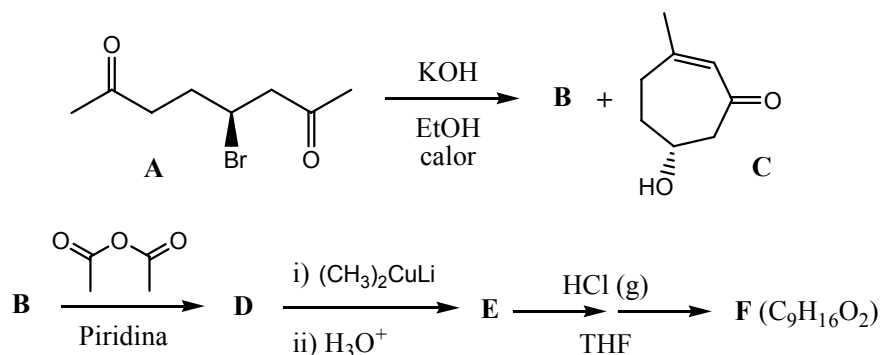


19^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
4 DE NOVIEMBRE DE 2009
CERTAMEN NACIONAL – NIVEL 3 Entrenados - ENUNCIADO

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

EJERCICIO 1. Se desea sintetizar el compuesto **F** de acuerdo al siguiente esquema:



(a) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente casillero.

(b) Durante la transformación de **A** a **B** y **C** ocurren simultáneamente dos reacciones químicas. ¿Cuáles son? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- (i) Condensación aldólica (ii) Condensación aldólica y S_N2 (iii) E_2 y S_N2
 (iv) Adición nucleofílica y S_N2 (v) Sustitución nucleofílica aromática

(c) Indica la relación de isomería que presentan los compuestos **B** y **C**. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- (i) Isómeros ópticos (ii) Isómeros de posición (iii) Enantiómeros
 (iv) Diastereómeros (v) Isómeros geométricos

(d) Dibuja las estructuras de los compuestos **D** y **E** en los correspondientes casilleros.

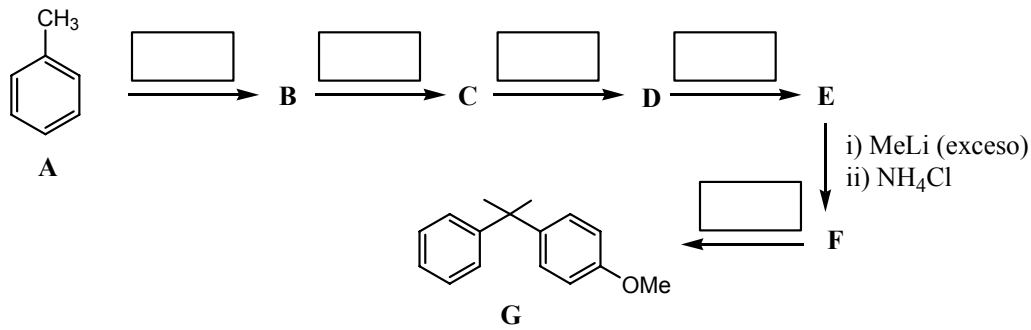
(e) En la transformación de **E** a **F** ocurren nuevamente dos reacciones químicas consecutivas. Durante este proceso se genera un intermediario **I**. Dibuja la estructura de dicho intermediario en el correspondiente casillero.

(f) La catálisis ácida usada en la transformación de **E** a **F** favorece una ciclación intramolecular del intermediario **I** al compuesto **F** con una dada estereoquímica. ¿De qué reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

- (i) Condensación aldólica (ii) Sustitución nucleofílica (iii) E_2
 (iv) Adición nucleofílica (v) Adición electrofílica

(g) Dibuja la estructura del compuesto **F** en el correspondiente casillero.

EJERCICIO 2. Se desea sintetizar el compuesto **G** a partir de tolueno (**A**) y para ello se ha planteado el siguiente esquema de reacción.



Además, tú cuentas con los siguientes reactivos para llevar a cabo cada una de las transformaciones químicas presentadas en el esquema.

(1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$ (2) $\text{Br}_2 / h\nu$ (3) EtOH / H^+ (4) i) HClO_4 ; ii) metoxibenceno (5) KOH / EtOH

(a) Escribe en cada casillero del esquema el número que identifica a los reactivos y que tú consideres correcto.

(b) Dibuja las estructuras de los compuestos **B** a **F** en los correspondientes casilleros.

(c) ¿Qué otro reactivo se puede usar para realizar la transformación química de **C** a **D**? Escríbelo en el correspondiente casillero.

(d) En la transformación de **F** a **G** se forma un intermediario **I**. ¿Cuál es la estructura de **I**? Dibújala en el correspondiente casillero.

(e) El compuesto **G** se forma con un 95% de rendimiento. La reacción de formación de dicho compuesto es:

(i) Estereoselectiva (ii) Regioselectiva (iii) Estereoespecífica (iv) Regioespecífica

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

(f) Dibuja en el correspondiente recuadro las estructuras de resonancia del metoxibenceno y marca con un círculo a la estructura de resonancia que justifica tal reactividad.

(f) Supón que en la transformación de **E** a **F** se usa 1 equivalente de MeLi en lugar de un exceso de éste. ¿Qué productos se observarían al finalizar la reacción química? Dibújalos en el correspondiente recuadro.

EJERCICIO 3.

- a) i. Calcule el pH de una solución 0,05 M de H_2S y escribe tu razonamiento en el recuadro correspondiente.
 ii. A una solución 0,01 M en Cu^+ y 10^{-4} M en Cd^{2+} se le hace burbujear H_2S (g) ¿Cuál de los dos iones precipitará primero? Escribe tu razonamiento en el recuadro correspondiente.

Datos útiles: $K_{a1} \text{H}_2\text{S} = 1,0 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} \text{H}_2\text{S} = 1,2 \cdot 10^{-15}$; $pK_{ps} \text{Cu}_2\text{S} = 46$; $pK_{ps} \text{CdS} = 29$

- b) Se tiene una solución de NH_3 28 % *p/p* cuya densidad es 0,911 g/ml. Se toman 3 mL de dicha solución y se llevan a 100 mL con agua. A esta solución se le agrega metilamina, y el pH final de dicha solución resulta ser 11,70. Calcular el número de moles de metilamina que se agregaron a la solución. Muestra claramente tus cálculos en el correspondiente recuadro.

Datos útiles: $K_b \text{NH}_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_b \text{CH}_3\text{-NH}_2 = 4,7 \cdot 10^{-4}$; Ar C = 12,011; Ar N = 14,000; Ar H = 1,008.

EJERCICIO 4. (a) Analizaremos al interhalógeno ICl . Para dicha molécula,

- (i) Dibuja la estructura de Lewis, indicando la carga formal sobre todos los átomos, en el correspondiente recuadro.

(ii) Descríbela en base a la Teoría de Enlace de Valencia, indicando el número de pares de electrones libres, orbitales involucrados en el enlace, y cantidad de enlace *sigma* y *pi*.

(iii) Descríbela en base a la Teoría de Orbitales Moleculares, indicando el orden de enlace.

(b) Indica si las siguientes afirmaciones son correctas o incorrectas justificando en forma breve, concisa y clara en cada caso.

(i) Tanto NaBH_4 y LiAlH_4 como LiH y NaH son buenos reactivos para la transferencia de H^- , pero los compuestos de boro y aluminio tienen preferencia en su uso sobre LiH y NaH debido a su solubilidad en éteres.

(ii) El silicio elemental ultrapuro, empleado para fabricación de modernos dispositivos semiconductores se genera simplemente a partir de la sílice por reducción a muy alta temperatura con carbón en un horno de arco eléctrico, sin ningún otro proceso de purificación.

(iii) Una solución acuosa preparada a partir de la disolución de FeCl_3 en agua tiene pH neutro.

(c) Explica los siguientes hechos experimentales:

(i) La especie BH_4^- es un donador de H^- , el CH_4 es una especie relativamente neutra y el catión NH_4^+ es una especie donora de H^+ .

(ii) En el grupo del hierro, el estado de oxidación máximo del grupo (8) se alcanza con mayor facilidad conforme se baja en el grupo. De ese modo, las especies más estables de hierro tienen estados de oxidación +2 y +3, mientras que para el Rutenio y el Osmio son comunes compuestos como el RuO_2 y el OsO_4 .

(iii) En los interhalógenos XY_3 , el átomo central siempre es el halógeno menos electronegativo.
