

Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada página.
- Este examen consta de 8 ejercicios y una Tabla periódica, todo en 49 páginas.
- Tienes 5 horas para resolver los ejercicios del examen. **Empieza** solo cuando te den la orden de **START**.
- Usa solo el bolígrafo y la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utiliza la parte de atrás de las hojas como papel de borrador.
- Escribe los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Recibirás la máxima calificación solo si está escrito el procedimiento para obtener el resultado final.
- Cuando hayas terminado el examen, introduce todas las hojas del examen en el sobre. No sellas el sobre.
- Debes **parar de trabajar** cuando te den la orden de **STOP**.
- No abandones tu sitio hasta que te autoricen los supervisores.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés.

Constantes Físicas, Formulas y Ecuaciones

Número de Avogadro, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Universal de los gases, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocidad de la luz, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masa del electrón, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Presión Estandar, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Cero de la escala Celsius, 273,15 K

1 nanometro (nm) = 10^{-9} m

1 picometro (pm) = 10^{-12} m

Ecuación de una circunferencia, $x^2 + y^2 = r^2$

Área de un círculo, πr^2

Perímetro de un círculo, $2\pi r$

Volumen de una esfera, $4\pi r^3/3$

Área de una esfera, $4\pi r^2$

Ley de difracción de Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

		Número Atómico →																	
		← Peso Atómico																	
		← Símbolo Atómico																	
		← Radio Covalente, Å																	
1	1.00794 H 0.28	2	4	6.941 Li	9.01218 Be	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
2	11	12	22.9898 Na	24.3050 Mg	39.0983 K	40.078 Ca	44.9559 Sc	47.867 Ti	50.9415 V	51.9961 Cr	54.9381 Mn	55.845 Fe	58.9332 Co	58.6934 Ni	63.546 Cu	65.39 Ga	69.723 Zn	72.61 Ge	74.9216 As
3	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
4	85.4678 Rb	87.62 Sr	88.9059 Y	91.2224 Zr	92.9064 Nb	95.94 Mo	97.9056 Tc	101.07 Ru	102.906 Rh	106.42 Pd	107.868 Ag	112.41 Cd	114.818 In	118.710 Sn	121.760 Sb	127.60 Te	131.29 I	131.29 Xe	
5	55	56	57.71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	132.905 Cs
6	87	88	89.103 (226.03)	104 (261.11)	105 (262.11)	106 (263.12)	107 (262.12)	108 Bh	109 Sg	110 Bh	111 Mt	112 Ds	113 Rg	114 Cn	115 Ut	116 Fl	117 Up	118 (294)	119 Uuo
7	57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.73	71 174.04 Lu 1.72				
89	90 (227.03)	91	92	93	94 (237.05)	95 (244.06)	96 (243.06)	97 (247.07)	98 (251.08)	99 (252.08)	100 (257.10)	101 Fm 2.03	102 Md 2.03	103 No (259.1)	103 (260.1)	103 Lr 1.88			

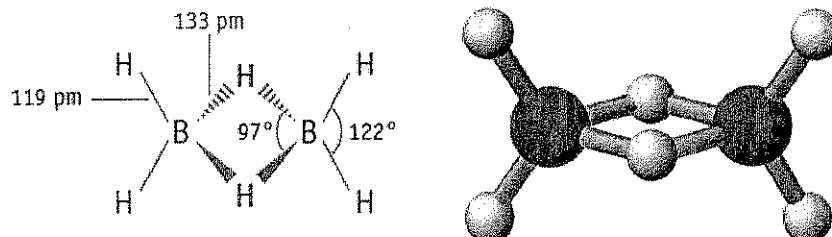
EJERCICIO 1

7,5% del total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Hidruros de Boro y Otros Compuestos de Boro

La química del boro fue desarrollada inicialmente por Alfred Stock (1876-1946). Han sido caracterizadas más de 20 moléculas neutras de hidruros de boro de fórmula general B_xH_y . El hidruro de boro más simple es el B_2H_6 , diborano.



- i. Usando los datos que se muestran a continuación deduce la **fórmula molecular** para otros dos miembros de esta serie de hidruros de boro, A y B.

Sustancia	Estado (25 °C, 1 bar)	Porcentaje en Masa de Boro	Masa Molar (g/mol)
A	Líquido	83,1	65,1
B	Sólido	88,5	122,2

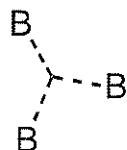
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus estudios sobre las estructuras de hidruros de boro elucidando los problemas del enlace químico. Lipscomb descubrió que *en todos los hidruros de boro cada átomo de B tiene un enlace normal de 2 electrones con al menos un átomo de hidrógeno (B-H)*. Sin embargo, se pueden formar enlaces de diferentes tipos, y él desarrolló un esquema para describir la estructura de un borano dando un número *styx* donde:

s = número de puentes B–H–B en la molécula

t = número de enlaces BBB de tres centros en la molécula



y = número de enlaces B–B de dos centros en la molécula

x = número de grupos BH_2 en la molécula

El número *styx* en el B_2H_6 es 2002. Dibuja una estructura para el tetraborano, B_4H_{10} , con un número *styx* de 4012.

iii. Un compuesto de boro está formado por boro, carbono, cloro, y oxígeno (B_4CCl_6O). Mediciones espectroscópicas indican que la molécula tiene dos tipos de átomos de B, con geometrías tetraédrica y trigonal plana, en una relación 1:3 respectivamente. Estos espectros son también consistentes con un triple enlace CO. Dado que la formula molecular del compuesto es B_4CCl_6O , sugiere una estructura para dicha molécula.

Estructura:

Nombre:

Código: ARG

b. Termoquímica de los Compuestos de Boro

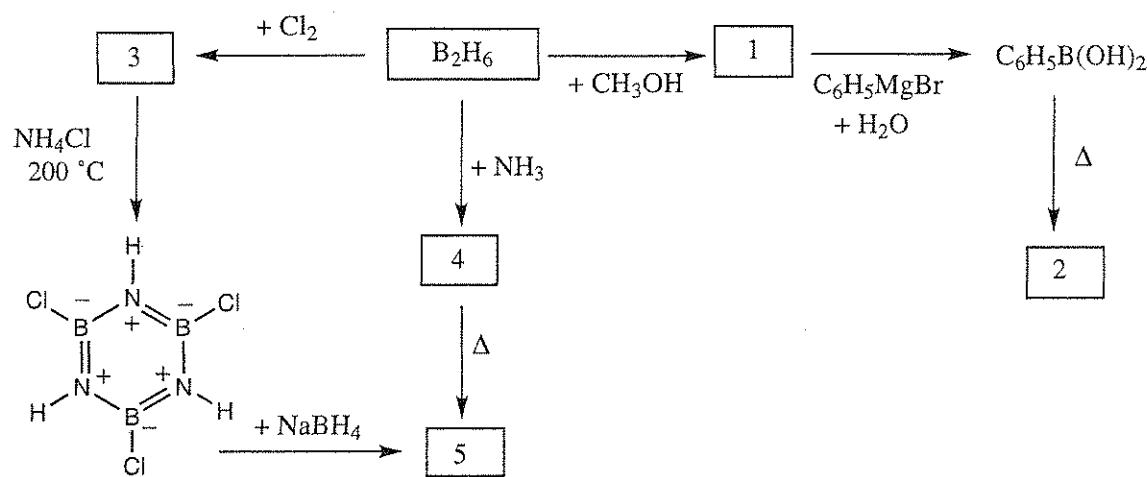
Estima la entalpía de disociación del enlace simple B–B en el $B_2Cl_4(g)$ usando la siguiente información:

Enlace	Entalpía de Disociación del Enlace (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Compuesto	Δ_fH° (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

c. Química del Diborano

Dibuja una estructura para cada compuesto numerado en el esquema de abajo. Cada compuesto numerado es un compuesto que contiene boro.



NOTAS:

- a. El punto de ebullición del compuesto **5** es 55 °C.
 - b. En todas las reacciones se usa un exceso de reactivo.
 - c. La disminución del punto de congelación de 0,312 g del compuesto **2** en 25,0 g de benceno es 0,205 °C. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es 5,12 °C/molal.

Nombre:

Código: ARG

Número	Estructura Molecular del Compuesto
1	
2	
3	
4	
5	

EJERCICIO 2

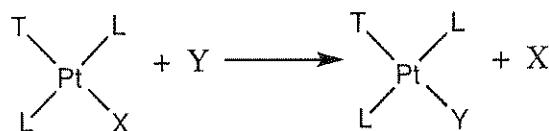
7,8% del total

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

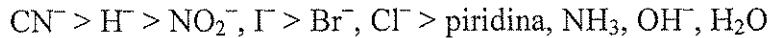
Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans*

El Platino y otros metales del Grupo 10 forman complejos cuadrado plano cuyos mecanismos de reacción han sido muy estudiados.

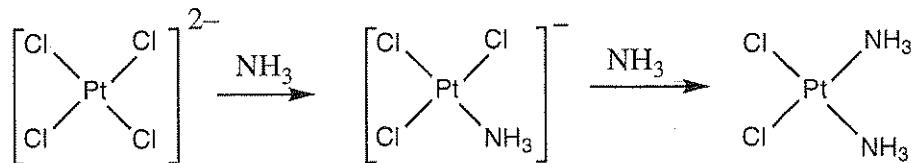
Por ejemplo, las reacciones de sustitución en estos complejos proceden con retención de la estereoquímica.



También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando *trans* con respecto a X, esto es, del ligando T. A esto se le llama *efecto trans*. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de sustitución en la posición *trans* al grupo T disminuye de izquierda a derecha:



Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ dependen del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, involucra la reacción de K₂PtCl₄ con amoníaco.



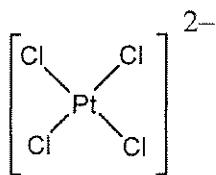
Nombre:

Código: ARG

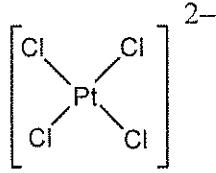
- i. Dibuja todos los posibles estereoisómeros de los compuestos cuadrado planos de platino (II) con la fórmula $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (donde py = piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

- ii. Escribe todos los esquemas de reacción incluyendo, si los hay, el(los) intermediario(s), que muestren la preparación en disolución acuosa para cada uno de los estereoisómeros del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ usando, como reactivos, PtCl_4^{2-} , NH_3 , y NO_2^- . Las reacciones son controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

isómero-*cis*:



isómero-*trans*:



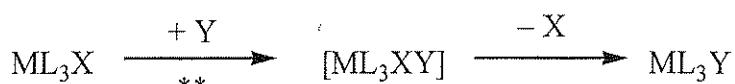
b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución en complejos cuadrado planos.

La sustitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos



puede ocurrir en cualquiera o ambas de estas maneras:

- *Sustitución Directa:* El ligando entrante Y se une al metal central, formando un complejo de número de coordinación cinco, que rápidamente elimina al ligando X, para dar el producto, ML_3Y .



$\ast\ast$ = paso determinante, constante de velocidad = k_Y

- *Sustitución asistida por el solvente:* una molécula de solvente S se une al metal central para dar ML_3XS , que elimina X para dar ML_3S , y rápidamente Y desplaza a S para dar ML_3Y .



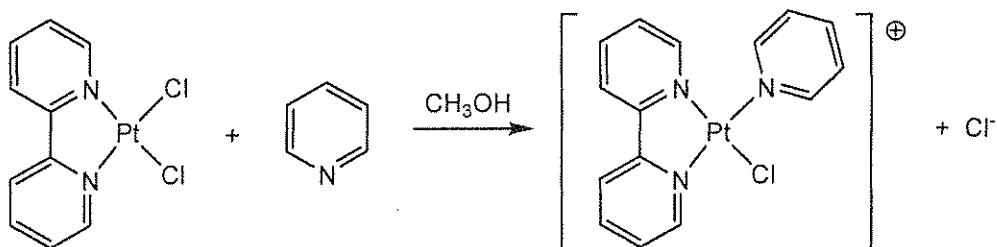
$\ast\ast$ = paso determinante, constante de velocidad = k_S

La ley de velocidad total para estas sustituciones es

$$\text{velocidad} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Cuando $[Y] \gg [ML_3X]$, entonces: velocidad = $k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Los valores de k_S y k_Y dependen de los reactivos y del solvente usado. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando Cl^- por piridina (C_5H_5N), en un complejo cuadrado plano de platino (II), ML_2X_2 , (El esquema mostrado anteriormente para ML_3X también aplica para ML_2X_2)



Los datos para la reacción a 25 °C en metanol cuando [piridina] es mucho mayor a la concentración del complejo de platino se muestran en la tabla siguiente:

Nombre:

Código: ARG

Concentración de piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

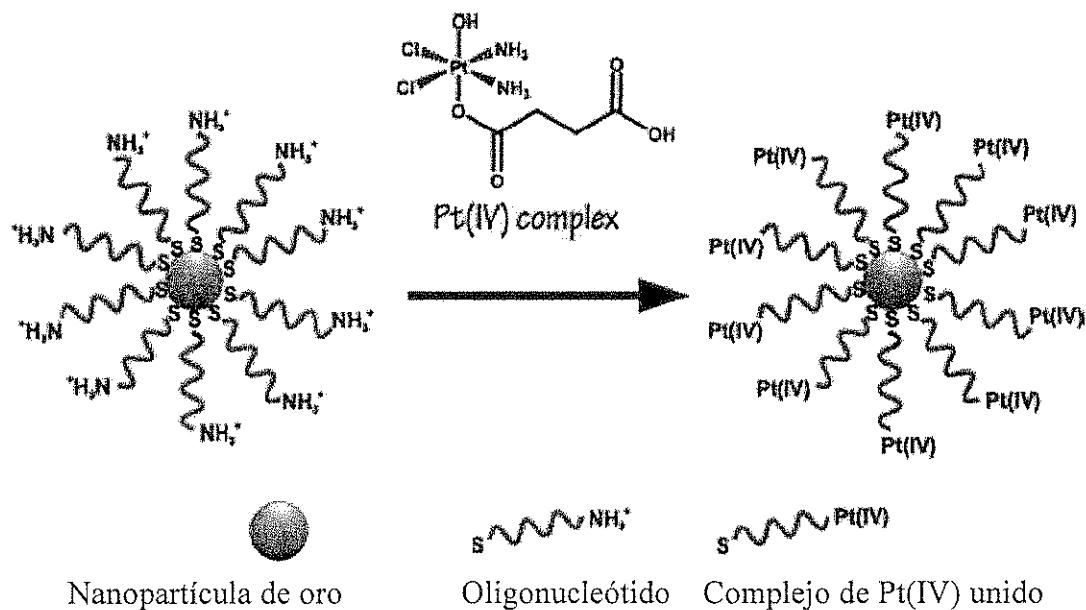
- i. Calcula los valores de k_s y k_Y . Da las unidades apropiadas para cada constante. Puedes usar esta cuadrícula siquieres.

ii. Cuando $[\text{piridina}] = 0,10 \text{ mol/L}$, ¿cuál de estas frases es verdadera? (Marca con una X en el cuadro correspondiente)

	La mayor parte del producto con piridina se forma por el camino de sustitución asistida por el solvente (k_s)
	La mayor parte del producto con piridina se forma por el camino de sustitución directa (k_Y)
	Las cantidades de producto obtenido son similares por ambos caminos.
	No se pueden obtener conclusiones en relación a las cantidades relativas de producto obtenido por ambos caminos.

c. Un agente de quimioterapia

Para mejorar el efecto del cisplatino en células cancerosas, el grupo del profesor Lippard en el MIT unió un complejo de platino (IV) a oligonucleótidos enlazados a nanopartículas de oro



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm. A cada nanopartícula están unidos 90 grupos oligonucleótido, de los cuales un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Supone que el recipiente de reacción usado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1,0 mL y que la solución es $1,0 \times 10^{-6}$ M en Pt. **Calcula la masa de oro y de platino usados en este experimento.** (densidad del oro = $19,3 \text{ g/cm}^3$)

Nombre:

Código: ARG

Masa de platino

Masa de oro

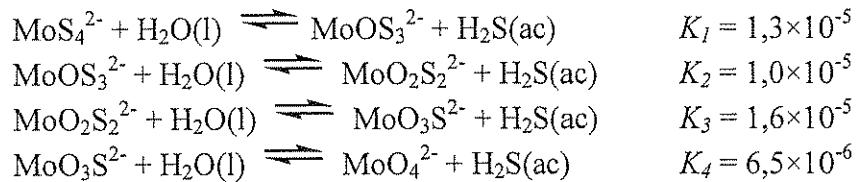
EJERCICIO 3

7,5 % del Total

a	b	c-i	c-ii	Problema 3	
4	12	6	12	34	
					7,5%

Los iones de tiomolibdato se derivan de los iones molibdato, MoO_4^{2-} , por reemplazo de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en lugares de aguas profundas como el Mar Negro, donde la reducción biológica del sulfato produce H_2S . Debido a la transformación de molibdato a tiomolibdato, se produce una rápida pérdida de Mo que se encuentra disuelto en el agua de mar y que conforma parte de los sedimentos, agotando de Mo los océanos, un elemento traza esencial para la vida.

Los siguientes equilibrios controlan las concentraciones relativas de iones molibdato y tiomolibdato en soluciones acuosas diluidas.



- a. Si en el equilibrio una solución contiene 1×10^{-7} M de MoO_4^{2-} y 1×10^{-6} M de $\text{H}_2\text{S(ac)}$, ¿cuál es la concentración de MoS_4^{2-} ?

Nombre:

Código: ARG

Soluciones que contienen $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-} presentan picos de absorción en el espectro visible a 395 y 468 nm. Los otros iones de Mo, así como el H_2S , presentan absorbancia despreciable en el rango de longitudes de onda del espectro visible. Las absortividades molares (ϵ) a estas dos longitudes de onda se dan en el siguiente cuadro:

	ϵ a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Una solución que no está en equilibrio contiene una mezcla de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} y $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ y ninguna otra especie que contenga Mo. La concentración total de las tres especies que contienen Mo es $6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. En una celda de absorción de 10,0 cm, la absorbancia de la solución a 468 nm es 0,365 y a 395 nm es 0,213. Calcula las concentraciones de los 3 aniones que contienen Mo en esta mezcla.

MoO₂S₂²⁻: _____MoOS₃²⁻: _____MoS₄²⁻: _____

c. Una solución que contiene inicialmente $2,0 \times 10^{-7}$ M de MoS_4^{2-} hidroliza en un sistema cerrado. El H_2S producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcula las concentraciones finales en el equilibrio de $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$, y de los cinco iones que contienen Mo (esto es, MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-}). Ignora la posibilidad de que el H_2S puede ionizar a HS^- bajo ciertas condiciones de pH. (Un tercio del puntaje se reconoce por escribir las 6 ecuaciones independientes que resuelven el problema y dos tercios se reconocen por las concentraciones correctas.)

i. Escribe las seis ecuaciones independientes que determinan al sistema.

Nombre:

Código: ARG

ii. Calcula las seis concentraciones, realizando aproximaciones razonables. Informa las respuestas con dos cifras significativas.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

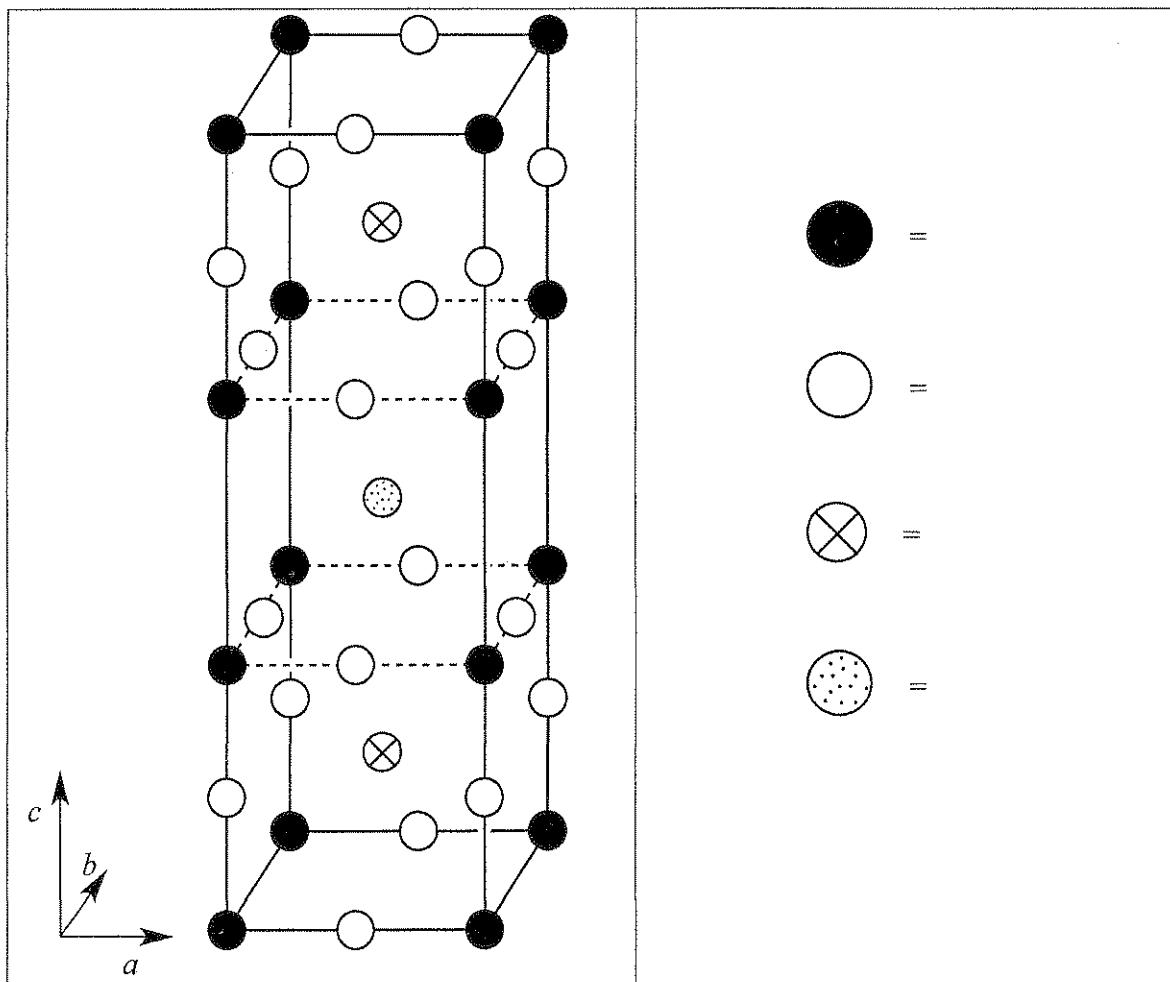
EJERCICIO 4

7,8% del Total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problema 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

En los años 1980 fue descubierta una clase de materiales cerámicos que exhiben superconductividad a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Tal material contiene itrio, bario, cobre y oxígeno, y es conocido como “YBCO”. Dicho material tiene una composición nominal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, pero su composición real es variable de acuerdo con la siguiente fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

- a. Una celda unitaria de la estructura cristalina idealizada del YBCO se muestra abajo. Identifica qué círculo corresponde a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: ARG

La estructura en realidad es ortorómbica ($a \neq b \neq c$), pero puede considerarse aproximadamente tetragonal, con $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Una muestra de YBCO con $\delta = 0,25$ fue sometida a difracción de rayos X usando radiación Cu K α ($\lambda = 154,2$ pm). El pico de difracción de menor ángulo fue observado a $2\theta = 7,450^\circ$. Asumiendo que $a = b = (c/3)$, calcula los valores de a y c .

$a =$

$c =$

c. Estima la densidad de esta muestra de YBCO (con $\delta = 0,25$) en g cm^{-3} . Si no cuentas con los valores de a y c de la parte (b), utiliza $a = 500$ pm y $c = 1500$ pm.

Densidad =

d. Cuando YBCO se disuelve en una solución acuosa de HCl 1,0 M, se observa la generación de burbujas (identificadas como O₂ por cromatografía gaseosa). Después de ebullir por 10 min para expulsar los gases disueltos, la solución se hace reaccionar con un exceso de una solución de KI, volviéndose amarilla-amarronada. Esta solución se puede titular con una solución de tiosulfato, utilizando almidón para observar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una solución de KI y HCl (ambas de concentración 1,0 M) bajo Ar, la solución se vuelve amarilla-amarronada pero no se observa la liberación de gas.

i. Escribe la ecuación iónica neta balanceada para la reacción de disolución de YBa₂Cu₃O_{7-δ} en HCl acuoso, con liberación de O₂.

ii. Escribe la ecuación iónica neta balanceada para el proceso en el cual la solución ácida de (i), luego de expulsar todo el O₂ disuelto, reacciona con un exceso de KI.

- iii. Escribe la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando la solución obtenida en (ii) es titulada con tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

- iv. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se disuelve en una solución acuosa de HCl que contiene un exceso de KI, en atmósfera de Ar.

Nombre:

Código: ARG

e. Se prepararon dos muestras idénticas de YBCO con un valor desconocido de δ . La primera muestra se disolvió en 5 ml de HCl acuoso 1,0 M, liberándose O₂. Después de hervir la muestra para expulsar los gases, enfriar y agregar 10 ml de una solución 0,7 M de KI bajo atmósfera de Ar, se tituló con tiosulfato requiriéndose $1,542 \times 10^{-4}$ moles del mismo para alcanzar el punto final utilizando almidón como indicador. A la segunda muestra de YBCO se le añadió directamente 7 ml de una solución 1,0 M en KI y 0,7 M en HCl bajo Ar. La titulación de esta solución requirió $1,696 \times 10^{-4}$ moles de tiosulfato para alcanzar el punto final.

i. Calcula el número de moles de Cu en las muestras de YBCO.

ii. Calcula el valor de δ para las muestras de YBCO.

$\delta =$

EJERCICIO 5

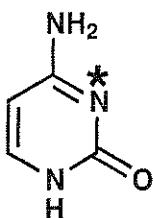
7,0 % del Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Ejercicio 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	
								7,0%

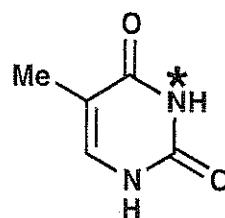
El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Este ejercicio se centrará en las maneras en las que se puede modificar la estructura molecular del ADN, tanto de forma natural como a través de métodos diseñados por el hombre.

a. Considera las bases pirimidínicas, citosina (C) y timina (T). El átomo N-3 (indicado con un asterisco, *) de una de estas bases es un sitio nucleofílico común en la alquilación de ADN de una sola hebra, mientras que el de la otra base no lo es.

i. **Selecciona** (encierra en un círculo) la base, C o T, que tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



C



T

(i)

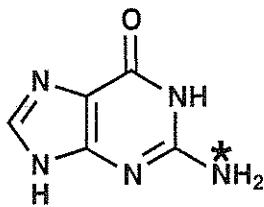
C

T

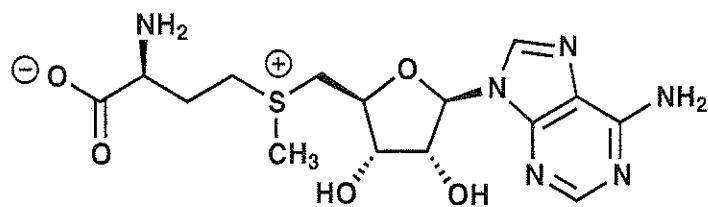
ii. Para justificar tu respuesta, **dibuja** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula que seleccionaste. Indica la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que dibujaste (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)

b. En la naturaleza, una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (*), por la S-adenosil metionina (SAM). Dibuja las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



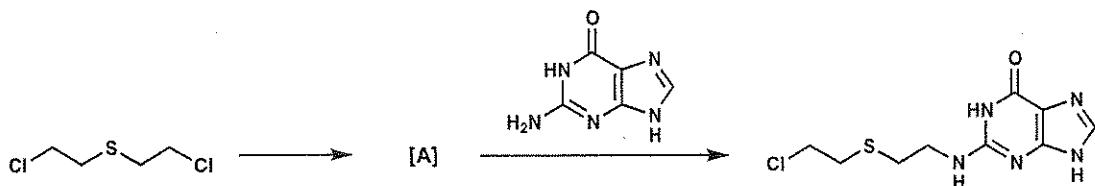
G



SAM

--	--

c. Uno de los primeros agentes alquilantes del ADN producidos por el hombre fue el gas mostaza.

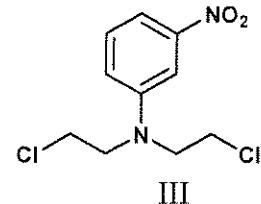
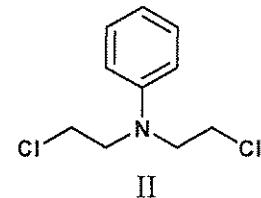
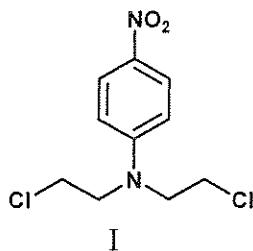


El gas mostaza experimenta primero una reacción intramolecular para formar el intermediario A, el cual alquila directamente el ADN para dar el producto de ácido nucleico que se muestra en la ecuación dada arriba. Dibuja una estructura para el intermediario de reacción A.

--

d. Las mostazas de nitrógeno reaccionan mediante una ruta análoga a la mostaza de azufre de la parte c. La reactividad del compuesto puede ser modificada dependiendo del tercer sustituyente en el átomo de nitrógeno. La reactividad de las mostazas de nitrógeno aumenta con un incremento en la nucleofilicidad del átomo de nitrógeno central. Para los siguientes grupos de mostazas de nitrógeno, selecciona la mostaza más reactiva y la menos reactiva.

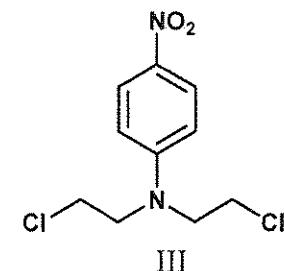
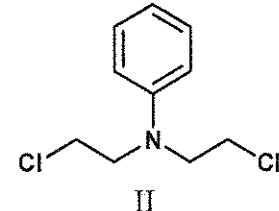
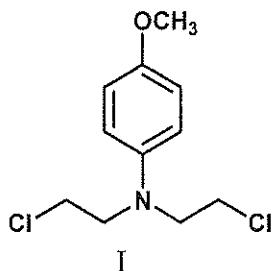
i.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

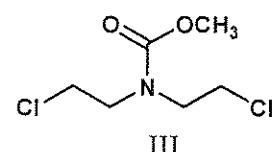
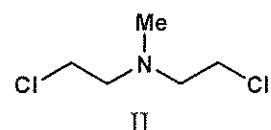
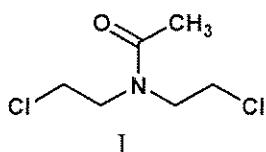
ii.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

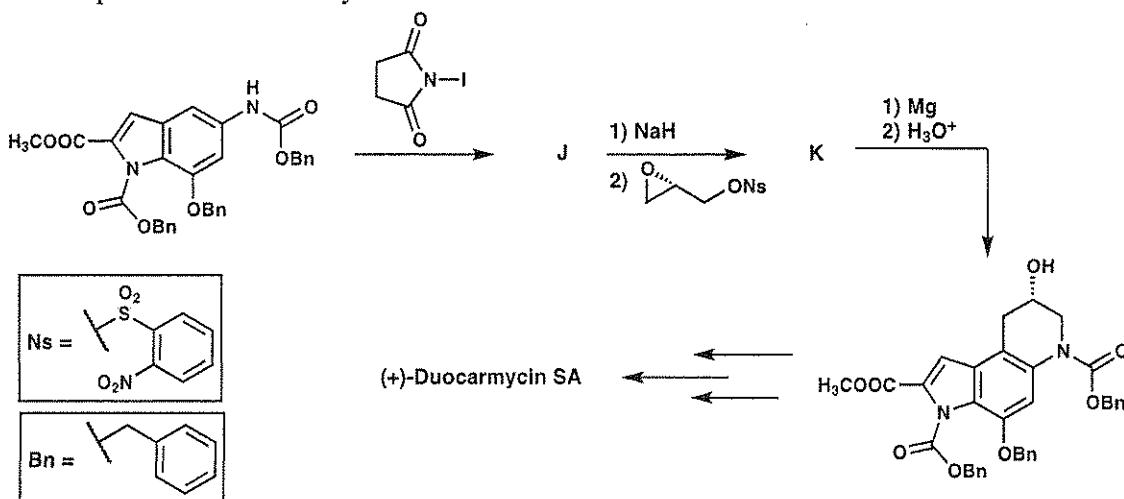
iii.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

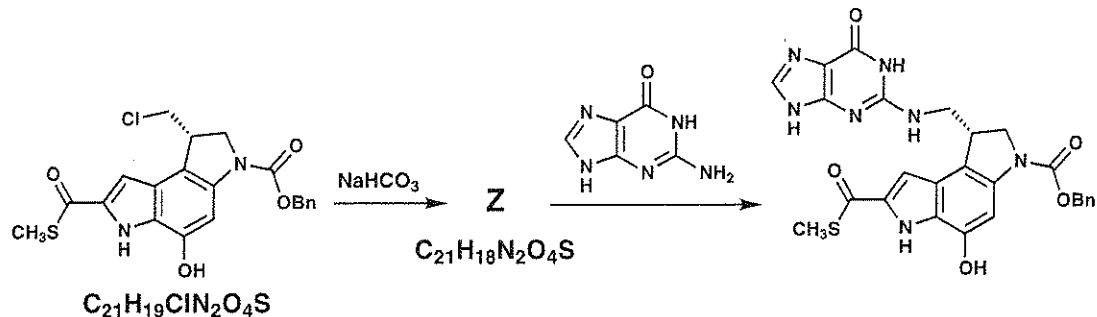
e. Algunos tipos de productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN y, por ello, tienen el potencial para servir como terapia anticancerígena gracias a su actividad antitumoral. Una de estas clases de compuestos son las duocarmicinas. Abajo se muestran las etapas de una síntesis asimétrica total del producto natural. Dibuja las estructuras de los compuestos aislables J y K.



J

K

f. Con el fin de estudiar la manera en la que funcionan las duocarmicinas, se sintetizaron otras moléculas pequeñas relacionadas. Un ejemplo es el tioéster que se muestra a continuación. Dibuja la estructura del intermediario Z.

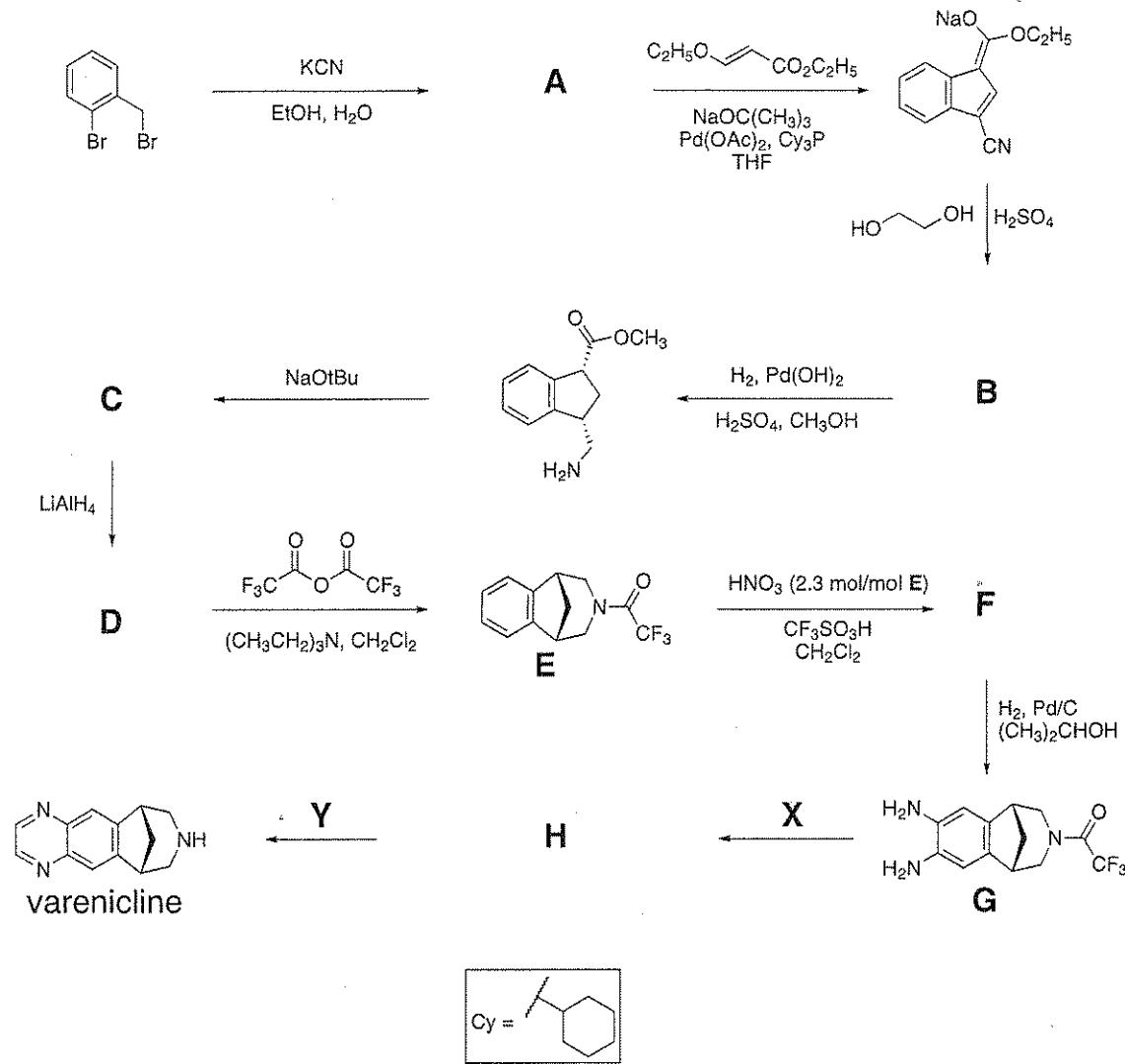


EJERCICIO 6

6,6 % del Total

a	b	c	d	Ejercicio 6	
2	4	6	8	20	6,6%

La vareniclina ha sido desarrollada como un tratamiento oral para la adicción al tabaco y puede ser sintetizada por la ruta presentada a continuación. Todos los compuestos indicados por la letra (A-H) no tienen carga, y son especies aislables.



Nombre:

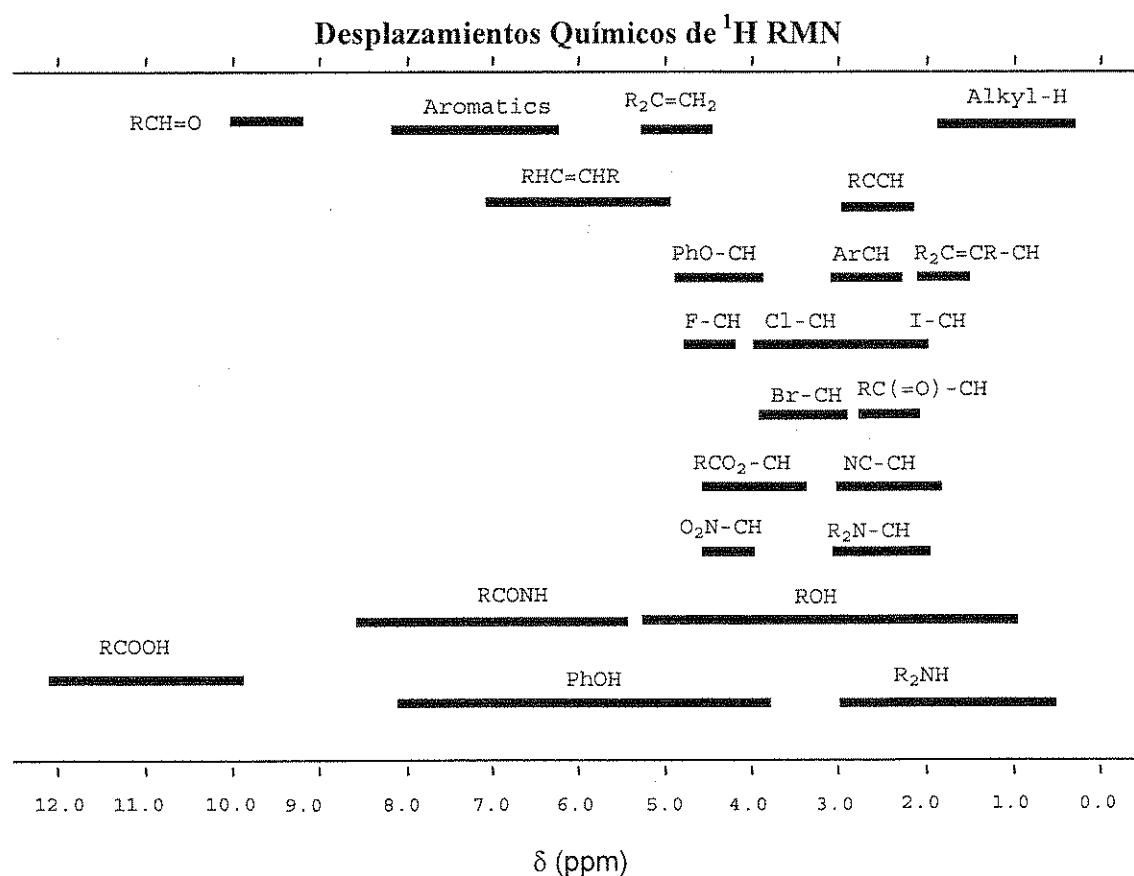
Código: ARG

a. Sugiere una estructura para el compuesto A.

A

b. Sugiere una estructura para el compuesto **B** consistente con los siguientes datos del ^1H RMN: δ 7,75 (singlete, 1H), 7,74 (doblete, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (doblete, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplete, 2H no equivalentes), 4,97 (triplete, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplete, 2H, $J = 7,8$ Hz)

B



Nombre:

Código: ARG

c. Sugiere una estructura para los compuestos **C**, **D** y **F**.

C	D
F	

d. Sugiere reactivos **X** y **Y** para convertir el compuesto **G** en *vareniclina* y muestra el intermediario aislable **H** en esta ruta sintética.

X	Y
H	

EJERCICIO 7

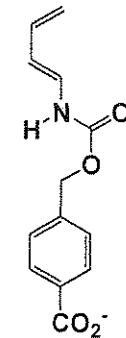
7,5 % del total

a	b	c	d	e	f	Ejercicio 7	
9	15	8	6	8	6	52	
							7,5%

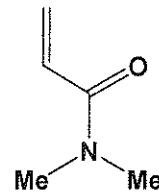
Una enzima artificial fue diseñada para unirse a las dos moléculas sustrato que se muestran debajo (dieno y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

- a. Hay ocho productos potenciales de la reacción de Diels-Alder entre estas moléculas, cuando la reacción procede en ausencia de enzima.

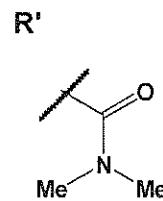
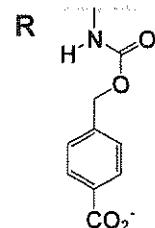
- i. Dibuja en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **regioisómeros** entre sí. Para mostrar la estereoquímica de los productos en los dibujos, utiliza cuñas ((—) y (···)). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucradas directamente en la reacción utiliza **R** y **R'** como se muestra debajo.



diene



dienophile



--	--

Nombre:

Código: ARG

ii. Dibuja en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **enantiómeros** entre sí. Utiliza cuñas ((—) y (····)) para mostrar la estereoquímica de cada producto en tus dibujos. Utiliza **R** y **R'** como en la parte (i).

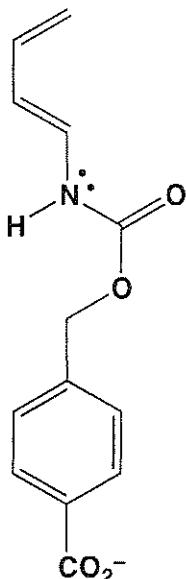
--	--

iii. Dibuja en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **diasterómeros** entre sí. Utiliza cuñas ((—) y (····)) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utiliza **R** y **R'** como en la parte (i).

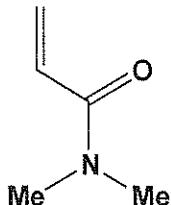
--	--

b. La velocidad y regioselectividad de una reacción de Diels-Alder depende del grado de complementariedad electrónica entre los dos reactivos. Las estructuras del dieno y del dienófilo de la parte a son dadas debajo.

i. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dieno que tiene la densidad electrónica incrementada y que por lo tanto puede actuar como el dador de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que dibujaste, todas las cargas formales en los átomos, siempre y cuando sean diferentes de cero.



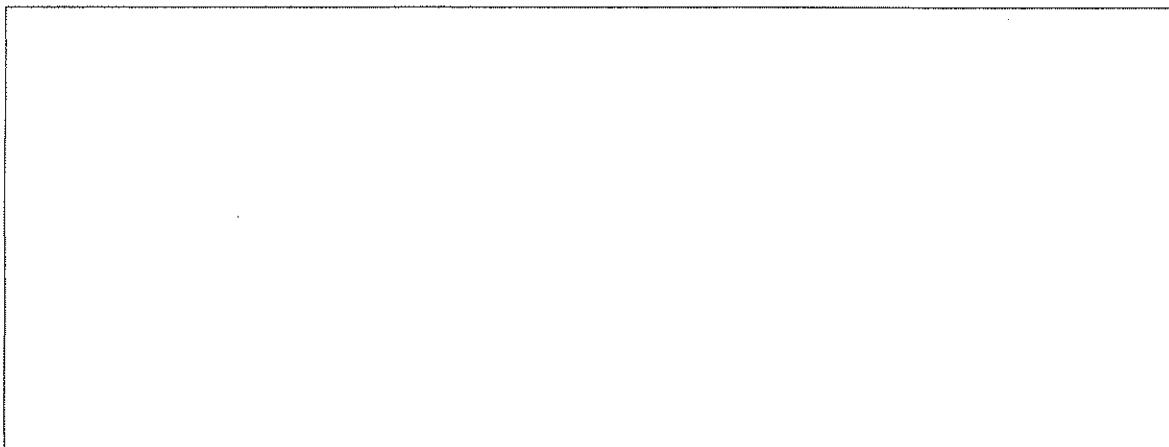
ii. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene la densidad electrónica disminuida y que por lo tanto puede actuar como el aceptor de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que dibujaste, todas las cargas formales en los átomos, siempre y cuando sean diferentes de cero.



Nombre:

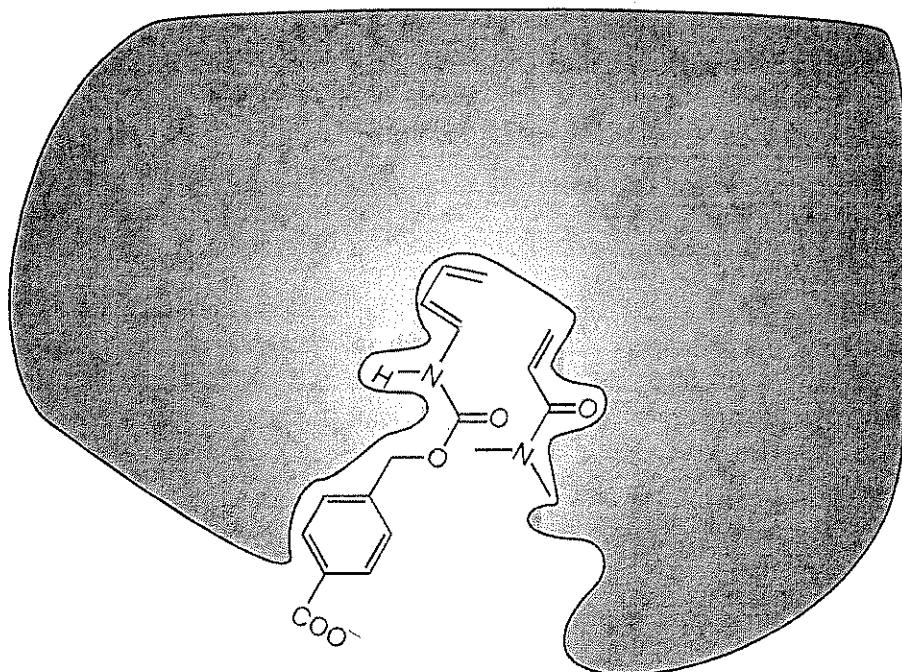
Código: ARG

iii. Basándote en las asignaciones de las partes (i) y (ii), predice la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo dibujando el producto mayoritario. No es necesario que muestres en el dibujo la estereoquímica del producto.



c. La figura de abajo muestra cómo se unen los reactivos de la reacción Diels-Alder al sitio activo de la enzima artificial antes de formar el estado de transición para dar el producto. El área gris representa un corte transversal a través de la enzima. Cuando las dos moléculas se unen al sitio activo, el dienófilo está **por debajo** del plano de corte, mientras que el dieno está **por encima** del plano del corte.

Dibuja en el recuadro de abajo la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima. Muestra en el dibujo la estereoquímica del producto usando **R** y **R'** tal como en la parte a.



A large, empty rectangular box with a black border, intended for the student to draw the product structure of the Diels-Alder reaction.

d. Considera las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación indica si la misma es Verdadera o Falsa (rodear con un círculo “Verdadero” o “Falso”).

i. Las enzimas se unen más fuertemente al estado de transición que a los reactivos o productos de la reacción.

Verdadero **Falso**

ii. Las enzimas alteran la constante de equilibrio de la reacción para favorecer el producto.

Verdadero **Falso**

iii. La catálisis enzimática siempre aumenta la entropía de activación de la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

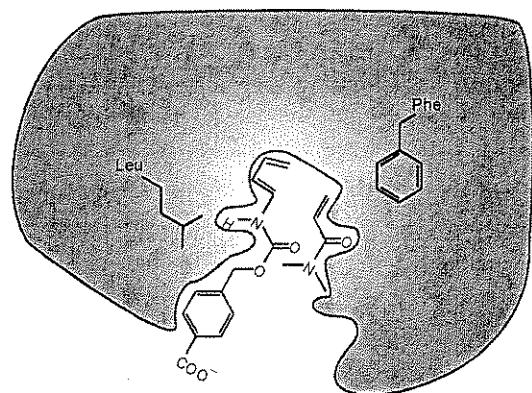
Verdadero **Falso**

e. Se prepararon versiones modificadas de las enzimas artificiales con diferentes actividades catalíticas (enzimas I, II, III y IV, que se muestran en la figura de abajo). En dicha figura, se muestran los dos residuos aminoacídicos que difieren en estas enzimas. Supone que los grupos funcionales de la enzima mostrados están localizados muy cerca de los fragmentos de unión de los reactivos cuando ellos forman el estado de transición en el sitio activo de la enzima.

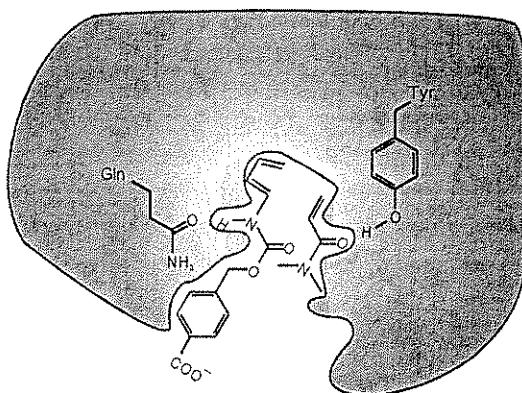
De estas cuatro enzimas, cuál de ella causaría el mayor aumento en la velocidad de reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?

Enzima #

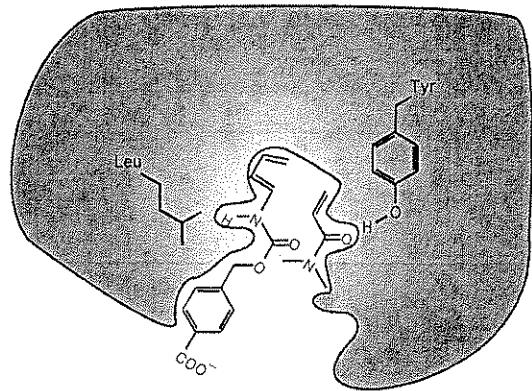
Enzyme I



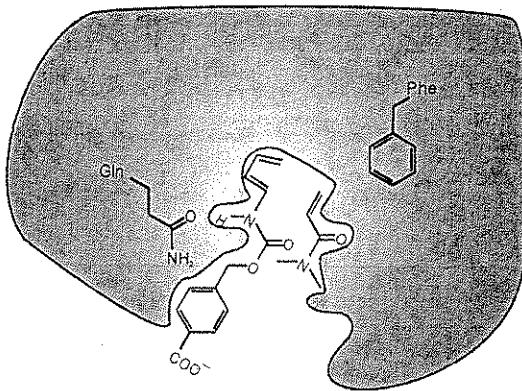
Enzyme II



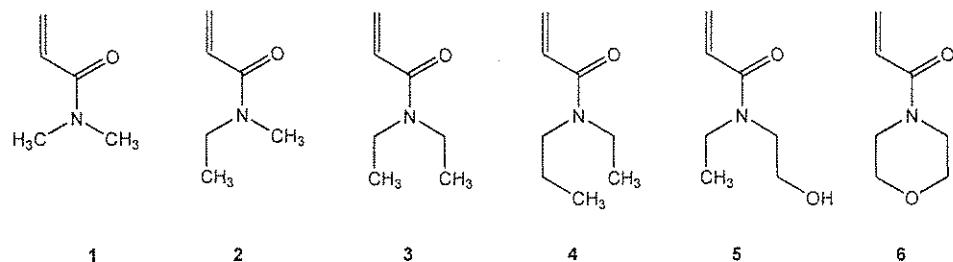
Enzyme III



Enzyme IV



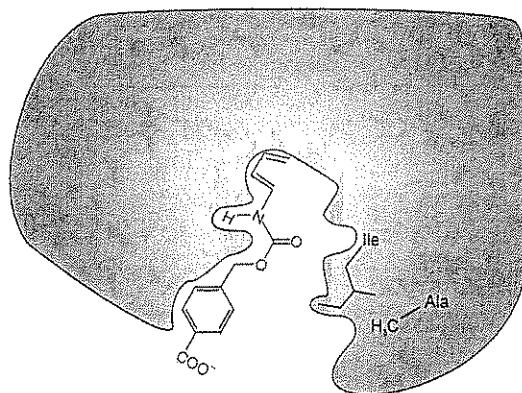
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales V y VI (ver abajo) fue probada usando los dienófilos 1 – 6 mostrados a continuación.



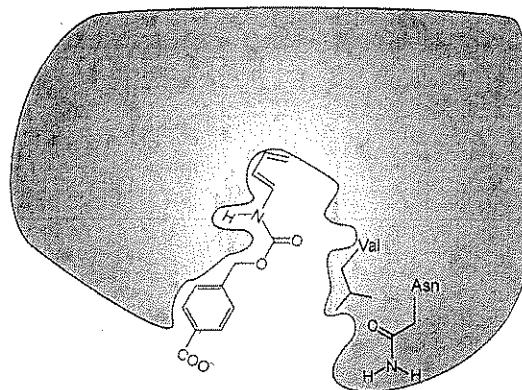
El dienófilo #1 reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver abajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, cuál de ellos reaccionaría más rápidamente en la reacción de Diels-Alder catalizada por la **enzima VI**?

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI

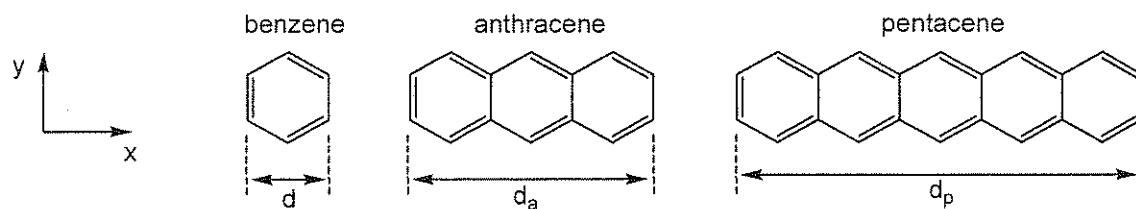


EJERCICIO 8

8,3% del Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Ejercicio 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y también componentes del medio interestelar. Este ejercicio trata sobre los llamados PAHs lineales, es decir, aquellos formados por un solo anillo bencénico de ancho, mientras que la longitud es variable. Ejemplos específicos son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se muestran más abajo. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen de la extensión de la nube de electrones π deslocalizada en la molécula.



- a. La distancia, d , en el anillo de benceno es 240 pm. Utiliza esta información para estimar las distancias a lo largo del eje horizontal (x) para antraceno y pentaceno, d_a y d_p , respectivamente.

Para antraceno, $d_a =$

Para pentaceno, $d_p =$

- b. Para simplificar el problema, asume que los electrones π del benceno pueden modelarse como confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones π conjugados de los PAHs pueden considerarse como partículas libres en una caja rectangular en 2 dimensiones, en el plano x - y .

Para electrones en una caja bidimensional en los ejes x e y , los estados de energía cuantizados para los electrones están dados por

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

En esta ecuación, n_x y n_y corresponden a los números cuánticos para los estados de energía, y pueden ser números enteros comprendidos entre 1 e ∞ , h es la constante de Planck, m_e es la masa del electron y L_x y L_y son las dimensiones de la caja en las direcciones x e y respectivamente.

Para este problema, considera a los electrones π de los PAHs como partículas en una caja bidimensional. En este caso, los números cuánticos n_x y n_y son **independientes**.

- i. Para este problema, asume que tanto el largo (x) como el ancho (y) en la unidad de benceno valen ambos d . Deduce una fórmula general para las energías cuantizadas en PAHs lineales, en función de los números cuánticos n_x y n_y , la longitud d , el número de anillos fusionados w , y las constantes fundamentales h y m_e .

- ii. El diagrama de niveles de energía presentado a continuación para el pentaceno muestra cualitativamente las energías y los números cuánticos n_x y n_y , para todos los niveles ocupados por electrones π y para el nivel de energía más bajo desocupado, con los electrones de espines opuestos representados como flechas hacia arriba y hacia abajo. Los niveles se encuentran rotulados con los números cuánticos $(n_x; n_y)$.

Pentaceno:

_____	(3; 2)
↑↓	(9; 1)
↑↓	(2; 2)
↑↓	(1; 2)
↑↓	(8; 1)
↑↓	(7; 1)
↑↓	(6; 1)
↑↓	(5; 1)
↑↓	(4; 1)
↑↓	(3; 1)
↑↓	(2; 1)
↑↓	(1; 1)

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se presenta a continuación. Ten en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Llena el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar a los electrones π en el antraceno. Además, deberás completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos (n_x ; n_y). Entonces, completa esos espacios en blanco con los valores pertinentes de n_x y n_y para todos los niveles de energía ocupados y para el nivel de energía más bajo desocupado.

Antraceno:

_____ _____

- iii. Utiliza este modelo para crear un diagrama de niveles de energía para el benceno y completa los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluye los niveles de energía ocupados y el nivel de energía más bajo desocupado. Identifica cada nivel de energía en tu diagrama con los correspondientes (n_x , n_y). No asumas que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí da los mismos niveles de energía que otros modelos.

Nombre:

Código: ARG

iv. Generalmente, la reactividad de los PAHs está relacionada en forma inversa con la diferencia de energía ΔE entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones π y el nivel de energía más bajo desocupado. Calcula la diferencia de energía ΔE (en Joules) entre el nivel de energía más alto ocupado y el nivel de energía más bajo desocupado para benceno, antraceno y pentaceno. Utiliza tus resultados de los ítems ii) y iii) para antraceno y benceno, respectivamente. En caso que no hayas podido resolver esos ítems, utiliza (2; 2) para el nivel de energía más alto ocupado y (3; 2) para el nivel de energía más bajo desocupado, para ambas moléculas (pueden tratarse de valores no reales).

ΔE para benceno:

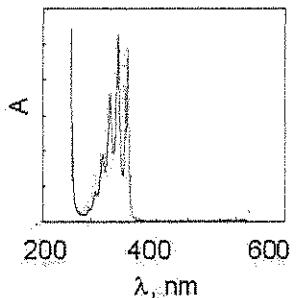
ΔE para antraceno:

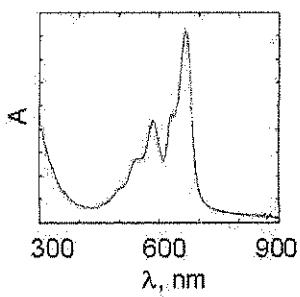
ΔE para pentaceno:

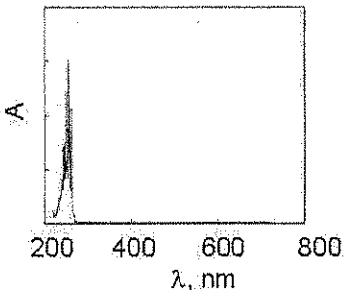
Ordena al benceno (**B**), antraceno (**A**) y pentaceno (**P**) en orden de reactividad creciente, colocando las letras correspondientes de izquierda a derecha, en el siguiente cuadro.

Menos reactivo -----> Más reactivo

- v. Los espectros de absorción electrónicos (absorbancia vs. longitud de onda) para benceno (**B**), antraceno (**A**) y pentaceno (**P**) se muestran a continuación. Realizando un análisis cualitativo del modelo de la partícula en una caja, indica a qué molécula corresponde cada espectro, escribiendo la letra apropiada en el recuadro a su derecha.

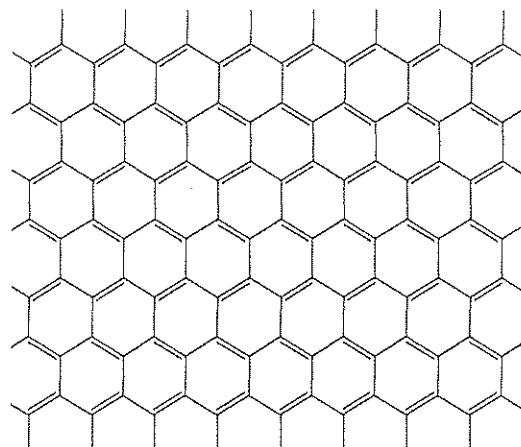






- c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con esencialmente un largo infinito en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov fueron galardonados en 2010 con el Premio Nobel en Física, por sus innovadores experimentos con grafeno.

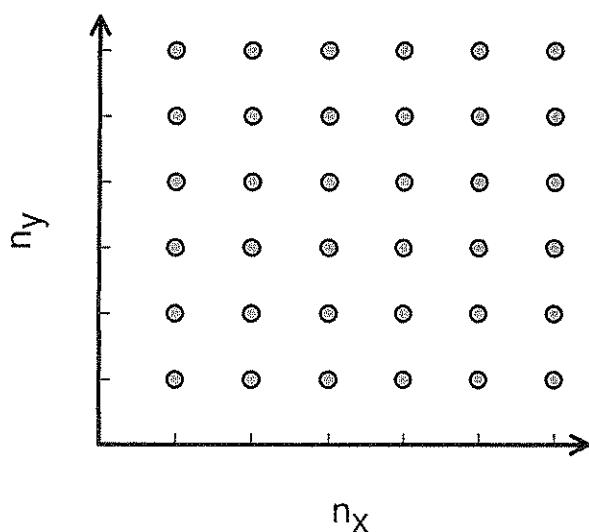
Considera una lámina de grafeno con dimensiones planas de $L_x = 25 \text{ nm}$ y $L_y = 25 \text{ nm}$. Una sección de esa lámina es presentada a continuación.



- i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Calcula el número de electrones π en una lámina de grafeno de $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$. Para este problema puedes ignorar los electrones del borde (es decir, aquellos por fuera de los hexágonos completos en la figura).

- ii. Los electrones π en el grafeno pueden ser considerados como electrones libres en una caja bidimensional.

En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel de energía más alto ocupado. En cambio, hay muchos estados ocupados de aproximadamente la misma energía, y por encima de ellos los restantes están vacíos. Esos estados más altos ocupados determinan el llamado nivel de Fermi. El nivel de Fermi en el grafeno consiste en combinaciones múltiples de los números cuánticos n_x y n_y . Determina la energía del nivel de Fermi, relativa al nivel más bajo ocupado, para una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 nm. El nivel más bajo ocupado tiene una energía distinta de cero; de todas formas, es despreciable, y puede asumirse igual a cero. Para resolver este problema, puede ser útil representar a los estados cuánticos (n_x, n_y) como puntos en una grilla bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo los niveles de energía son llenados con pares de electrones. Para el número de electrones utiliza tu resultado del ítem (i). Si no cuentas con ese resultado, puedes emplear un valor de 1000 (el cual puede tratarse de un valor no real).



Nombre:

Código: ARG

iii. La conductividad de materiales tipo grafeno se relaciona en forma inversa con la diferencia de energía entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utiliza tus análisis y conocimientos de los electrones π en PAHs y grafeno para predecir si la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 nm, a una dada temperatura, es menor, igual o mayor que la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de 1 m x 1 m (la más grande obtenida hasta la fecha). Marca con un círculo la respuesta correcta:

menor

igual

mayor