

Ministerio de Educación

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

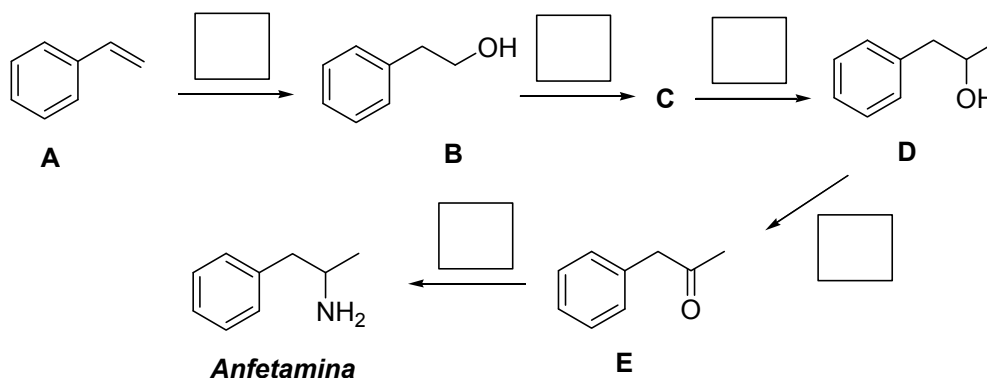


FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

20^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2010
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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

EJERCICIO 1. La anfetamina es un estimulante del sistema nervioso. La estrategia sintética se logra a través de la secuencia sintética que se muestra en el esquema.



Tú cuentas con los siguientes reactivos, los cuales no se repiten:

- (1) NH_3 / $\text{NaBH}(\text{CN})_3$ (2) B_2H_6 / $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (3) KMnO_4 / calor (4) i) CH_3MgBr / éter; ii) NH_4Cl
(5) CrO_3 / piridina

(a) Completa cada uno de los casilleros del esquema con los reactivos que tú consideras adecuados para realizar cada uno de los pasos de síntesis.

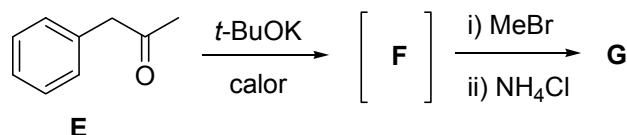
(b) Dibuja la estructura del compuesto **C**.

(c) La transformación de **C** a **D** ocurre por uno de los siguientes mecanismos de reacción que se indican a continuación:

- (i) E₁ (ii) S_N2 (iii) Reacción en cadena
 (iv) Adición nucleofílica (v) Reacción de oxidación

Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

A partir del compuesto **E** se llevó a cabo la siguiente transformación química, tal cual se indica en el esquema:



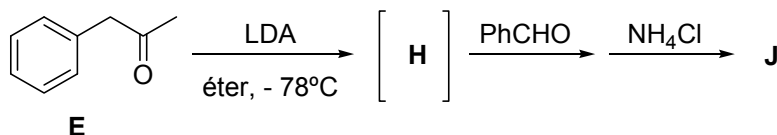
(d) Dibuja las estructuras del intermediario **F** y del producto **G**.

(e) La transformación de **F** a **G** ocurre a través de uno de los siguientes mecanismos de reacción:

- (i) Adición Nucleofílica (ii) Adición Electrofílica
 (iii) S_N2 (iv) Reacción de reducción

Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

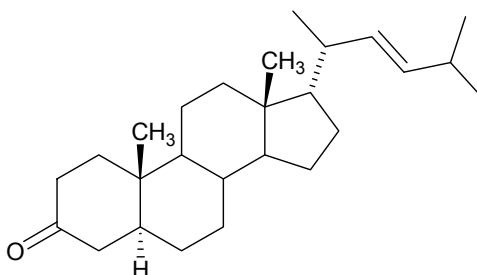
En esta oportunidad se trata al compuesto **E** de la siguiente manera:



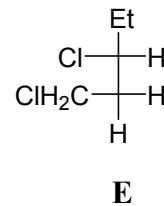
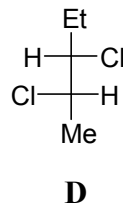
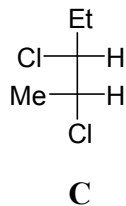
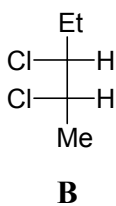
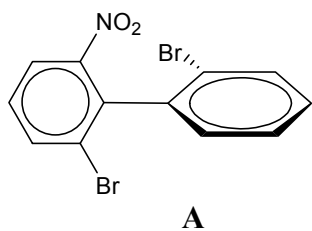
(f) Dibuja las estructuras del intermediario **H** y del producto **J**.

(g) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción de la transformación de **H** a **J**.

EJERCICIO 2. (a) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta la siguiente molécula? Marca con un asterisco (*) los centros estereogénicos sobre la molécula.



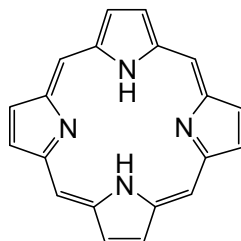
(b) Tu cuentas con los siguientes compuestos:



Indica cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente aquellas que tú consideras correctas.

- (i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos sin embargo el valor de α_D es distinto de cero.
- (ii) El compuesto **B** es el enantiómero de **C**.
- (iii) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula.
- (iv) Los compuestos **B** es el diastereómero de **D**.
- (v) El compuesto **E** presenta actividad óptica.
- (vi) El compuesto **E** es un isómero constitucional de **C**.

(c) La siguiente estructura se la denomina *Porfirina*:



i) ¿Es la porfirina un compuesto aromático? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

Sí No

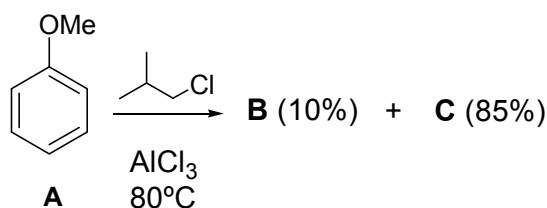
ii) ¿Cuántos electrones π presenta la porfirina? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

4 18 26 22 10

iii) ¿Para la porfirina, cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

- (i) La porfirina no verifica la regla de Hückel.
- (ii) La porfirina es una molécula plana.
- (iii) La porfirina verifica la regla de Hückel.
- (iv) Los orbitales *p* de la porfirina se solapan entre ellos.
- (v) En la molécula de porfirina los anillos aromáticos no están conjugados.

d) En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento a partir del anisol (compuesto **A**):



- i) Dibuja las estructuras de los compuestos **B** y **C**.
- ii) ¿Cuál es el electrófilo que reacciona con el anisol? Dibújalo.
- iii) Dibuja las estructuras de resonancia del intermediario de reacción que explican la formación del compuesto **c** con un 85% de rendimiento.

EJERCICIO 3.

a) El ácido nitroso, HNO_2 , es un ácido débil y su constante de acidez, K_a , vale 5×10^{-4} a 25°C .

(i) Escribe la reacción química que pone de manifiesto su comportamiento como ácido, indicando claramente los pares ácido/base conjugados que intervienen.

(ii) Si se disuelven 0,47 g de dicho ácido en agua, de tal manera de obtener 100 mL de solución final, calcula el pH y la concentración de TODAS las especies presentes en el equilibrio.

(iii) Indica cómo se modificará el pH de la solución anterior (aumenta, disminuye, no cambia) en cada uno de los siguientes casos. Utiliza los recuadros para colocar tu respuesta:

- I. Se agrega agua destilada
- II. Se agregan 0,5 moles de HCl
- III. Se agregan 0,1 moles de NaOH
- IV. Se agregan 0,02 moles de NaCl

(iv) En el laboratorio encuentras una botella que contiene una solución, cuyo rótulo indica “ NaNO_2 ” (nitrito de sodio). A fin de determinar su concentración analítica decides medirle el pH, siendo el mismo 8,1. Calcula la concentración analítica de la sal, expresada en molar. Dato: $K_w = 1 \times 10^{-14}$.

b) El hidróxido de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) presenta una solubilidad de 0,0032 g/L en agua pura y a 25° C. Por otro lado, el producto de solubilidad, K_{ps} , del bromuro de plata (AgBr) vale 5×10^{-13} a 25° C.

(i) Halla el producto de solubilidad, K_{ps} , del $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

(ii) Calcula a qué pH comienza a precipitar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en una solución que es 0,06 M en Mn^{2+} .

(iii) Se cuenta con una solución saturada de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en equilibrio con $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (s). ¿En cuál/es de los siguientes casos se observará la disolución del precipitado? Marca con una X la/s respuesta/s que consideras correcta/s:

I. Agregado de agua destilada

II. Agregado de HCl 0,1 M

III. Agregado de NaOH 0,01 M

IV. Agregado de Mn^{2+} 0,05 M

(iv) Calcula la solubilidad del AgBr en agua pura y a 25° C. Luego, indica cuál de los dos compuestos ($\text{Mn}(\text{OH})_2$ ó AgBr) será más soluble en agua pura a 25° C.

(v) Un compañero te dice que para aumentar la solubilidad del AgBr es necesario disolver a la sal sólida en una solución de $\text{pH} = 3$ en lugar de utilizar agua pura. ¿Es correcta o incorrecta la afirmación de tu compañero? (Ayuda: $K_a \text{HBr} = \infty$, esto es, tiene un valor muy grande)
