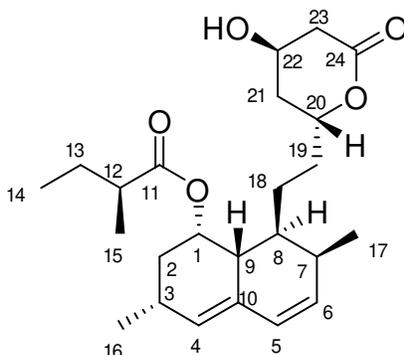




Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios

Problema 1. (21 Puntos)

i. La lovastatina es un metabolito fúngico aislado de cultivos de *Aspergillus terreus*. El compuesto es un potente agente anticolesterolémico. Inhibe la 3-hidroxi-3-metilglutaril coenzima A reductasa, enzima clave en la biosíntesis de colesterol. También estimula la producción de receptores de lipoproteínas de baja densidad en el hígado. Es un fármaco miembro de la familia de las estatinas, usado para disminuir el colesterol y prevenir enfermedades cardiovasculares.



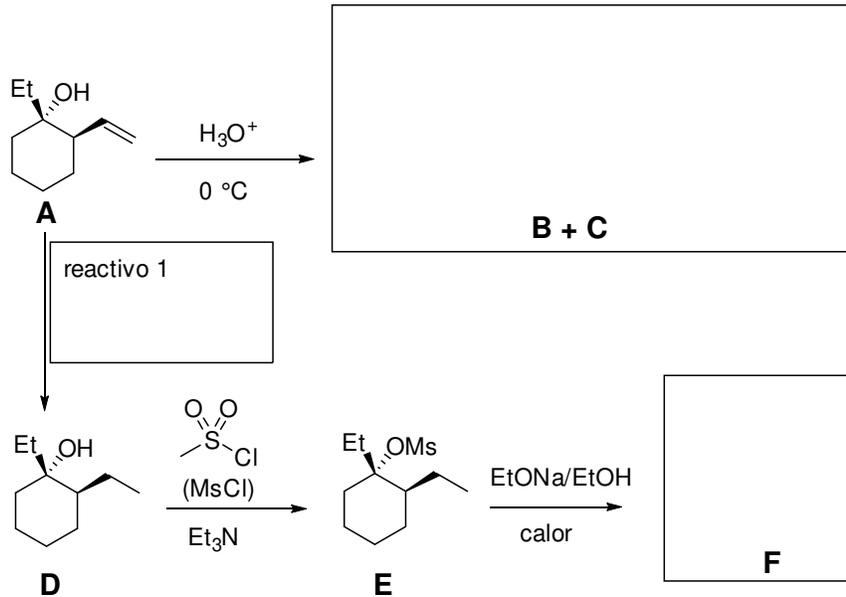
(a) Indica la cantidad de carbonos asimétricos

(b) Utilizando la numeración provista en la figura, especifica cuáles son los carbonos asimétricos:

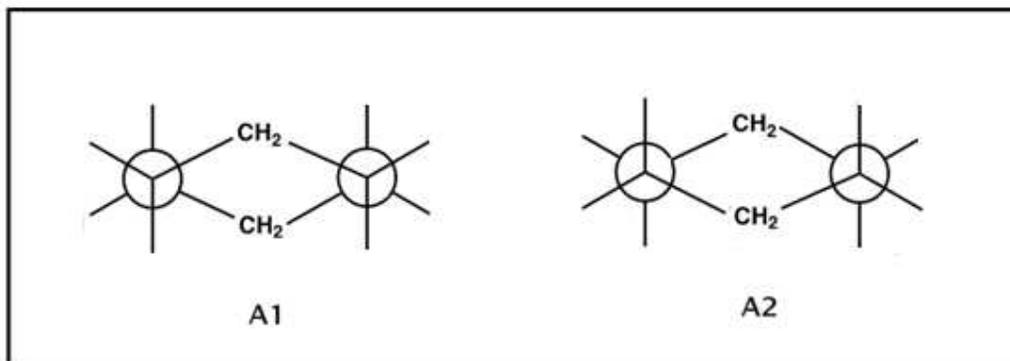
(c) En el recuadro que se presenta a continuación, asigna la configuración absoluta de C-12 y C-20 mostrando claramente la prioridad asignada a cada uno de los sustituyentes.



ii. Un compuesto **A** es sometido a la siguiente secuencia de reacciones:



(a) Completa las siguientes proyecciones de Newman de manera que muestren las dos conformaciones silla posibles para el compuesto **A**.



(b) Indica cuál de ellas es la más estable

(c) Completa el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos **B**, **C** y **F** y para el **reactivo 1**. Indica claramente la estereoquímica de todos los compuestos.

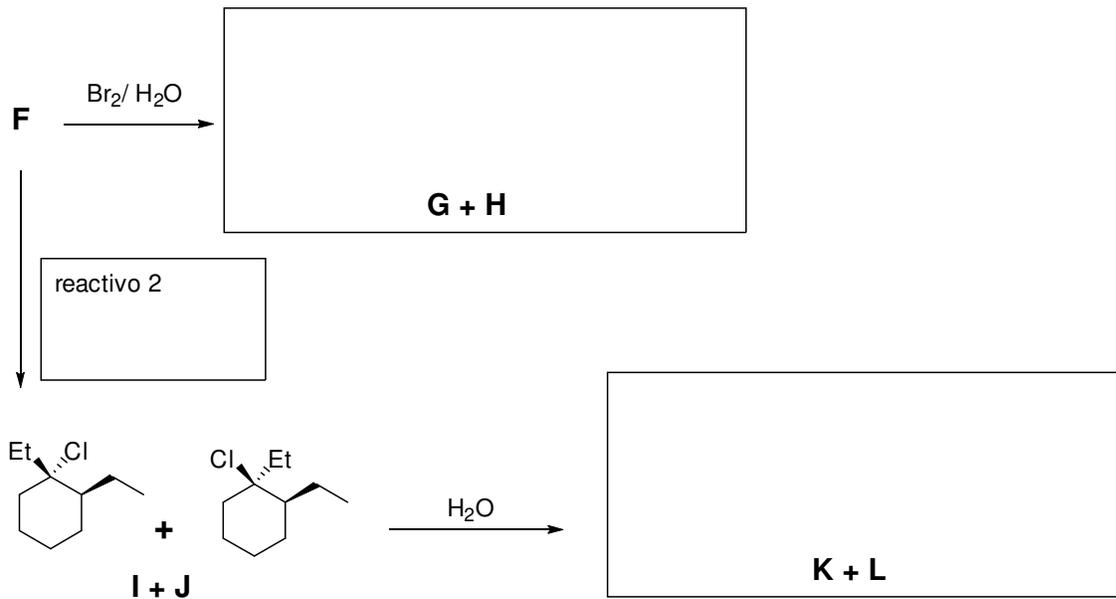
(d) Los compuestos **B** y **C** poseen la misma fórmula molecular. Marca con una cruz la relación de isomería que hay entre ellos:

- I. Enantiómeros
- II. Diastereómeros
- III. Isómeros geométricos
- IV. Isómeros constitucionales

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>



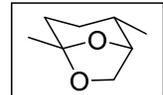
El compuesto **F** fue sometido a una serie de reacciones según se muestra en el siguiente esquema:



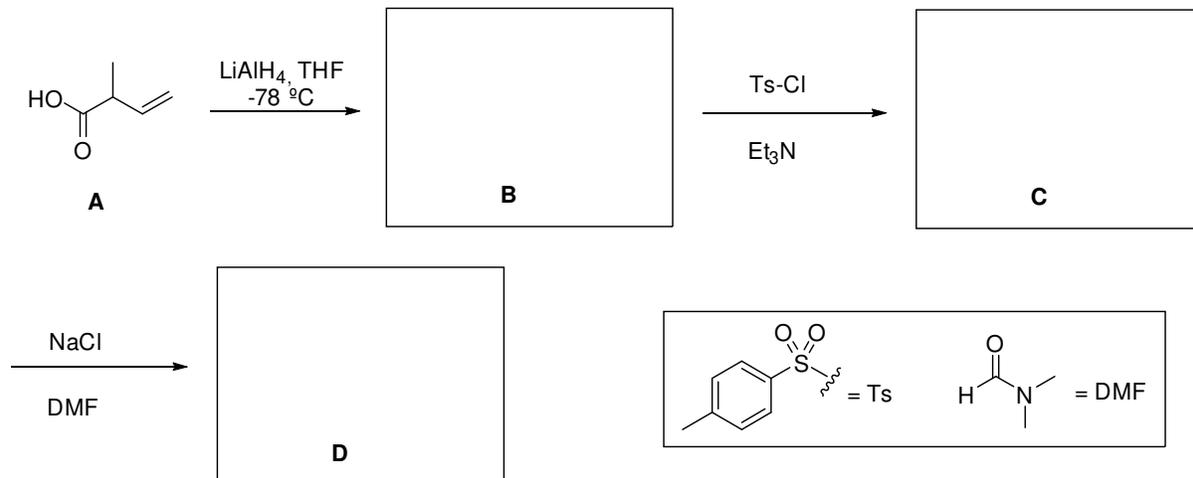
(e) Completa el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos **G**, **H**, **K** y **L** y para el reactivo **2**.

Problema 2. (30 Puntos)

La multistriatina es una feromona de escarabajos. Es un compuesto volátil que liberan las hembras de escarabajo vírgenes cuando encuentran una buena fuente de alimentación como por ejemplo el árbol de olmo. Existen varias especies diastereoméricas pero no todas ellas tienen actividad biológica.



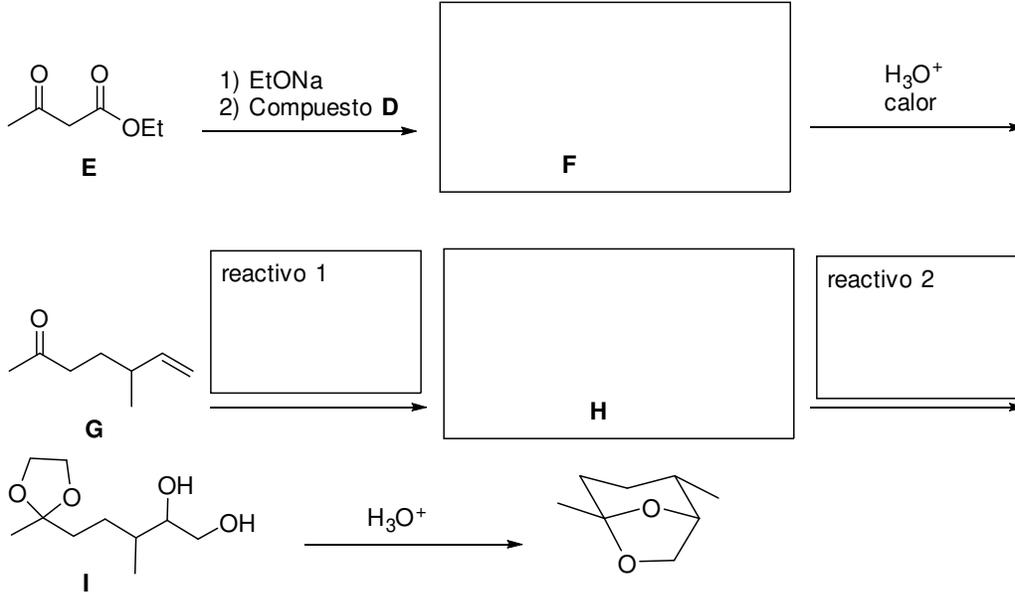
Se han desarrollado varias estrategias sintéticas, una de las cuales es la síntesis convergente que se detalla a continuación:





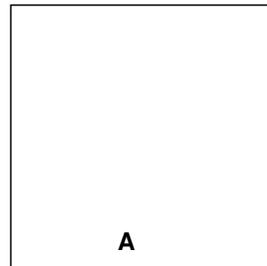
(a) Propone estructuras para los compuestos **B**, **C** y **D**.

El compuesto **D** es utilizado en la segunda parte de esta ruta sintética:

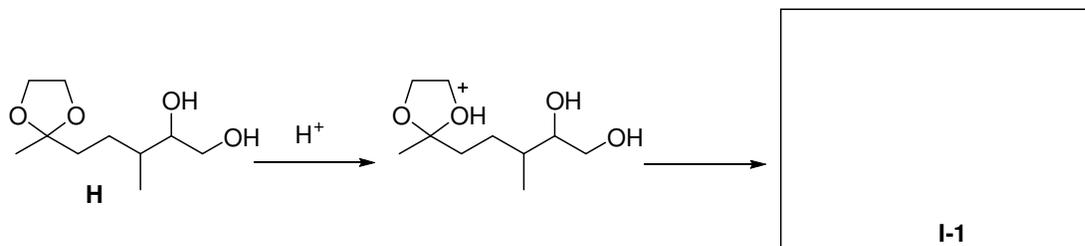


(b) Propone estructuras para los compuestos **F** y **H** y para los reactivos **1** y **2**.

(c) Teniendo en cuenta la estructura de la multistriatina, formula el compuesto **A** con la estereoquímica correcta:

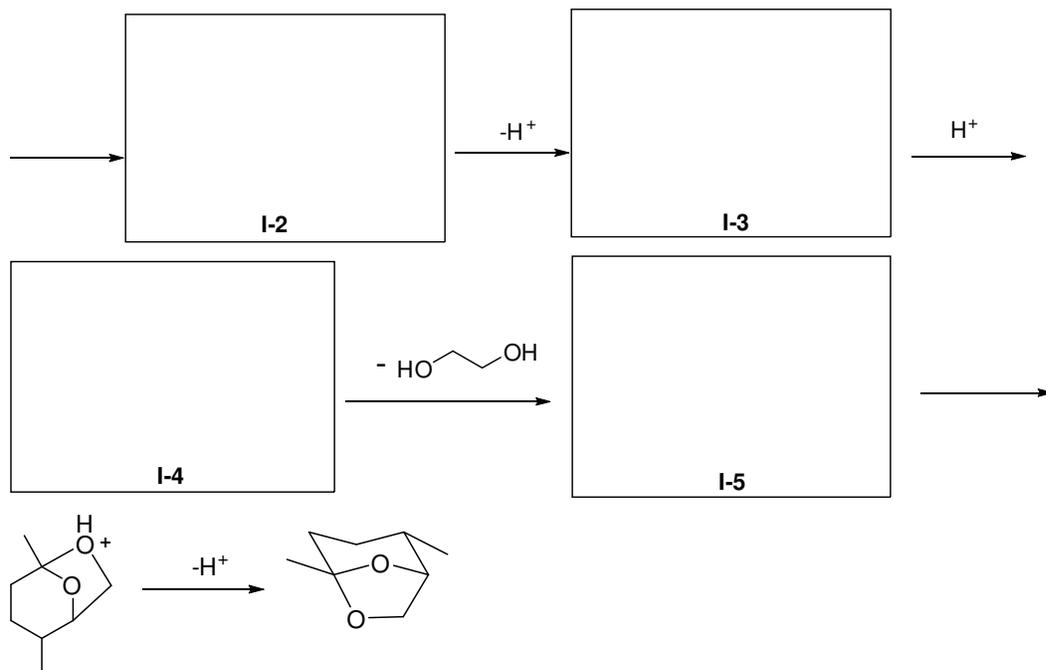


En el último paso de la síntesis, la ciclación ocurre al mismo tiempo que se produce la desprotección del grupo acetal. El mecanismo de esta transformación se detalla a continuación:





Examen

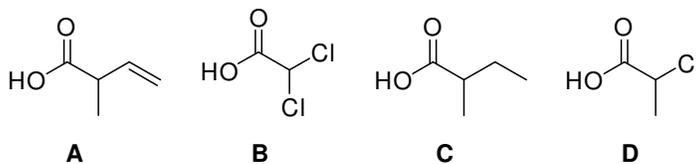


- (d) Completa el esquema proporcionando estructuras para cada intermediario (I-1, I-2, I-3, I-4 e I-5), marcando con flechas curvas el movimiento de electrones para pasar de un intermediario a otro.

Problema 3. (15 Puntos)

El concepto de acidez y basicidad y la relación de las propiedades ácido-base con la estructura de los compuestos involucrados son de vital importancia en Química Orgánica ya que contribuye a explicar gran parte de su reactividad química.

Dados los siguientes ácidos carboxílicos:

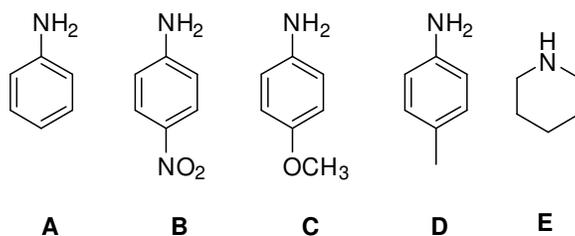


- (a) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a :



pK_a	Compuesto
1,35	
2,87	
4,25	
4,76	

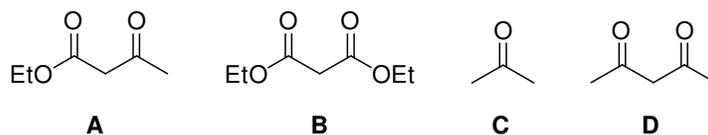
Dadas las siguientes aminas:



(b) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_b :

pK_b	Compuesto
3,33	
8,70	
9,21	
9,40	
13,0	

Dados los siguientes compuestos carbonílicos:



(c) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a :



pK_a	Compuesto
8,5	
10,7	
13,3	
19,3	

Problema 4. (34 Puntos)

Parte A

El ácido malónico es un ácido orgánico diprótico común en frutas y vegetales. La raíz de su nombre, de hecho, proviene de la palabra griega *μᾶλον* (“malon”), que significa “manzana”. Además, es un reactivo utilizado frecuentemente en síntesis orgánica, principalmente como bloque de construcción para reacciones de condensación y para la preparación de polímeros. A lo largo del problema puedes escribirlo abreviado como H_2Mal . Ten en cuenta que sus valores de pK_a a $25^\circ C$ son 2,83 y 5,69. Por último, recuerda que $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ($25^\circ C$).

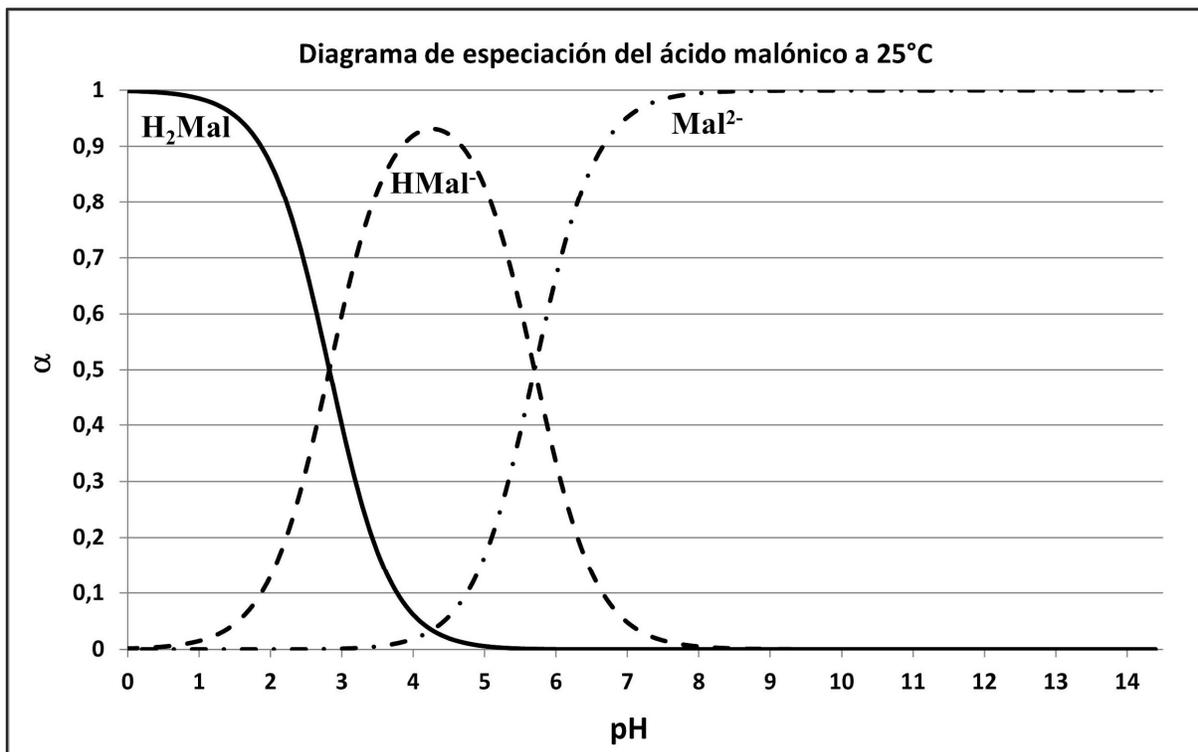
- (a) Calcula la concentración molar de todas las especies presentes en una solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M.



[H₂Mal] = _____ M [HMal⁻] = _____ M
[Mal²⁻] = _____ M [H⁺] = _____ M
[OH⁻] = _____ M

A continuación, se presenta el diagrama de especiación (α vs pH) del ácido malónico a 25°C. Para cada especie, su α se define como: $\frac{[especie]}{[H_2Mal]_{analitica}}$. Por ejemplo, para la especie [H₂Mal]:

$$\alpha_{H_2Mal} = \frac{[H_2Mal]}{[H_2Mal]_{analitica}}$$



(b) Teniendo en cuenta la información brindada en el diagrama de especiación del ácido malónico, indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

I- El α_{\max} de la especie $HMal^-$ es menor que 1 ya que la diferencia entre pK_{a1} y pK_{a2} es menor que 4.	
II- La especie $HMal^-$ alcanza su máxima concentración si el pH se fija en 4,26.	
III- En una solución donde $[H_2Mal]_{analítica} = 1 \times 10^{-5} M$, la segunda disociación ácida del ácido malónico no ocurre de manera apreciable.	
IV- Si se tiene una solución de ácido malónico de $pH = 2,8$, la concentración de H_2Mal es prácticamente igual a la de $HMal^-$.	
V- Si el pH de la solución se fija en un valor de 9, α_{H_2Mal} y α_{HMal^-} valen exactamente cero.	



(c) A pH = 4,30 se observa que $\alpha_{HMal^-} = 0,9317$. Calcula, a ese pH, $\alpha_{Mal^{2-}}$ y α_{H_2Mal} . Expresa tus resultados con 4 cifras decimales.

$\alpha_{H_2Mal} =$ _____ $\alpha_{Mal^{2-}} =$ _____



(d) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes:

I- Es posible preparar un buffer basado en ácido malónico que regule el pH alrededor de 5,5.	
II- Si una solución de ácido malónico se lleva a pH = 4,3 mediante el agregado de NaOH (s), la solución resultante será un excelente <i>buffer</i> .	
III- Si se agregan 0,01 moles de NaOH a 1 L de solución que contiene 0,01 moles de Na ₂ Mal el pH resultante será prácticamente 12.	
IV- Si se titula una solución de ácido malónico que se encuentra inicialmente a pH = 4,26 con solución de NaOH, se observará un único salto de pH en la curva de titulación correspondiente.	
V- Para conocer la concentración incógnita de una solución de NaHMal es indistinto, desde el punto de vista cuantitativo, emplear HCl o NaOH como titulantes.	

Deseas preparar una solución reguladora basada en ácido malónico, que regule el pH alrededor de 5,00.

(e) ¿Cuál es el par ácido base involucrado en la regulación del buffer?

(f) Calcula el volumen de solución de NaOH 1 M que debes agregar a 200 mL de solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M para obtener una solución reguladora de pH 5,00. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.



33ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 No Entrenados
Examen

RESERVADO PARA LA OAQ

$V_{\text{NaOH}} =$ _____ mL



- (g) Si ahora cuentas con 0,5 L de una solución donde inicialmente $[\text{HMal}^-] = [\text{Mal}^{2-}] = 0,05 \text{ M}$, determina el número de moles de HCl que deberás agregar para que el pH disminuya en 0,05 unidades. Puedes suponer que el volumen no cambia por el agregado de HCl.

$n_{\text{HCl}} = \text{_____ mol}$

Finalmente, deseas conocer la concentración de ácido malónico (H_2Mal) presente en una muestra incógnita. Sabes que es el único compuesto ácido presente en la muestra, y por lo tanto decides hacer una titulación ácido-base.

- (h) Escribe la reacción global que tiene lugar durante la titulación de la solución de ácido malónico con NaOH, si se utiliza púrpura de cresol como indicador (intervalo de viraje: $\text{pH} = 7,6 - 9,2$).



- (i) Si para titular 50,0 mL de solución gastas 23,2 mL de solución de NaOH 0,05 M ($f = 0,9726$) hasta observar el viraje del púrpura de cresol, calcula la concentración molar del ácido en la muestra.

[H₂Mal]_{incógnita} = _____ M

- (j) ¿Qué especie(s) provenientes del ácido malónico predomina(n) en solución en el punto final de la titulación anterior?



Parte B

La plata forma sales muy poco solubles con la mayoría de los haluros. Además, tiene la propiedad de poder formar compuestos de coordinación (complejos) con distintos ligandos. En particular, el tratamiento de minerales con cianuro es una forma de extraer este metal precioso de los yacimientos mineros, debido a la favorable formación del anión complejo dicianoargentato (I) ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $K_f = 1 \times 10^{22}$). Este proceso se realiza en medio fuertemente básico para evitar la formación de cianuro de hidrógeno, HCN ($\text{p}K_a = 9,2$), que es un gas altamente tóxico. En toda esta parte del examen podrás suponer que se trabaja a un pH lo suficientemente básico y que, de esta manera, la hidrólisis del anión cianuro será despreciable.

- (k) Teniendo en cuenta que el valor de $\text{p}K_{ps}$ para el AgI es 16,08, calcula la solubilidad molar de dicha sal en agua pura.

$S_{\text{AgI}} = \text{_____ M}$

- (l) Si luego intentas disolver AgI(s) en una solución de KCN, observas que la concentración molar de Γ en la solución saturada aumenta 5000 veces con respecto a la observada en agua pura. Calcula la concentración molar de Ag^+ en el equilibrio en estas condiciones.



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

(m) Si ahora tienes una solución saturada de AgI(s) en KCN donde $[\text{Ag}^+] = 4,00 \times 10^{-12} \text{ M}$, calcula la concentración molar de CN^- libre en el equilibrio.

$$[\text{CN}^-] = \underline{\hspace{10em}} \text{ M}$$



(n) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes:

I- La solubilidad del AgI en presencia de KCN es mayor un <i>buffer</i> de pH = 9 que en un <i>buffer</i> de pH = 11.	
II- Sin importar la concentración de $[\text{CN}^-]$ ni el pH de la solución, la solubilidad del AgI siempre será menor que la de AgCl ($K_{\text{ps}} \text{AgCl} = 1,77 \times 10^{-10}$).	
III- En una solución saturada de AgI en KCN, la concentración molar de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ en el equilibrio será prácticamente igual a la de I^- .	
IV- Si se agrega KCN (s) a una solución saturada de AgI a un pH lo suficientemente básico, la concentración molar de CN^- libre corresponderá exactamente al KCN agregado.	