

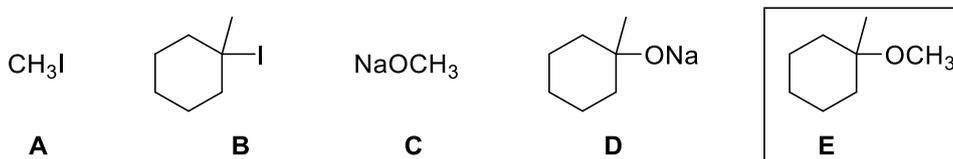


Nota: Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.

Problema 1. (22 Puntos)

Los halogenuros de alquilo son probablemente los compuestos más utilizados en la industria química. Su aplicación se extiende a los polímeros, líquidos refrigerantes, extinguidores de fuego y todo el espectro de la química sintética, desde objetivo sintético hasta su uso como precursores en la obtención de alcoholes, éteres, tioles, alquenos, etc.

1.1- Supón que tienes los compuestos **A**, **B**, **C** y **D** a tu disposición. Usando estos compuestos, propón dos rutas diferentes para sintetizar al compuesto **E**. Indica cuál es más conveniente. Nota: no es necesario especificar las condiciones de reacción, sólo los reactivos utilizados.



Ruta 1:

Ruta 2:

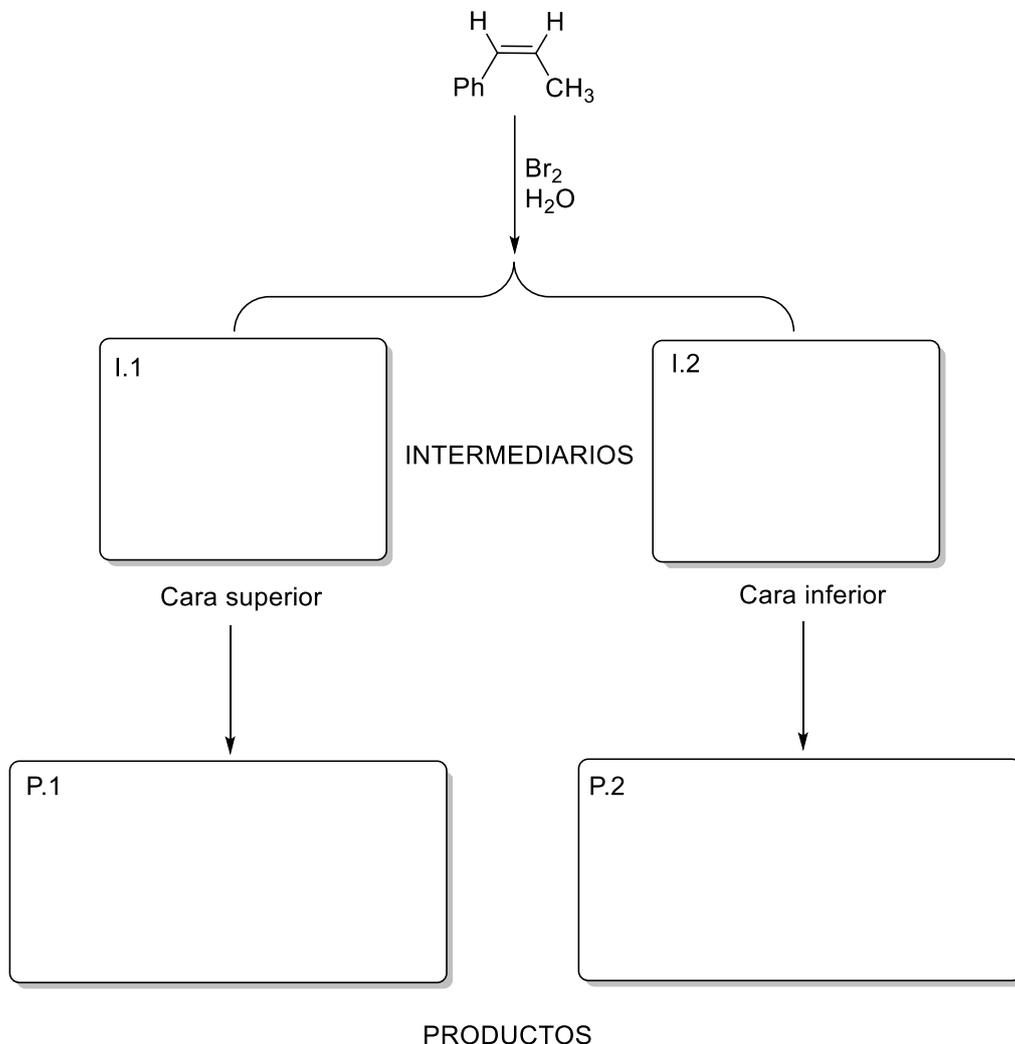
Ruta preferida:

Ruta 1

Ruta 2



- 1.2- Representa la reacción del (Z)-1-fenilpropeno con $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ analizando por separado el ataque por ambas caras de la olefina. Indica la estructura de los intermediarios y los productos, señalando claramente la estereoquímica.



- 1.3- Indica la relación de isomería entre los productos P.1 y P.2:

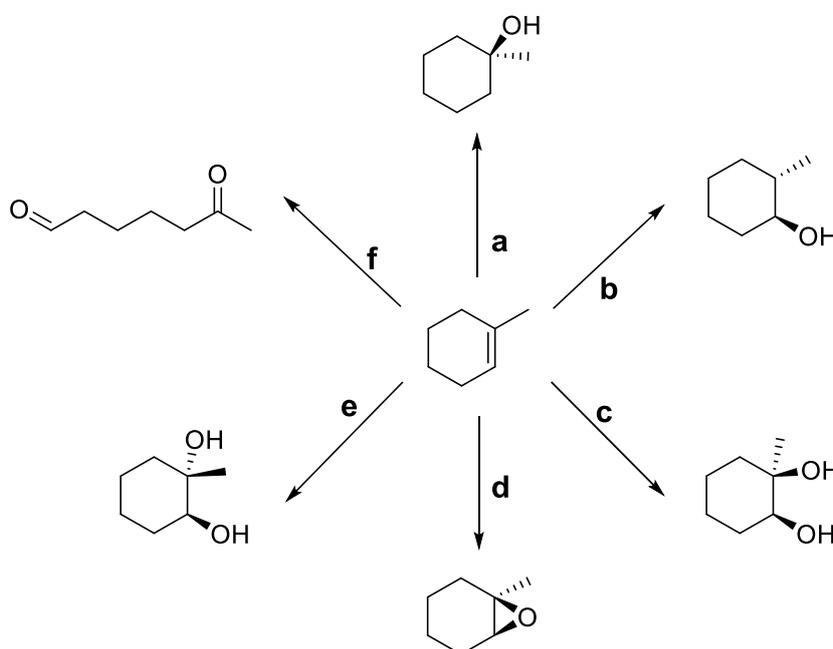
- Enantiómeros
- Diastereómeros
- Isómeros geométricos
- Isómeros estructurales
- No son isómeros



Problema 2. (22 Puntos)

La síntesis orgánica es la construcción planificada de moléculas orgánicas mediante reacciones químicas. Los reactivos y condiciones que cada una de estas reacciones necesitan han de ser considerados para dar un buen rendimiento y un producto puro con el menor trabajo posible.

- 2.1-** Selecciona de entre la lista provista, todos los reactivos/condiciones de reacción que permitan llevar a cabo las transformaciones **a-f**. Algunos compuestos se obtienen como mezclas racémicas, aunque por simplicidad se indica sólo uno de los enantiómeros.
- 2.2-** Marca con una cruz aquellos compuestos que se obtengan como mezclas racémicas.



	a	b	c	d	e	f
1. OsO ₄ ; 2. H ₂ S						
1. Hg(AcO) ₂ /H ₂ O; 2. NaBH ₄ /NaOH						
1. B ₂ H ₆ ; 2. H ₂ O ₂ /NaOH						
30% H ₂ SO ₄ en H ₂ O						
Ácido meta-cloroperbenzoico (MCPBA)						
KMnO ₄ /H ₂ O, frío						
1. MCPBA; 2. H ⁺ /H ₂ O						
1. O ₃ ; 2. Zn/AcOH						
Mezcla racémica						



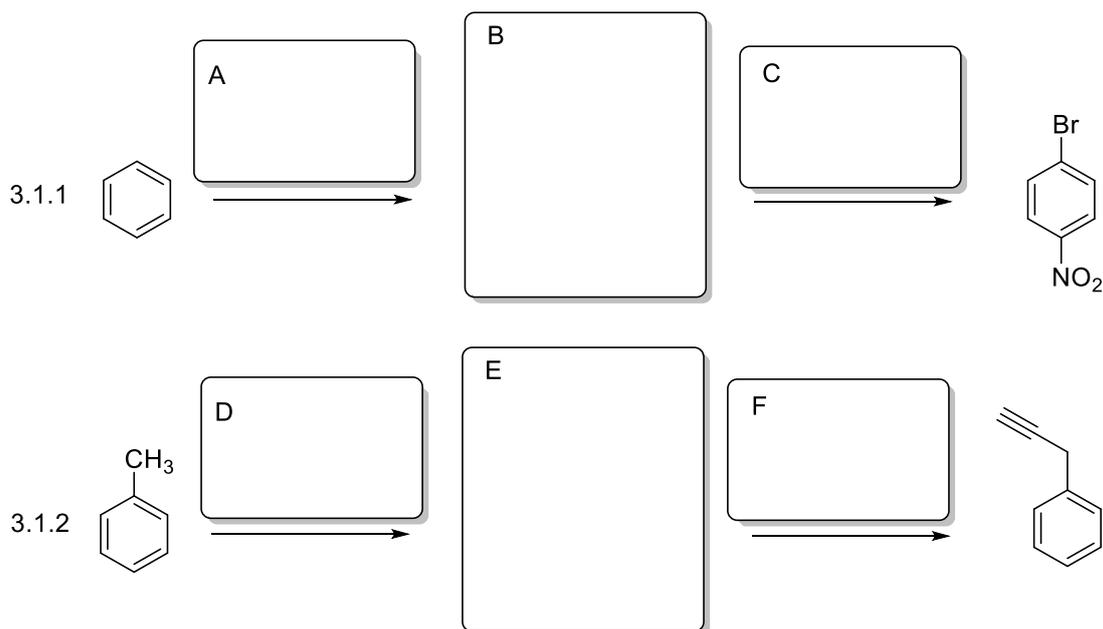
Nota:



Problema 3. (22 Puntos)

Al diseñar una síntesis de un determinado compuesto hay que tener en cuenta que lo que se pretende es obtener una muestra pura del producto que se desea, utilizando para ello el procedimiento que sea más eficaz y en todo momento el más conveniente. Para lograrlo hay que recurrir a aquellas reacciones que dan lugar de forma clara a un solo producto o que por lo menos sea mayoritario en gran medida y que después sea posible su separación de forma factible y sencilla, eludiendo en consecuencia aquellas reacciones que, aun siendo posibles, dan una mezcla de productos.

3.1- Completa la siguiente secuencia de reacción de manera de obtener el producto deseado:

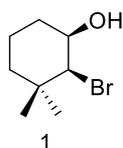


3.2- El compuesto (1R,2S)-3,3-dimetil-2-bromociclohexanol (**1**) y su isómero (1R,2R)-3,3-dimetil-2-bromociclohexanol (**2**) tratados con ter-butóxido de potasio dan respectivamente **G** (C₈H₁₄O) y su isómero **H**, que no son alcoholes. **G** da positivo el test de 2,4-dinitrofenilhidracina. Completa el esquema dibujando los dos conformeros silla de cada alcohol e indicando con flechas los mecanismos.



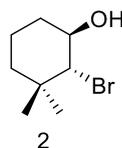
34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ



G (C₈H₁₄O)

G da positivo el ensayo de
2,4-dinitrofenilhidracina



H (C₈H₁₄O)

Obtención de G

G

Obtención de H

H



Problema 4. (34 Puntos)

El mantenimiento de un pH estable en la sangre es fundamental para la supervivencia y el funcionamiento óptimo del organismo. La sangre debe mantenerse dentro de un rango de **pH entre 7,35 y 7,45**, y cualquier desviación fuera de este margen puede afectar gravemente la actividad enzimática, el metabolismo celular y los procesos vitales. Para evitar fluctuaciones drásticas del pH, el cuerpo utiliza varios **sistemas reguladores** que amortiguan los cambios en la concentración de protones. Entre los sistemas reguladores más importantes de la sangre se encuentran el **sistema ácido carbónico-bicarbonato-carbonato** y las proteínas que contienen **histidina**, como la hemoglobina. Estos sistemas trabajan en conjunto para equilibrar la producción y eliminación de ácidos y bases, manteniendo el pH en un rango saludable.

Primero vamos a estudiar el equilibrio ácido-base del ácido carbónico.

Datos del ácido carbónico (H_2CO_3):

$\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,33$

Constante de Henry del CO_2 (k_H) = $3,3 \times 10^{-2}$ mol/L atm

Presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$) en sangre = 45 mmHg

- (a) Si cuentas con una solución de H_2CO_3 cuya concentración analítica es 0,0150 M, determina el pH de la solución y las concentraciones molares de H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} en el equilibrio.

(el recuadro continúa en la siguiente página)



pH = _____

[H₂CO₃] = _____ M

[HCO₃⁻] = _____ M

[CO₃²⁻] = _____ M

(b) Calcula la concentración molar de H₂CO₃ en equilibrio en la sangre.

Recuerda que $[H_2CO_3] = pCO_2 \times k_H$ y que 760 mmHg = 1 atm.

[H₂CO₃] = _____ M

(c) Sabiendo que en sangre la concentración molar de HCO₃⁻ vale 0,0220 M y teniendo en cuenta tu resultado del ítem (b), calcula el pH. Si no pudiste resolver el ítem (b) puedes suponer que [H₂CO₃] = 2,20 × 10⁻³ M.



pH = _____

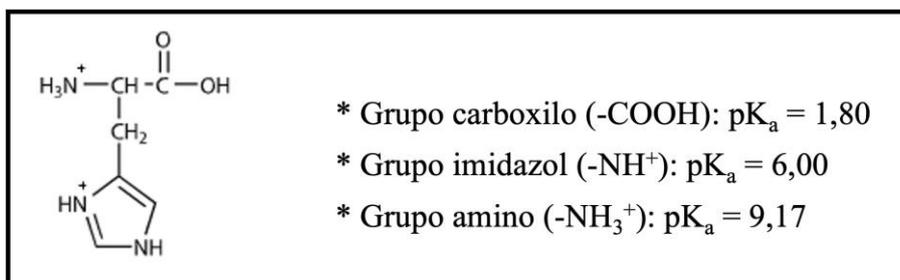
- (d) Imagina que ocurre un episodio de acidosis metabólica en el cual el pH de la sangre disminuye a un valor de 7,20. Suponiendo que esta acidosis ocurre por el agregado de HCl, calcula la cantidad (moles) de HCl que fueron agregados, sin cambio de volumen, a 1 L de sangre.

$n_{HCl} =$ _____ mol



La **histidina** es un aminoácido esencial en el organismo humano y desempeña un papel clave en varios procesos biológicos y especialmente, como se comentó más arriba, en la **regulación del pH sanguíneo** y en la función de las proteínas.

La histidina completamente protonada (a la que podrás llamar H_3His^{2+}) tiene la siguiente estructura química y valores de pK_a :



Este conjunto de pK_a 's convierte a la histidina en un sistema versátil como regulador del pH en sistemas biológicos. Proteínas como la hemoglobina, que transporta oxígeno en la sangre, contienen residuos de histidina. Estos residuos juegan un papel clave en la capacidad de la hemoglobina para unir oxígeno de manera dependiente del pH, lo que permite la liberación de oxígeno en los tejidos que lo necesitan, y en la captación en los pulmones. Esto es crucial para el transporte eficiente de oxígeno y dióxido de carbono, procesos que influyen directamente en la regulación del pH sanguíneo.

(e) Indica, para el rango de pH de la sangre, en qué forma se encuentra cada uno de los grupos funcionales de la histidina. Coloca la palabra “protonada” cuando dicha forma sea la mayoritaria, “desprotonada” cuando dicha forma sea la mayoritaria, o “protonada/desprotonada” cuando ambas formas se encuentren en proporción apreciable al pH sanguíneo.

Grupo carboxilo : _____

Grupo imidazol : _____

Grupo amino : _____

(f) Considera que el pH de la sangre ha bajado a 7,20 debido a un trastorno respiratorio. ¿Cuál es el grupo funcional de la histidina que se verá afectado principalmente por este cambio de pH? Escribe tu respuesta en el siguiente recuadro.

Grupo : _____

El **punto isoeléctrico (pI)** de un aminoácido es el valor de pH en el cual presenta una carga neta igual a cero.



(g) Teniendo en cuenta la estructura química de la histidina y sus valores de pK_a , ¿cuál es el valor aproximado del pI de dicho aminoácido?

Marca con una "X" tu respuesta en el recuadro correspondiente:

pI \approx 1,80

pI \approx 3,90

pI \approx 6,00

pI \approx 7,60

pI \approx 9,17

Se desean preparar 100,0 mL una solución reguladora de pH = 6,25 basada en histidina. Para ello partes de 50,0 mL de una solución de este aminoácido en la forma HHis de concentración 0,0500 M y le agregas solución de HCl 0,150 M.

(h) Indica cuál es el par ácido-base de la histidina que regulará a pH = 6,25 y determina la relación de concentraciones $[base] / [ácido]$, donde $[base]$ corresponde a la concentración de la especie de la histidina que actúa como base en la solución reguladora, mientras que $[ácido]$ a la que actúa como el ácido.

Par ácido-base : _____

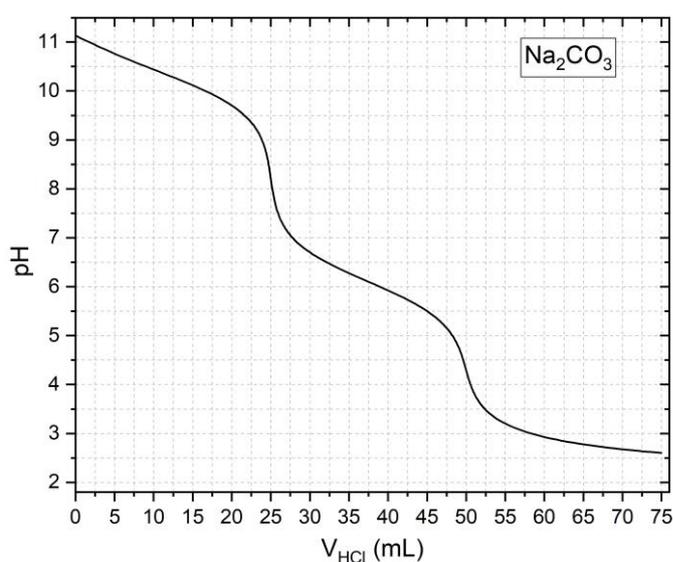
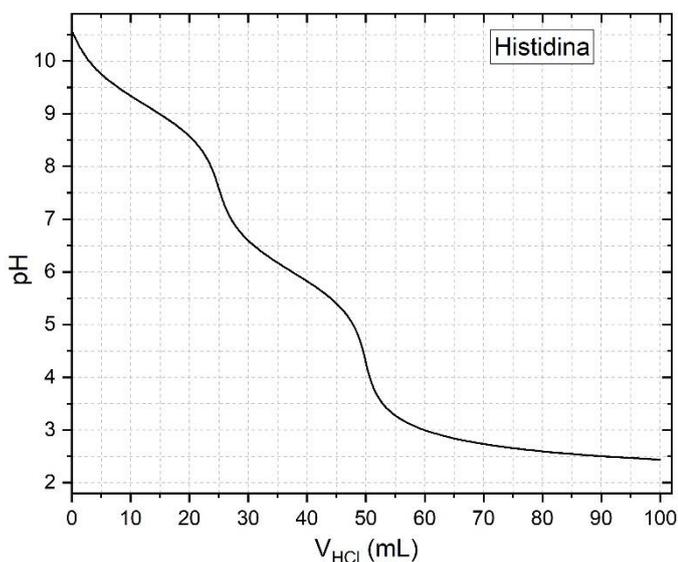
$[base] / [ácido] =$ _____

(i) Determina el volumen de la solución de HCl 0,150 M que deberás agregarle a 50,0 mL de la solución de HHis 0,0500 M para preparar los 100,0 mL de la solución reguladora requerida.



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

A continuación, se presentan las curvas de titulación ácido-base de 25,00 mL de soluciones de histidina 0,0100 M completamente desprotonada (izquierda) y de carbonato de sodio 0,0100 M (derecha). En ambos casos se empleó solución de HCl 0,0100 M como titulante.





(j) Marca con una “X” las opciones que consideres correctas en los recuadros correspondientes:

1. La curva de titulación ácido-base de la histidina presenta 2 puntos de equivalencia ya que en estas condiciones experimentales no es posible protonar completamente a su grupo amino.	
2. Si a la solución de histidina se la lleva primero a pH = 4 y luego se la titula con solución de NaOH 0,0100 M se observará un único punto de equivalencia.	
3. Si se titula a la solución de histidina completamente desprotonada utilizando naranja de metilo como indicador (rango de viraje 3,1 – 4,4) se cumplirá que $n_{\text{histidina}} = 2 n_{\text{HCl}}$.	
4. En la curva de titulación de la histidina, en el rango $5 \text{ mL} < V_{\text{HCl}} < 20 \text{ mL}$ se tiene una solución reguladora basada en el grupo amino de dicho aminoácido.	
5. Si la titulación de la solución de Na_2CO_3 se detiene cuando se han agregado 35 mL de la solución de HCl se obtendrá una solución reguladora basada en $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.	
6. Si se tiene una solución de NaHCO_3 de concentración 0,0100 M y se la titula con NaOH de idéntica concentración, se observará un punto de equivalencia en la curva de titulación.	
7. Como los puntos de equivalencia de las titulaciones de histidina y de Na_2CO_3 tienen pH muy similares, no será posible cuantificar ambas sustancias presentes en una solución mezcla mediante titulaciones ácido-base con solución de HCl.	

Cuando una solución presenta más de un sistema que puede regular el pH, el poder regulador (β) de dicha solución se puede expresar de la siguiente manera:

$$\beta = 2,303 \times \left([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \sum_{i=1}^n \frac{K_{a,i} [\text{H}^+] C_{i,\text{total}}}{(K_{a,i} + [\text{H}^+])^2} \right)$$

Donde $[\text{H}^+]$ = concentración molar de H^+ en la solución; $[\text{OH}^-]$ = concentración molar de OH^- en la solución; $K_{a,i}$ = constante de acidez de la especie “i”; $C_{i,\text{total}}$ = concentración molar total de la especie “i” en solución.

Nota adicional: $\sum_{i=1}^n \frac{K_{a,i} [\text{H}^+] C_{i,\text{total}}}{(K_{a,i} + [\text{H}^+])^2}$ corresponde a la sumatoria de cada uno de los sistemas de pares ácido-base conjugados presentes en la solución.

Imagina ahora que tienes una solución fisiológica que contiene histidina en concentración total 0,0100 M, bicarbonato de sodio en concentración 0,0220 M y ácido carbónico en concentración $2,20 \times 10^{-3}$ M.

(k) Calcula el pH y, a continuación, el poder regulador (β) de la solución fisiológica.



34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

pH = _____

β = _____ M

- (I) Compara, justificando en pocos renglones, el poder regulador del sistema bicarbonato con el de la histidina en la solución fisiológica.



34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

Las sales de carbonato, como el carbonato de calcio (CaCO_3) y el carbonato de magnesio (MgCO_3), desempeñan un papel fundamental en diversas funciones biológicas y fisiológicas en el cuerpo humano. Estos compuestos son esenciales para la salud y el bienestar, ya que participan en procesos críticos como la formación y mantenimiento de huesos y dientes. El carbonato de calcio es quizás el más conocido de estos compuestos. Constituye una parte vital de la estructura ósea y dental, proporcionando resistencia y dureza a los huesos. Además, el CaCO_3 es importante en la coagulación sanguínea y la transmisión de impulsos nerviosos. La biodisponibilidad y la solubilidad de estas sales pueden verse afectadas por factores como el pH del entorno. Un pH ácido puede aumentar la solubilidad de los carbonatos, lo que permite una mejor absorción de los iones de calcio y magnesio en el tracto digestivo. Esto resalta la importancia de mantener un equilibrio adecuado del pH para asegurar que el cuerpo obtenga estos minerales esenciales.

Los valores de K_{ps} del CaCO_3 y del MgCO_3 son $4,5 \times 10^{-9}$ y $3,5 \times 10^{-8}$ a T ambiente, respectivamente.

(m) Determina la solubilidad molar del CaCO_3 al pH normal de la sangre (pH = 7,40).

Solubilidad de CaCO_3 = _____ M



34^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3N
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

(n) A una solución de MgCl_2 $1,25 \times 10^{-4}$ M se le burbujea $\text{CO}_2(\text{g})$ hasta que se satura en dicho gas, alcanzando una concentración de 1,45 g/L. Posteriormente, se regula el pH hasta un valor de 7,40 (sin cambio de volumen). Indicar si se observará precipitado de MgCO_3 escribiendo “Sí” o “No” al final del recuadro de respuestas, y justificando con los cálculos que consideres convenientes. Puedes suponer que en estas condiciones no precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

¿Se observará precipitado de CaCO_3 ? = _____



(o) Marca con una "X" las opciones que consideres correctas en los recuadros correspondientes:

1. Si el pH de la solución se regula por encima de 12,33, las solubilidades (S) del CaCO_3 y del MgCO_3 se pueden calcular directamente como $S = (K_{ps})^{1/2}$.	
2. Si a una solución equimolar en MgCl_2 y CaCl_2 se le agrega otra solución donde se cumple que $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$, en la solución resultante se observará que $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]$.	
3. Si en una solución se cumple que $[\text{Mg}^{2+}] = 100 \times [\text{Ca}^{2+}]$ al burbujear CO_2 se observará que la sal que comienza a precipitar en primer lugar es MgCO_3 .	
4. Dado que a $\text{pH} \leq 4,35$ se cumple que $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} \approx [\text{H}_2\text{CO}_3]$, si el pH se regula en dicho rango no se observará precipitado de CaCO_3 ni de MgCO_3 al burbujear CO_2 a una solución que contiene MgCl_2 y CaCl_2 .	
5. La solubilidad del $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ siempre será mayor en una solución reguladora basada en $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ que en otra basada en $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.	