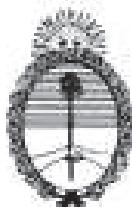


Auspicia y financia



Ministerio de Educación
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

21^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

3 DE OCTUBRE DE 2011
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3

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

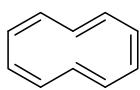
EJERCICIO 1. (a) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



A



B



C

¿Cuáles de los siguientes compuestos son aromáticos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

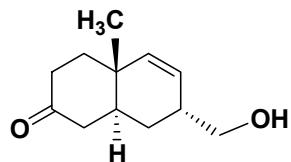
(i) El compuesto **B** es aromático

(ii) El compuesto **C** es aromático

(iii) Los compuestos **A** y **C** son aromáticos

(iv) Solamente el compuesto **A** es aromático

(b) Tú cuentas con el siguiente sesquiterpeno, un producto natural que forma parte de los aceites esenciales:



(i) ¿Cuántos centros estereogénicos presenta el sesquiterpeno? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

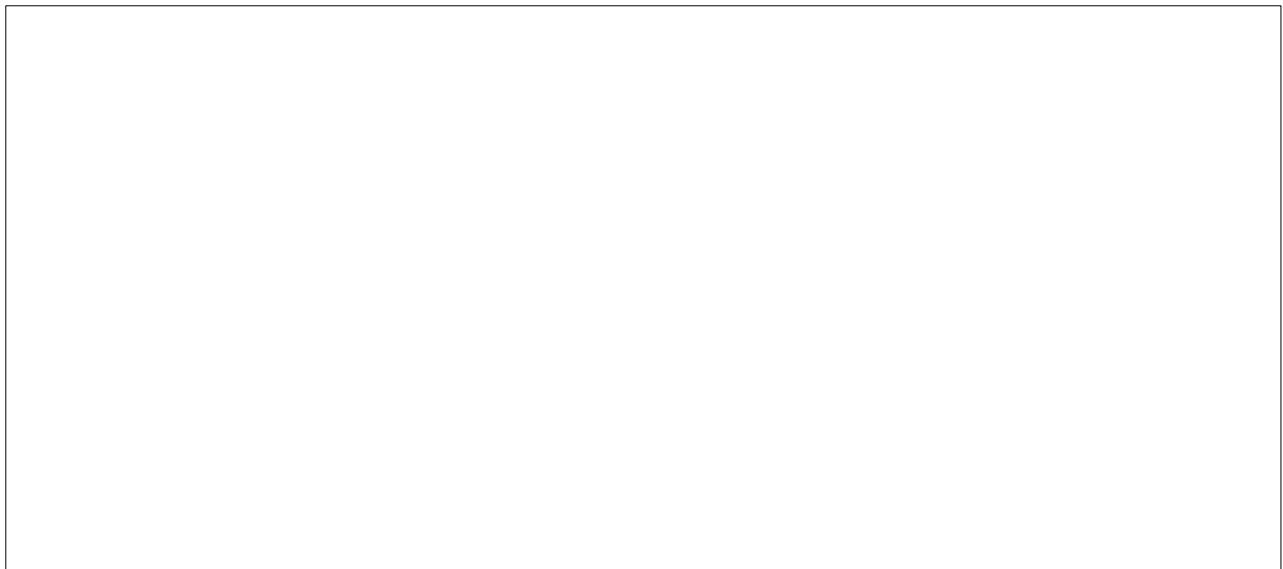
(i) Presenta un centro estereogénico.

(ii) Presenta cinco centros estereogénicos.

(iii) Presenta tres centros estereogénicos.

(iv) No presenta ningún centro estereogénico.

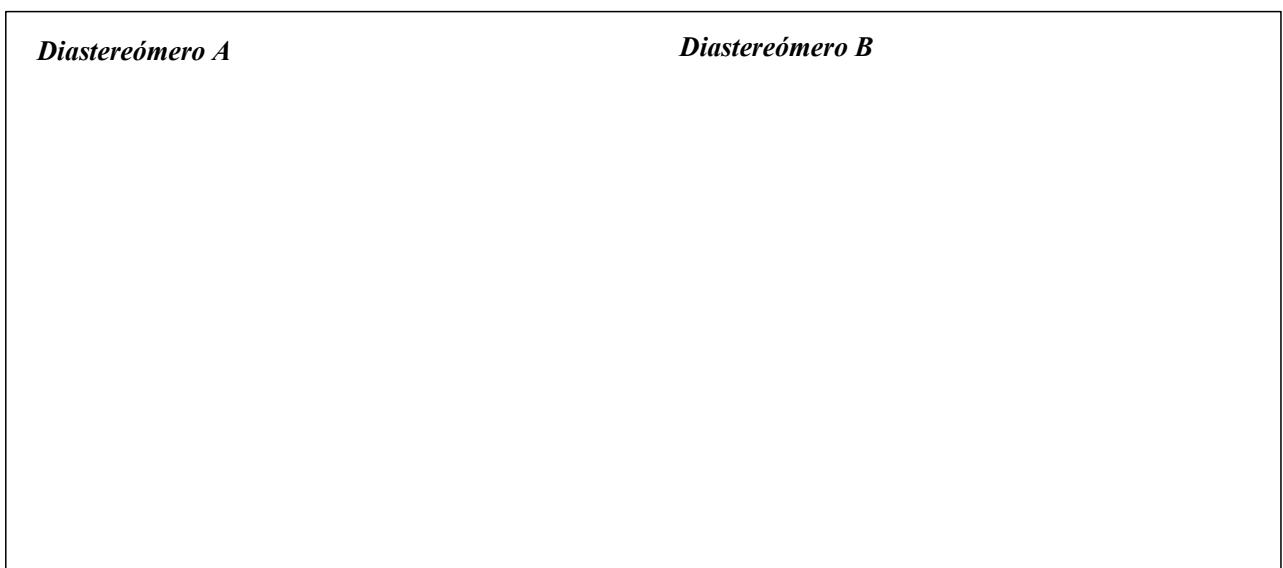
(ii) Dibuja la estructura del sesquiterpeno en el recuadro e indica la configuración absoluta de todos los centros estereogénicos.



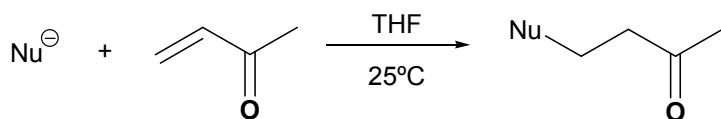
(iii) Cuando se trata al sesquiterpeno con NaBH_4 en MeOH a temperatura ambiente se obtienen un par de diastereómeros **A** y **B**. Dibújalos en el correspondiente recuadro indicando la estereoquímica de todos los centros estereogénicos.

Diastereómero A

Diastereómero B

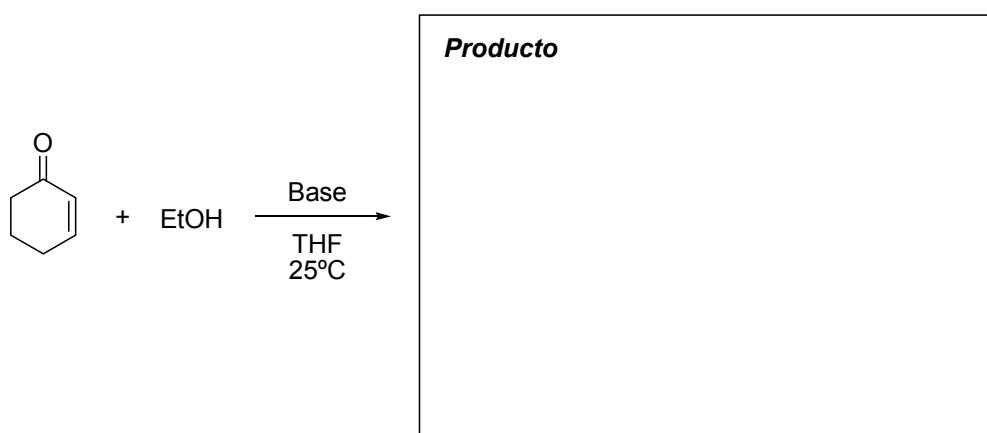


(c) La reacción de adición de Michael es una herramienta muy importante en síntesis orgánica ya que permite formar una nueva unión C – C. Para que dicha reacción ocurra, es necesario que estén presentes un nucleófilo y un acceptor de Michael, que es un sistema α,β -insaturado.

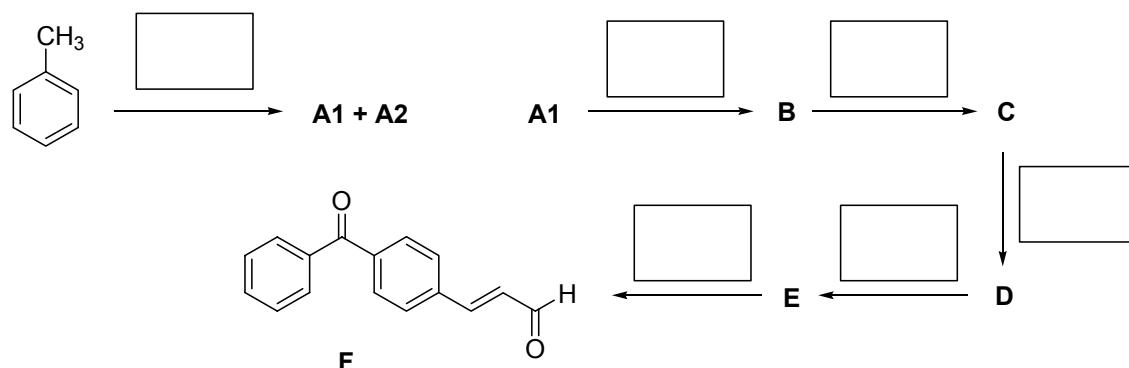


El nucleófilo puede ser un carbanión, un alcohol, un tiol o una amina.

¿Qué producto se obtiene en la siguiente reacción? Dibújalo en el correspondiente recuadro.



EJERCICIO 2. Se desea sintetizar el compuesto **F**, cuya estructura se indica en el esquema, a partir de tolueno.



Tú cuentas con los siguientes reactivos:

- | | | |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| (a) HCl / calor | (b) PhCOCl / AlCl ₃ | (c) CH ₃ CHO / EtOK / 70°C |
| (d) KOH / DMSO | (e) CrO ₃ / Piridina | (f) Br ₂ / luz visible |

Dichos reactivos son todos necesarios para realizar la secuencia sintética que se indica en el esquema.

El compuesto **B** reacciona con AgNO_3 dando inmediatamente un precipitado color amarillo. El compuesto **C** da positivo el ensayo de Lucas. El compuesto **D** reacciona rápidamente con 2,4-dinitrofenilhidracina, dando un precipitado cristalino color amarillo.

- (i) Escribe en los correspondientes recuadros del esquema de reacciones, los reactivos que seleccionarías para realizar cada transformación química.
(ii) Dibuja las estructuras de los compuestos **A1**, **A2**, **B**, **C**, **D** y **E**.
-

EJERCICIO 3.

(a) Para preparar 100,0 mL de una solución reguladora de $\text{pH} = 4,00$ se dispone únicamente de una solución de ácido acético 0,50 M ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) y de hidróxido de sodio sólido (es decir, no dispones de otros reactivos, ni siquiera de agua destilada).

- (i) Calcula los gramos de NaOH que se deben usar para preparar dicha solución reguladora. Supone que el agregado de sólido no produce variación de volumen.
(ii) Calcula las concentraciones de ácido acético y de acetato de sodio en la solución reguladora preparada.
(iii) Si a una porción de 20,0 mL de la solución reguladora se le añaden 5,0 mL de una solución de hidróxido de sodio $1,0 \times 10^{-2}$ M, calcula el nuevo valor de pH.
(iv) Indica con una X en cual/es de los siguientes casos sería posible obtener una solución reguladora de $\text{pH} = 4$. Utiliza el recuadro para colocar tu respuesta.

(I) Agregado de un dado volumen de una solución de NH_3 a una solución de NH_4Cl ($\text{pK}_b \text{ NH}_3 = 4,75$)

(II) Agregado de un dado volumen de una solución de HCl a una solución de NaAc (acetato de sodio).

(III) Agregado de un dado volumen de una solución de HNO_2 a una solución de NaNO_2 ($\text{pK}_a \text{ HNO}_2 = 3,14$).

(b) Se conoce que los cálculos renales son el resultado de la formación y aglomeración de cristales en la orina.

La composición química de estos cálculos es muy variada, siendo una de las sales más frecuentes el fosfato de calcio: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{pK}_{ps} = 28,68$).

- (i) Calcula la solubilidad del fosfato de calcio en agua pura, asumiendo que ninguno de los iones que forman la sal hidroliza en agua.
(ii) Calcula la solubilidad del fosfato de calcio en una solución que contiene una concentración de Ca^{2+} igual a 1×10^{-2} M.
(iii) Si 1,00 L de orina contiene 400 mg de Ca^{2+} , ¿cuál debe ser la concentración mínima de PO_4^{3-} para observar la precipitación de fosfato de calcio?