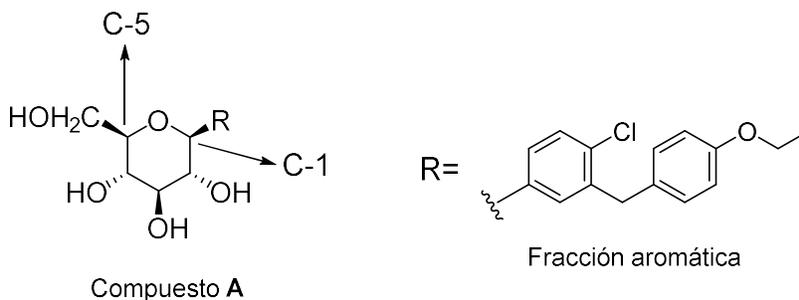




Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios

Problema 1. (32 Puntos)

La dapagliflozina (compuesto **A**) es un potente hipoglucemiante de última generación utilizado en el tratamiento de la diabetes. Este fármaco actúa a nivel renal, impidiendo la recaptación de la glucosa en el nefrón y, por lo tanto, estimulando la eliminación de la misma por orina. El desarrollo de esta droga se inspiró en un glucósido fenólico presente en corteza de manzano que poseía propiedades similares pero que se eliminaba rápidamente del organismo.



- (a) En el recuadro que se presenta a continuación, asigna la configuración absoluta de C-1 y C-5 mostrando claramente la prioridad asignada a cada uno de los sustituyentes.

- (b) En el recuadro que se presenta a continuación, dibuja: 1) el enantiómero del compuesto **A**, 2) dos diastereómeros distintos de **A**.



Enantiómero de A:

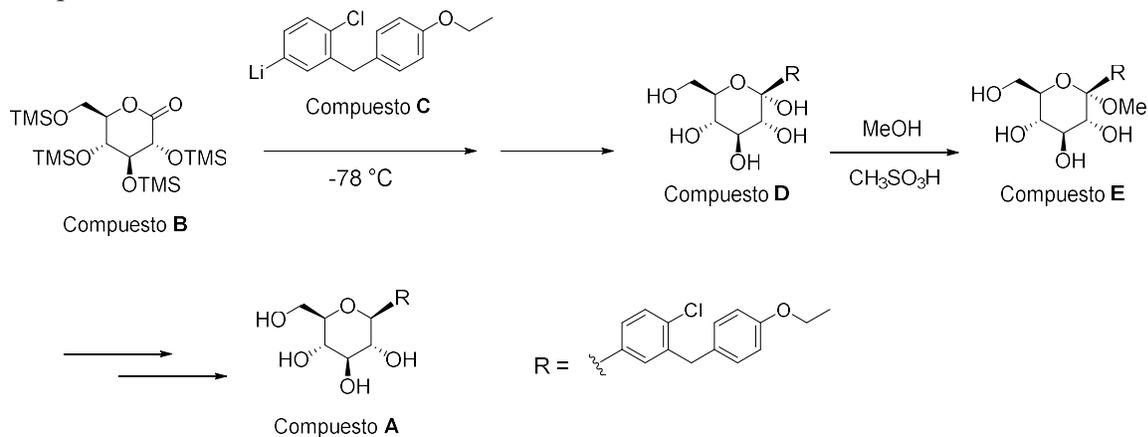
Diastéromeros de A:

- (c) La fracción polar del compuesto **A** adopta conformación de tipo silla. En el recuadro, dibuja las dos sillas posibles, indica cuál de ellas es la más estable y justifica brevemente. **Nota:** la fracción aromática puedes sustituirla por la letra “R” tal como se muestra al inicio del enunciado.



Examen

A continuación, se muestra parte de la ruta sintética que se utiliza para la obtención de **A** a partir del compuesto **B**.



- (d) En el recuadro que aparece a continuación, escribe detalladamente el mecanismo que conduce a la formación del compuesto **E** a partir del compuesto **D**. **Aclaración:** no se pide justificar la estereoquímica del producto.

- (e) En base a la reacción que conduce del compuesto **D** al compuesto **E**, marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta/s en los recuadros correspondientes:

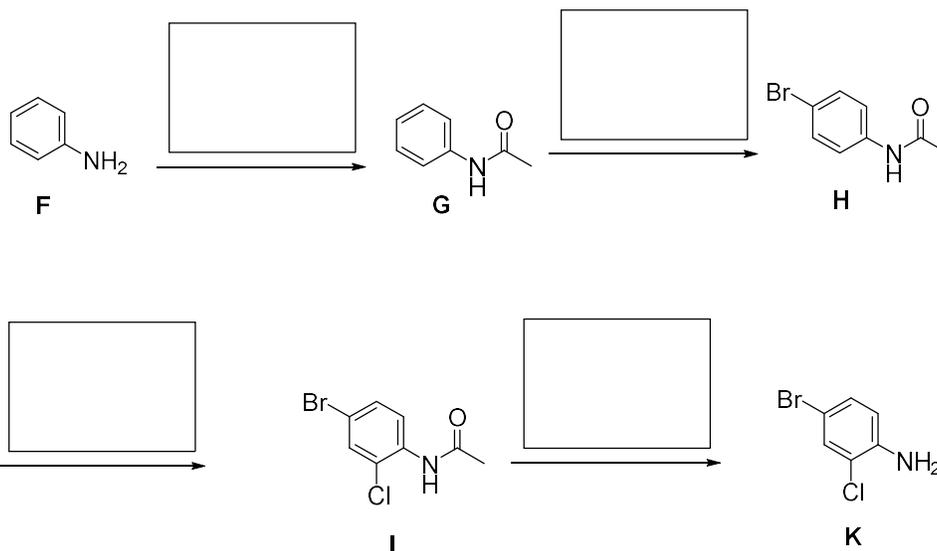
1- El ácido CH ₃ SO ₃ H se consume en el transcurso de la reacción, por lo que se utiliza en cantidades estequiométricas.	<input type="checkbox"/>
2- El ácido CH ₃ SO ₃ H no se consume en el transcurso de la reacción, por lo que se utiliza en cantidades catalíticas.	<input type="checkbox"/>
3- La presencia de agua disminuye el rendimiento de la reacción.	<input type="checkbox"/>
4- La presencia de agua no interfiere con la reacción.	<input type="checkbox"/>



Examen

5- La acidez de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ es comparable con la del ácido acético	
6- En ese tipo de reacciones es conveniente utilizar el MeOH como solvente de modo de obtener mejores rendimientos.	
7- Una manera alternativa de obtener E a partir de D es por tratamiento con hidruro de sodio seguido de yoduro de metilo.	
8- Ninguna de las anteriores es correcta.	

- (f) Un grupo de investigación se propuso investigar si los regioisómeros del compuesto **A** tienen mejores propiedades como fármaco. En el marco de esa investigación sintetizaron el compuesto **K** a partir de anilina. Indica en los recuadros los reactivos necesarios para realizar cada una de las transformaciones.



- (g) Marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta/s.

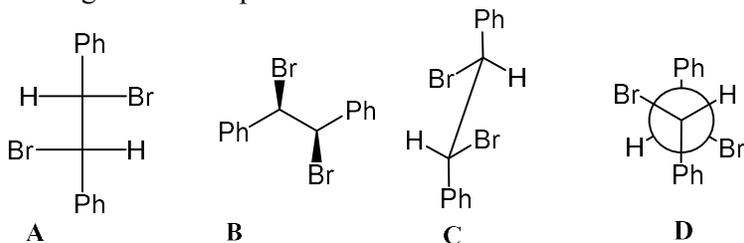
La reacción que conduce de **F** a **G**...

1- ...tiene como finalidad aumentar la solubilidad de los intermediarios de síntesis G , H e I en solventes orgánicos	
2- ...tiene como finalidad introducir el grupo acetilo ($-\text{COCH}_3$), el cual es responsable de la regioquímica de los productos H e I .	
3- ...tiene como finalidad transformar transitoriamente el grupo $-\text{NH}_2$ en amida y de esta forma evitar su oxidación.	
4- Ninguna de las anteriores es correcta.	



Problema 2. (25 Puntos)

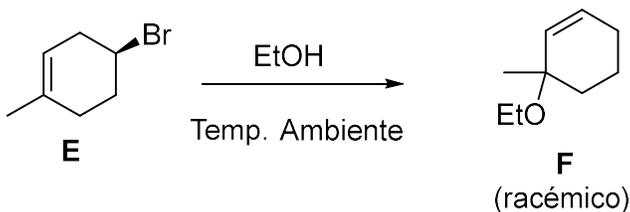
(a) Cuentas con los siguientes compuestos:



Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas en los recuadros correspondientes:

- | | | | |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| (i) Los compuestos A y B son enantiómeros | <input type="checkbox"/> | (vi) Los compuestos A y C son enantiómeros | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Los compuestos A y D son enantiómeros | <input type="checkbox"/> | (vii) El compuesto C no presenta actividad óptica | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Los compuestos A y D son diastereómeros | <input type="checkbox"/> | (viii) El compuesto A no presenta actividad óptica | <input type="checkbox"/> |
| (iv) Los compuestos C y D son la misma molécula | <input type="checkbox"/> | (ix) El compuesto B no presenta actividad óptica | <input type="checkbox"/> |
| (v) Los compuestos A y B son la misma molécula | <input type="checkbox"/> | (x) La mezcla equimolar de B y D no presenta actividad óptica | <input type="checkbox"/> |

(b) i) Cuando se disuelve el compuesto **E** (enantioméricamente puro) en etanol da lugar al compuesto **F** (mezcla racémica).



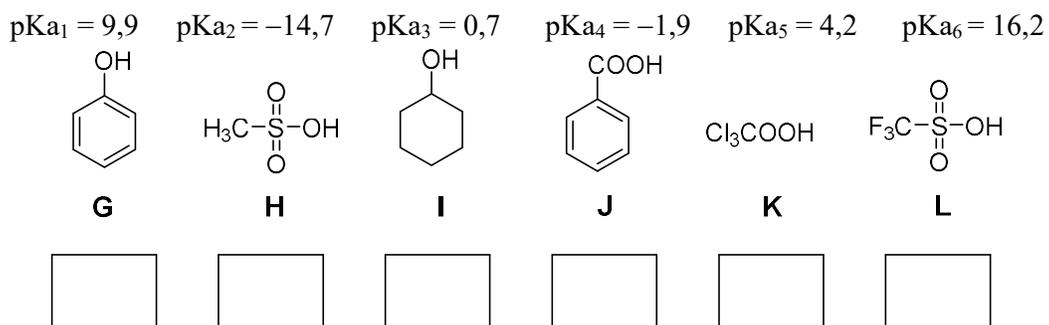
En base a la reacción anterior, marca con una cruz (X) la opción correcta.

- | | |
|--------------------------------------------------|--------------------------|
| (1) Es una sustitución nucleofílica bimolecular | <input type="checkbox"/> |
| (2) Es una sutitución radicalaria | <input type="checkbox"/> |
| (3) Es una sustitución nucleofílica unimolecular | <input type="checkbox"/> |
| (4) Es una sustitución nucleofílica aromática. | <input type="checkbox"/> |

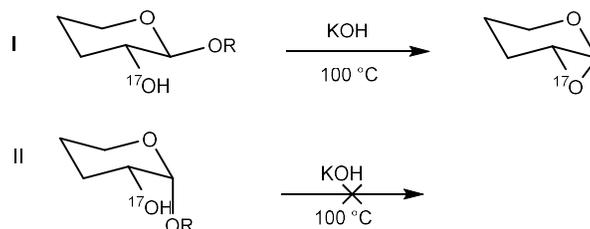


(b) ii) Escribe el mecanismo que conduce a la formación del producto **F** en el recuadro.

(c) Los pK_a 's de la lista corresponden a los compuestos **G-L**. Escribe en los recuadros el valor que le corresponde a cada uno.



(d) Se estudiaron las siguientes reacciones donde uno de los oxígenos se encuentra marcado isotópicamente.





Marca con una cruz (X) la respuesta correcta en cada caso:

(d) i) La reacción sigue un mecanismo que se asemeja a...

... S _N 1	
... S _N 2	
... E1	
... E2	
Ninguna de las anteriores	

(d) ii) La reacción ocurre cuando los sustituyentes se encuentran en *trans* porque...

... disminuye el impedimento estérico	
... la repulsión entre dipolos es menor	
... porque en ciclos la rotación de enlace se encuentra restringida	
... ninguna de las anteriores	

(d) iii) La reacción ocurre cuando el sustituyente R es aromático.

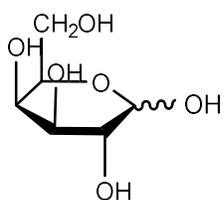
Si el sustituyente R es alquílico, la reacción no ocurre. Esto se debe a...

... que el R aromático estabiliza la carga positiva del intermediario carbocatiónico.	
... que el R aromático estabiliza la carga negativa del intermediario carbaniónico.	
... a que los fenóxidos son menos básicos que los alcóxidos.	
... ninguna de las anteriores	

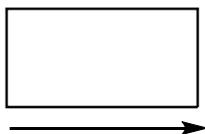
(e) La reducción de la D-galactosa (dextrógira) da lugar a un compuesto que no presenta actividad óptica. En el esquema de reacción, completa con el reactivo necesario y la estructura del producto. Justifica brevemente a qué se debe la pérdida de actividad óptica.



Examen



D-Galactosa



El producto de reducción de la D-Galactosa no presenta actividad óptica porque...

Problema 3. (33 Puntos)

Parte A

El **ácido ascórbico** o **vitamina C** es un sólido incoloro, inodoro, soluble en agua y con un sabor ácido. Es un ácido orgánico, con propiedades antioxidantes.

Como ya viste en el examen experimental, se trata de un nutriente clave para los seres humanos. La vitamina C (enantiómero L del ácido ascórbico) no se sintetiza en humanos, por lo que debe ingerirse a través de los alimentos. Esto se debe a la ausencia de la enzima L-gluconolactona oxidasa, que participa en la ruta del ácido úrico.

El ácido ascórbico, al que a partir de ahora podrás llamar H_2Asc , es un ácido diprótico, cuyo diagrama de especiación a $T = 25^\circ C$ se muestra a continuación:

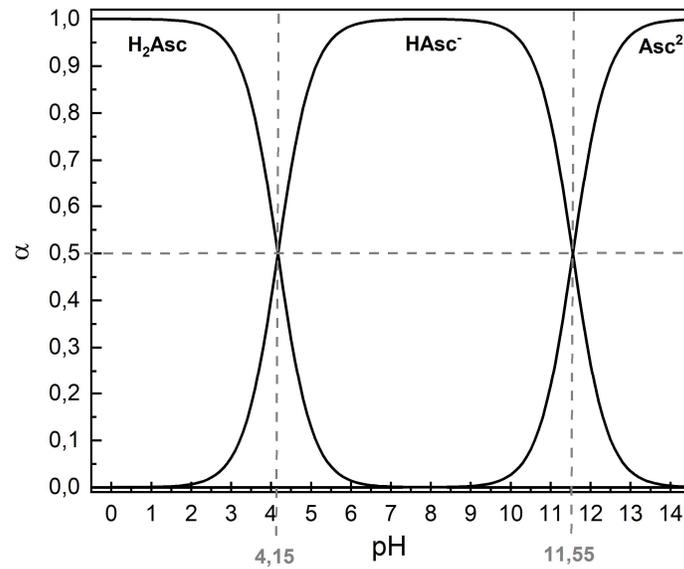


Diagrama de especiación del ácido ascórbico a 25°C

- (a) Determina el pH de una solución de H_2Asc cuya concentración analítica (o total) es $4,50 \times 10^{-2}$ M.

pH = _____



Examen

- (b) Indica cuál/es es/son las especies predominantes del ácido ascórbico en un jugo de limón comercial, sabiendo que su pH es 3,50.

- (c) Deseas preparar 100,0 mL de una solución reguladora de pH = 4,60 basada en especies que contengan ascorbato.

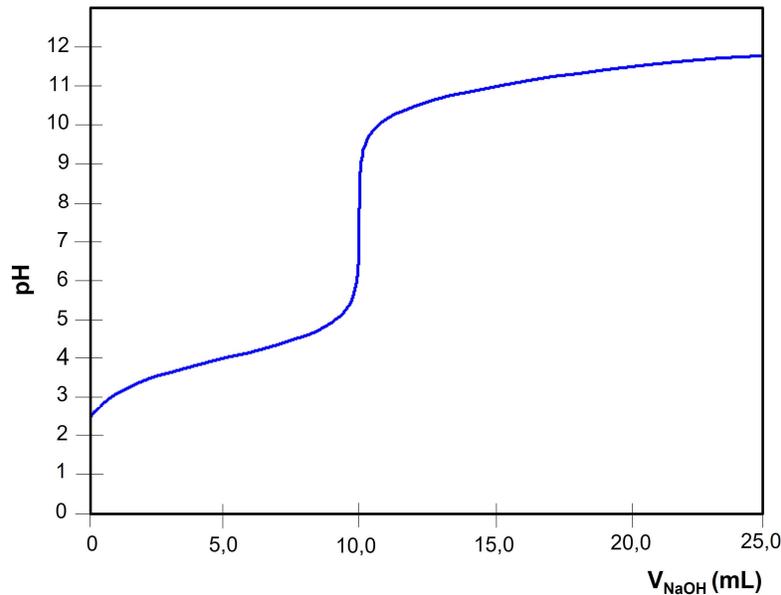
- (c) i) ¿Cuál es el par ácido-base que regula a dicho pH?

- (c) ii) Si para preparar los 100,0 mL de la solución reguladora de pH = 4,60 partes de 100,0 mL de una solución de H₂Asc 0,200 M, calcula la masa (en gramos) de NaOH (s) que deberás agregar. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

$m_{\text{NaOH}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$



(d) A diferencia de lo que hiciste en el examen experimental, decides determinar la concentración del ácido ascórbico presente en una solución incógnita mediante una titulación ácido-base. Pero primero deseas conocer la curva de titulación y, para ello, tomas 10,00 mL de una solución de H₂Asc y la titulas con solución de NaOH 0,010 M. La curva de titulación obtenida se presenta en la siguiente figura:



Curva de titulación de una solución de ácido ascórbico con NaOH 0,01 M

(d) i) Marca con una “X” las afirmaciones que consideres correctas:

I- Cuando se han agregado 5,0 mL de solución de NaOH 0,010 M, dentro del Erlenmeyer se tiene una solución reguladora basada en H ₂ Asc y HAsc ⁻ .	
II- Se cometió algún error en la determinación de la curva de titulación ya que el H ₂ Asc es diprótico, por lo tanto, se deberían observar 2 saltos de pH.	
III- La concentración de la solución de ácido ascórbico empleada para determinar la curva de titulación ácido-base es aproximadamente 0,01 M.	
IV- Cuando se han agregado 20,0 mL de solución de NaOH 0,01 M, dentro del Erlenmeyer se tiene una solución reguladora basada en HAsc ⁻ y Asc ²⁻ .	
V- Cuando se han agregado 10,0 mL de NaOH 0,01 M, el pH de la solución dentro del Erlenmeyer es aproximadamente 7 ya que se ha neutralizado el H ₂ Asc presente.	



Examen

- (d) ii) Determina el número de moles de ácido ascórbico presentes en 10,00 mL de la solución incógnita, sabiendo que se requieren 14,1 mL de solución de NaOH 0,010 M hasta el viraje del rojo fenol. (Dato: Intervalo de viraje del rojo fenol: $\text{pH} = 6,8 - 8,4$).

ácido ascórbico = _____ mol

Muchos complementos alimenticios sólidos que aportan vitamina C están formulados con ascorbato ácido de sodio (NaHAsc). Están indicados para personas que tienen una especial sensibilidad a la acidez de la vitamina C ya que, al disolverlos en agua, presentan un pH prácticamente neutro.

- (e) Se disolvieron dos comprimidos de complemento alimenticio basado en ascorbato ácido de sodio (NaHAsc) en un dado volumen de agua. Se sabe que, en la solución resultante, $[\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{analítica}} = 0,015 \text{ M}$ y $\text{pH} = 7,35$. Determina la fracción “ α ” de H_2Asc en el equilibrio $([\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} / [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{analítica}})$ en dicha solución.



α de H₂Asc = _____

(f) Completa en la siguiente tabla el color que adoptará la solución anterior si le agregas, a distintas alícuotas, unas gotas de los siguientes indicadores ácido-base:

Indicador	Intervalo de viraje	Cambio de color	Color que adoptará la solución anterior
Rojo de metilo	pH = 4,2 – 6,3	Rojo a Amarillo	
Amarillo de Alizarina GG	pH = 10,0 – 12,0	Incoloro a Amarillo	



Parte B

El **oxalato de calcio** (CaC_2O_4) es la principal fuente de cálculos renales. Se conoce que el K_{ps} del CaC_2O_4 vale $1,3 \times 10^{-9}$, y que las pK_a 's del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ son 1,27 y 4,27, todas a temperatura ambiente.

- (g) Una muestra de orina presenta un $\text{pH} = 5,00$. Determina la concentración molar de Ca^{2+} en una solución saturada de CaC_2O_4 a dicho pH .

$$[\text{Ca}^{2+}] = \underline{\hspace{10em}} \text{ M}$$

Si el pH de la orina es superior a 7, la misma suele considerarse alcalina y podría ser un signo de infecciones urinarias, como la cistitis.

- (h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F):



I- Una solución saturada de CaC_2O_4 a $\text{pH} = 5$ presenta la misma concentración molar de Ca^{2+} que la de una solución saturada de CaC_2O_4 a $\text{pH} = 7$.	
II- Para conocer la solubilidad molar del CaC_2O_4 a $\text{pH} = 7$ se pueden despreciar los equilibrios ácido-base del $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.	
III- A $\text{pH} = 7$, las concentraciones molares de Ca^{2+} y de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en una solución saturada de CaC_2O_4 serán idénticas.	
IV- A partir de $\text{pH} = 6,27$ la solubilidad molar del CaC_2O_4 no se ve modificada por el aumento del pH .	

- (i) Determina a qué pH se cumple que la solubilidad del CaC_2O_4 es 15 veces el valor que tendría la solubilidad de dicha sal despreciando los procesos de hidrólisis del ion oxalato.

$\text{pH} =$ _____



Examen

- (j) A un dado pH se cumple que en una solución saturada de CaC_2O_4 la concentración molar del ion Ca^{2+} es el doble de la concentración molar del ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Si a dicha solución se le agrega Na_2SO_4 (s) (sin cambio de volumen) hasta que $[\text{SO}_4^{2-}]$ vale 0,10 M, ¿precipitará CaSO_4 ? Justifica tu respuesta en el siguiente recuadro, realizando los cálculos que consideres convenientes ($K_{ps} \text{CaSO}_4 = 2,4 \times 10^{-5}$).

¿Precipita CaSO_4 ? = _____