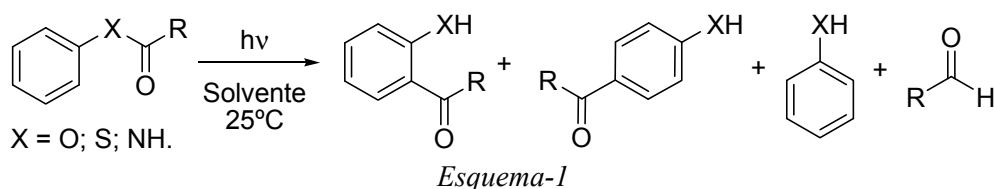


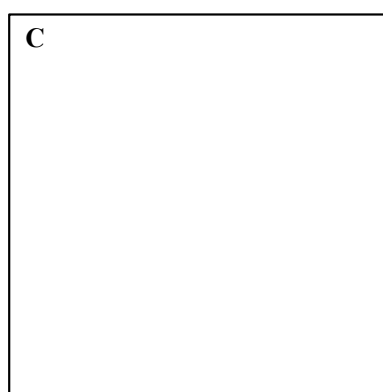
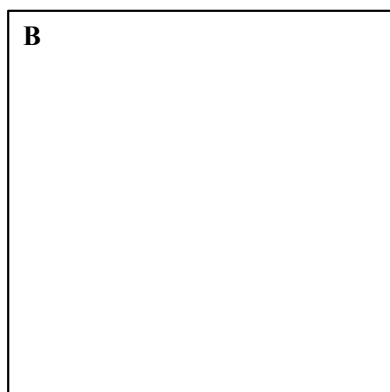
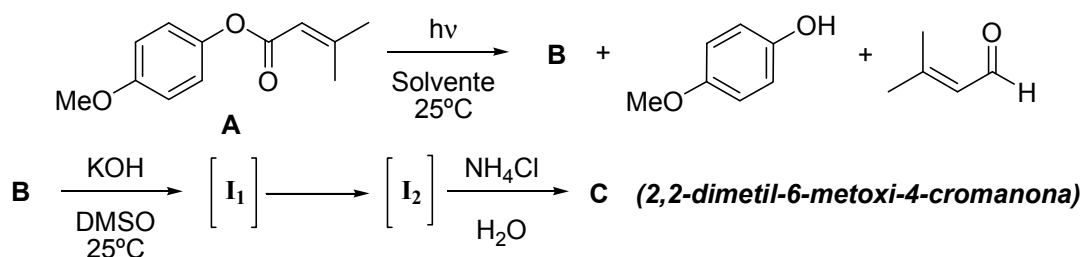


Ejercicio 1 (25 Puntos)

El fotorreordenamiento de Fries es una reacción que se conocíó desde 1960 cuando los Drs. Anderson y Reese la descubrieron e involucra una *migración sigmatrópica [1;j]*. Dicha reacción tiene lugar cuando se irradia una solución de una molécula aromática que presenta un grupo éster, tioéster o amida con una longitud de onda de excitación de 254 nm. La reacción ocurre desde el estado electrónico excitado singulete del sustrato y los productos que se obtienen se muestran en el *Esquema-1*.



Esta reacción es muy útil desde el punto de vista de la síntesis orgánica por que en sólo dos pasos de reacción se pueden preparar una serie de 2,2-dimetil-4-cromanonas sustituidas. A continuación vamos a aplicar el fotorreordenamiento de Fries para obtener la 2,2-dimetil-6-metoxi-4-cromanona.



(b) Dibuja las estructuras de los intermediarios **I₁** e **I₂** y, con la ayuda de flechas, escribe el mecanismo de reacción para pasar de **I₁** a **I₂**.



I₁

I₂

Mecanismo Propuesto

(c) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de I₁ a C? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideres correcta.

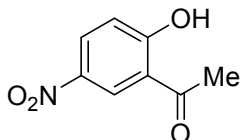
(i) Adición Nucleofílica

(ii) Adición Electrofílica

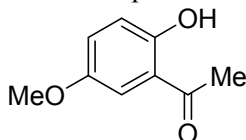
(iii) Adición de Michael

(iv) Sustitución Nucleofílica

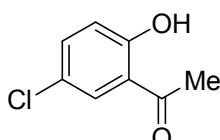
Tú cuentas con los siguientes compuestos:



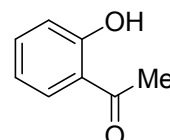
K



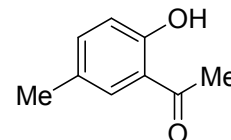
L



N



M



P

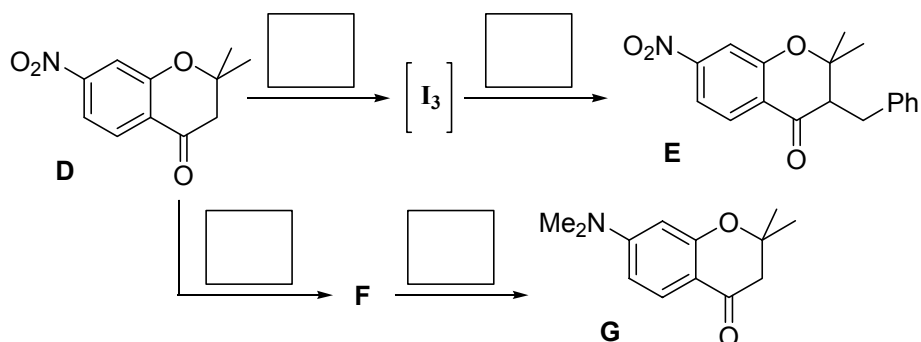
Además, cuentas con los siguientes valores de pK_a : 9,89; 7,15; 9,29; 10,01 y 11,30.

(d) Asigna los valores de pK_a a las estructuras de **K** a **P** en los correspondientes recuadros.

A la 2,2-dimetil-7-nitro-4-cromanona (**D**) se la hace reaccionar de la siguiente manera:



Examen

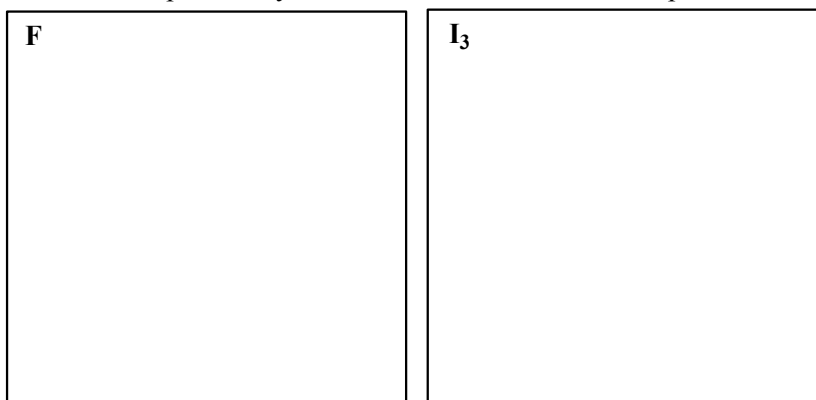


Además, tú cuentas con los siguientes reactivos:

- (1) t-BuOK / t-BuOH / 63°C (2) NaBH₄ / MeOH (3) H₂ / Pd^o / MeOH
(4) H₂CO / NaB(CN)H₃ (5) PhCH₂Cl

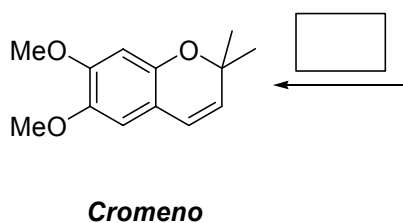
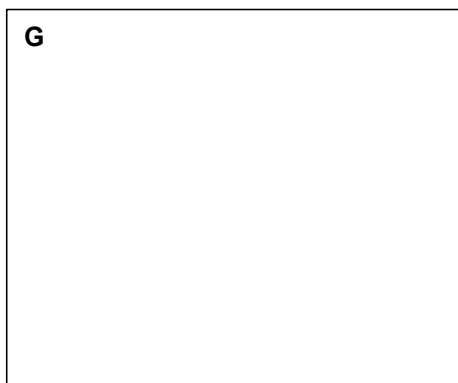
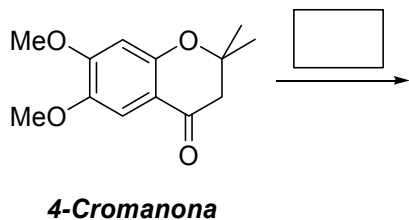
(e) Escribe el número de identificación del reactivo que consideras correcto en los recuadros del esquema que son necesarios para realizar las transformaciones químicas.

(f) Dibuja las estructuras del compuesto F y el intermediario I₃ en los correspondientes recuadros.



Se desea sintetizar un cromeno en el laboratorio ya que éste es un producto natural que se encuentra en los cítricos y agrumos en general.

(g) Dibuja las estructuras de los intermediarios G y H en lo correspondientes recuadros y escribe el número de identificación de los reactivos en los correspondientes recuadros que consideres necesarios para realizar las transformaciones químicas.



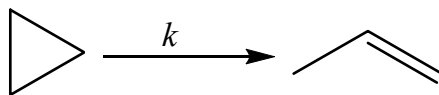
Además, considera que solamente podrás elegir alguno de los siguientes reactivos:

- (1) EtOK / EtOH / 73°C (2) H₂ / Pd⁰ / MeOH (3) TsCl / Piridina / 25°C
(4) i) B₂H₆ / CH₂Cl₂; ii) Zn⁰ / AcOH (5) NaBH₄ / MeOH



Ejercicio 2 (25 Puntos)

Se analizó la cinética de la reacción de transformación de ciclopropano en propeno, siguiendo la dependencia temporal de la concentración de ciclopropano a 500°C. Los datos se presentan a continuación:



t / s	0	1000	2000	3000	4000	5000
[ciclopropano] / mM	4,57	2,28	1,14	0,57	0,28	0,14

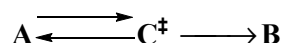
(a) Asumiendo que $v = k[\text{ciclopropano}]^n$, determina n y k para la reacción a 500°C.

Cálculos y razonamientos:

n : _____

k : _____

Una teoría muy empleada para analizar experimentos cinéticos es la llamada “Teoría del Complejo Activado” (TCA). Según esta, las reacciones $A \longrightarrow B$ pueden describirse con un mecanismo del tipo



Aquí, C^\ddagger es el llamado “Complejo Activado”.



- (b) Empleando i) la hipótesis de estado estacionario y ii) la hipótesis de pre-equilibrio, encuentra una expresión de k en función de las constantes cinéticas de cada uno de los pasos elementales (k_1 , k_{-1} y k_2).

i) Hipótesis de estado estacionario:

$$k = \underline{\hspace{2cm}}$$

ii) Hipótesis de pre-equilibrio:

$$k = \underline{\hspace{2cm}}$$

- (c) ¿Se conciben los resultados hallados en el ítem b y c con el orden de reacción derivado de los resultados experimentales? Sí No



En el marco de la TCA se definen los llamados “*Parámetros de Activación*” $\Delta X^\ddagger = X(\mathbf{C}^\ddagger) - X(\mathbf{A})$, los cuales pueden calcularse analizando la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con la Temperatura, según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

Donde $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann y $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ es la constante de Planck.

(d) ¿Cómo esperas que sean cualitativamente los signos de ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger para la reacción de transformación de ciclopropano en propeno?

- i. $\Delta S^\ddagger < 0$ y $\Delta H^\ddagger < 0$
- ii. $\Delta S^\ddagger < 0$ y $\Delta H^\ddagger > 0$
- iii. $\Delta S^\ddagger > 0$ y $\Delta H^\ddagger > 0$
- iv. $\Delta S^\ddagger > 0$ y $\Delta H^\ddagger < 0$

(e) ¿Cómo imaginas al Complejo Activado \mathbf{C}^\ddagger producido en la transformación de ciclopropano en propeno? Utiliza líneas punteadas para describir enlaces químicos incipientes o debilitados.



23^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 – Subnivel Entrenados
Examen

NOMBRE Y APELLIDO

Se midió la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, hallando los siguientes resultados:

T / K	750	800
k / s^{-1}	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$

(f) Determina ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger

$$\Delta H^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\Delta S^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}}$$



- (g) A partir de estos datos, calcula la relación k_1/k_{-1} . Nota: si no es posible, indica qué datos adicionales serían necesarios.

- (h) Sabiendo que el ΔH de la reacción global es $-35,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, realiza un gráfico de Energía potencial en función del avance de reacción.



Ejercicio 3 (25 Puntos)

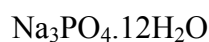
Es bien sabido que las reacciones bioquímicas son especialmente sensibles al pH del medio. La mayoría de las moléculas biológicas contienen diferentes tipos de átomos, dando lugar a que las mismas puedan ser neutras o estar cargadas, dependiendo del pH. Justamente, el hecho de que estén cargadas o no tiene un efecto significativo en la actividad biológica de la molécula. Por ejemplo, en todos los organismos multicelulares, tanto el fluido dentro de las células como el que las rodea tienen un pH característico prácticamente constante (pH fisiológico). Este valor de pH se mantiene de diversas maneras, y una de las más importantes es a través de los sistemas *buffers*. Uno de los *buffers* más empleados para diluir sustancias utilizadas en medios de cultivos y para lavar recipientes que contienen células es el conocido buffer fosfato salino (PBS, por sus siglas en inglés), que regula el pH en torno a 7,40. Se conoce de tablas, que las constantes de acidez para el ácido fosfórico (H_3PO_4) son las siguientes: $K_{a1} = 7,1 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,3 \times 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,4 \times 10^{-13}$ (todas a 25° C).

(a) ¿Qué par ácido-base conjugado del PBS regula el pH en torno a 7,40?

(b) Determina la concentración de la base conjugada del *buffer* en el PBS, si la concentración de su ácido conjugado es $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

[base conjugada] = _____ mol L⁻¹

(c) Si deseas preparar 250,0 mL de PBS, a partir de la disolución de dos sólidos en agua destilada, ¿cuáles de los siguientes sólidos elegirías? Marca con una X las respuestas que consideras correctas.





(d) Calcula la masa que deberás pesar de cada sólido elegido en (c), para preparar los 250,0 mL de PBS, sabiendo que la concentración del ácido conjugado del buffer es $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Ten en cuenta que la balanza del laboratorio pesa a la centésima de gramo.

Masa de _____ = _____ g ; Masa de _____ = _____ g

(e) Cuando vas a tu laboratorio, te das cuenta que en el droguero la única sal de fosfato con la que cuentas es $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tu compañero Juan te dice que puedes preparar 250,0 mL del *buffer* PBS, a partir de una dada masa de dicha sal, de un dado volumen de una solución de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ y completando hasta los 250,0 mL finales con agua destilada. Tu compañero Mercedes lo corrige, diciendo que lo correcto sería reemplazar a la solución de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ por otra de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. ¿Cuál de tus dos compañeros tiene razón?



(f) En base a tu respuesta en el punto (e), determina la masa de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el volumen de la solución de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ o de la solución de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, y el volumen de agua destilada, necesarios para preparar los $250,0 \text{ mL}$ del *buffer* PBS. Ten en cuenta que la concentración del ácido conjugado en el *buffer* PBS sigue siendo $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Considera que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no altera el volumen.

Masa de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} =$ _____ g
Volumen HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ó NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1} =$ _____ mL
Volumen de agua destilada = _____ mL

(g) Si ahora deseas utilizar la sal $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ para preparar el *buffer* PBS, ¿cuál de las siguientes soluciones sería conveniente usar?

NaOH $0,5 \text{ M}$

HCl $0,3 \text{ M}$



(h) Determina la masa de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, el volumen de la solución de NaOH 0,5 M ó de HCl 0,3 M y el volumen de agua destilada necesarios para preparar 100,0 mL del *buffer* PBS. (Recordar que la concentración del ácido conjugado en el *buffer* sigue siendo $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, que se puede considerar que los volúmenes son aditivos y que el agregado del sólido no altera el volumen).

Masa de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} =$ _____ g
Volumen HCl 0,3 mol L^{-1} ó NaOH 0,5 mol $\text{L}^{-1} =$ _____ mL
Volumen de agua destilada = _____ mL



Dentro de las sales de fosfato, el de calcio es sumamente importante ya que forma parte de los huesos. Además, el fosfato de calcio es la principal forma en que el calcio se encuentra en la leche bovina. Dentro de sus usos, se lo emplea en la producción de ácido fosfórico y de fertilizantes. Se conoce que la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , de dicha sal a 25° C es de 2×10^{-29} .

(i) Determina la solubilidad del fosfato de calcio a $\text{pH} = 7,40$.

Solubilidad fosfato de calcio a $\text{pH} 7,40 =$ _____ M



(j) Si se desean disolver 50 mg de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en 500 mL de solución, ¿cuál es el pH máximo permitido? (*Ayuda: puedes suponer que a ese pH la concentración de H_3PO_4 en el equilibrio es despreciable*)

pH máximo permitido = _____



(k) El ion Ca^{2+} forma, en presencia de ácido nitriloacético (*nta*, por sus siglas en inglés) el siguiente ion complejo: $[\text{Ca}(\text{nta})_2]^{4-}$. La constante de formación de dicho ion complejo vale $4,1 \times 10^{11}$ a 25°C . Calcula la concentración molar de $[\text{Ca}(\text{nta})_2]^{4-}$ en equilibrio en una solución donde la concentración de *nta* libre vale $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y la de PO_4^{3-} vale $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Asume que hay $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (s) en equilibrio con la solución.

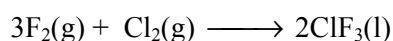
Concentración molar de $[\text{Ca}(\text{nta})_2]^{4-} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$



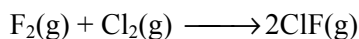
Ejercicio 4 (25 Puntos)

Los halógenos forman entre ellos mismos muchos compuestos como combinaciones binarias que pueden ser neutras o iónicas, por ejemplo, BrCl, IF₅, Br₃⁺, I₃⁻. Las combinaciones ternarias se efectúan sólo en iones polihaluro, por ejemplo, IBrCl.

Los compuestos interhalogenados neutros son del tipo XX'_n, donde *n* es un número impar y X' es siempre el halógeno más ligero cuando *n* > 1. El *trifloruro de cloro*, por ejemplo es un líquido a temperatura baja (p.e. 11,8°C), que se obtiene por combinación directa de flúor y cloro a 200-300°C, según:



Con un exceso de cloro, se produce *monofluoruro de cloro*, que es un gas (p.e. -100°C).



- (a) Determina la estructura de Lewis de las especies ClF₃ y ClF. Predice la geometría molecular de dichas especies empleando el modelo de TREPEV.

Lewis de ClF₃

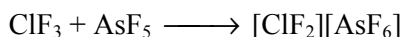
Geometría de ClF₃ según TREPEV:

Lewis de ClF

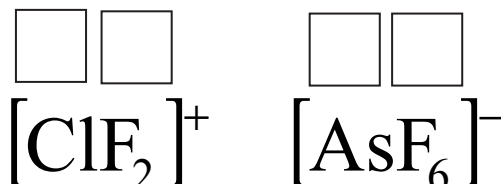
Geometría del ClF según TREPEV:



Los fluoruros de halógeno reaccionan con iones fluoruro receptores, por ejemplo, a través de la siguiente reacción:



(b) Establece el estado de oxidación de todos los átomos en la especie iónica $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$.



(c) Describe todos los enlaces covalentes presentes en $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$ empleando Teoría de Enlace de Valencia. Indica la hibridización de los átomos en cada caso (En caso de que un átomo no hibridice, escribir "NO"), el tipo de enlace formado (σ o p) y los orbitales involucrados en los mismos.

Hibridización del F en el fragmento "ClF₂": _____

Hibridización del Cl en el fragmento "ClF₂": _____

Hibridización del As en el fragmento "AsF₆": _____

Hibridización del F en el fragmento "AsF₆": _____

Tipo de enlace F-Cl en el fragmento "ClF₂": _____

Orbitales del F involucrados en el enlace F-Cl del fragmento "ClF₂": _____

Orbitales del Cl involucrados en el enlace F-Cl en el fragmento "ClF₂": _____

Tipo de enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____

Orbitales del As involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____

Orbitales del F involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____

Los pentafluoruros ClF₅, BrF₅ e IF₅ forman todos aductos con AsF₅ y SbF₅ que al parecer contienen iones XF₄⁺, por ejemplo, [BrF₄]⁺[Sb₂F₁₁]⁻.



- (d) Propón una estructura de Lewis razonable para la especie $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Indica cuántos tipos diferentes de distancia Sb-F esperas encontrar en el compuesto.

- (e) Justifica los siguientes hechos experimentales, de manera clara y breve.

- i. El pKa del HClO_4 es menor que el de HClO_2 .



- ii. El enlace S-S es más fuerte que el enlace O-O, mientras que el enlace O=O es más fuerte que el enlace S=S.

- iii. $K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) < K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_2)$.