las moléculas que se indican a continuación en los correspondientes recuadros.



Valores de pK_a : 0,23; 0,64; 1,26; 2,84; 4,06; 4,52; 4,82.

Ejercicio 4. (30 Puntos)

Parte A

El ácido 2-aminopentanodioico (más conocido como ácido glutámico) es uno de los aminoácidos más abundantes del organismo y un comodín para el intercambio de energía entre los tejidos. Se considera un aminoácido no esencial porque se puede sintetizar en muchos tejidos, teniendo un papel fundamental en el mantenimiento y en el crecimiento celular. Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a pH fisiológico. Sus pK_a son 2,16; 4,30 y 9,96, todas a temperatura ambiente, por lo que se trata de un ácido triprótico al que podrás escribir como H_3Glu .

(a) Calcula el pH de una solución de H_3Glu 0,50 M.

pH = _____

(b) Indica cuál/es es/son la/s especie/s predominante/s a pH fisiológico (esto es, a pH cercano a 7).



(c) En el laboratorio de tu escuela cuentas con una solución de H_3Glu de concentración 0,55 M. Si partes de 10,00 mL de dicha solución, calcula el volumen de una solución de NaOH 0,45 M que será necesario agregar de tal manera que la solución resultante tenga $\text{pH} = 7,00$. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Volumen de NaOH 0,45 M = _____ mL

El glutamato monosódico, también conocido como glutamato de sodio o GMS, es una sal del ácido glutámico. Es comúnmente utilizado como aditivo alimentario, dado que potencia el sabor, equilibrando, combinando y resaltando el carácter de otros sabores. Los nombres comerciales del glutamato monosódico incluyen AJI-NO-MOTO® (que en japonés significa la esencia del sabor), *Vetsin* y *Ac'cent*.

(d) Si se disuelve glutamato monosódico en agua (de tal manera de tener una solución de concentración mayor a 10^{-2} M), ¿entre qué valores se hallará el pH de la solución resultante? Marca con una X la opción que consideres correcta.

$0 < \text{pH} < 2,16$

$2,16 < \text{pH} < 4,30$

$4,30 < \text{pH} < 9,96$

$9,96 < \text{pH} < 14$

(e) Si a 50,0 mL de una solución que se preparó disolviendo 5,65 g de glutamato monosódico ($M_r = 169,11$ g/mol) en agua destilada, y llevando a volumen en un matraz aforado de 100,0 mL, se le



agregan 10,00 mL de solución de NaOH de concentración 0,90 M, calcula el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

pH = _____

Parte B

La blenda o esfalerita es un mineral compuesto por sulfuro de zinc (ZnS). Su nombre deriva del alemán *blenden*, que en español significa “engañar”, por su aspecto que se confunde con el de la galena. El nombre de esfalerita proviene del griego *sphaleros*, que significa “engañoso”. La blenda, además, es la principal mena de zinc, metal que se utiliza para galvanizar el hierro, impidiendo su oxidación. También se lo utiliza en aleación con cobre, dando lugar al latón.

Por otro lado, la galena es también un mineral del grupo de los sulfuros. Químicamente se trata de sulfuro de plomo (PbS), aunque puede tener cantidades variables de impurezas, entre las que se encuentra la plata. La galena es una de las principales menas del plomo. En el Antiguo Egipto se utilizaba molida para el *kohl*, un polvo cosmético empleado para proteger los ojos. También se usó en la elaboración de esmaltes para vasijas cerámicas.

Datos: $K_{ps} \text{ ZnS} = 3 \times 10^{-23}$; $K_{ps} \text{ PbS} = 3 \times 10^{-28}$; $K_a \text{ 's H}_2\text{S} = 9,5 \times 10^{-8}$ y $1,0 \times 10^{-14}$.

(f) Indica cuál de los sulfuros (ZnS o PbS) es más soluble en agua pura.

(g) Calcula la solubilidad del PbS a pH = 5,50.



Solubilidad de PbS a pH 5,50 = _____ M

(h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F). Escribe tus respuestas en los recuadros correspondientes.

i- La solubilidad del PbS en una solución de $[H_2S] = 0,05 \text{ M}$ es idéntica a la observada en una solución de $[Na_2S] = 0,05 \text{ M}$.

ii- La solubilidad del ZnS no se ve modificada por el aumento del pH, siempre y cuando el pH sea igual o mayor que $pK_{a2} H_2S + 2$.

iii- El ZnS es más soluble que el PbS a todo pH.

iv- Tanto la solubilidad del ZnS como la del PbS aumentan al aumentar el pH del medio.



(i) Si se agregan 15,0 mg de ZnS (s) a 250,0 mL de una solución, calcula el pH al cual deberá regularse dicha solución para que se disuelva el 30 % del ZnS agregado. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

pH de la solución = _____

La fracción precipitada de un dado ion puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$f_{\text{precipitada de un ion}} = \frac{C_{\text{total}} - C_{\text{solución}}}{C_{\text{total}}}$$

donde C_{total} corresponde a la concentración total del ion y $C_{\text{solución}}$ corresponde a la concentración del ion en solución.

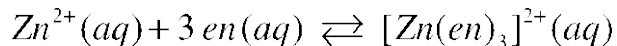


(j) Se tiene una solución regulada a $\text{pH} = 4,00$, donde la concentración total de Zn^{2+} es $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y la concentración total de Pb^{2+} es $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. A 1 L de dicha solución se le burbujea $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$ durante un dado tiempo, observándose la aparición de $\text{PbS} (\text{s})$ y de $\text{ZnS} (\text{s})$. Al interrumpir el burbujeo del gas, se verifica que la concentración de S^{2-} en solución vale $1 \times 10^{-18} \text{ M}$. Determina la fracción precipitada de $\text{Zn}(\text{II})$ y de $\text{Pb}(\text{II})$. Expresa tus resultados con 3 cifras significativas.

Fracción de $\text{Zn}(\text{II})$ precipitada = _____

Fracción de $\text{Pb}(\text{II})$ precipitada = _____

El ion Zn^{2+} forma, en presencia de exceso de etilendiamina (a la que podrás escribir como “en”) un complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se sabe que la constante de equilibrio para la reacción anterior vale $1,29 \times 10^{14}$ a temperatura ambiente.

(k) En una solución regulada a $\text{pH} = 9,50$ donde la concentración de etilendiamina libre es $0,05 \text{ M}$, la solubilidad del ZnS vale $1,24 \times 10^{-4} \text{ M}$. Calcula la concentración en el equilibrio de los iones S^{2-} y Zn^{2+} .



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

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

(I) Si ahora cuentas con una solución regulada a $\text{pH} = 9,50$ donde la concentración de 1,10-fenantrolina (*o*-fen) libre es $0,05 \text{ M}$, ¿cómo esperas que sea la solubilidad del ZnS (menor, igual, mayor) en comparación a la del ítem anterior? Justifica tu respuesta en 5 renglones o menos.

(Dato: $\text{p}K_f [\text{Zn}(\text{o-fen})_3]^{2+} = 17,05$)