



Theoretical Problems

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

Nombre:

Código: CRI

Instrucciones

- Escribir el nombre y código en todas las páginas.
- Este examen cuenta con **8** problemas y una Tabla periódica para un total 49 páginas.
- Usted cuenta con 5 horas para resolver los problemas del examen. Debe **Empezar** solo cuando te den la orden de **START**.
- Utilice solo el bolígrafo y la calculadora que se le ha dado.
- Escriba los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que este fuera de los recuadros no será puntuado. Utilice la parte de detrás de las hojas como papel de borrador.
- Escriba los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Se darán todos los puntos solo si está escrito el procedimiento para obtener el resultado final.
- Cuando termine el examen, introduzca todas las hojas del examen en el sobre. No selle el sobre.
- Debe **parar de trabajar** cuando te den la orden de **STOP**.
- No se retire del sitio hasta que te autoricen los supervisores.
- Si tiene alguna duda del examen, puede pedir la versión oficial en inglés.

Nombre:

Código: CRI

Constantes Físicas, Fórmulas y Ecuaciones

Constante 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 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's, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masa del electrón, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

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 nanómetro (nm) = 10^{-9} m

1 picómetro (pm) = 10^{-12} m

Función para 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, $4\pi r^2$

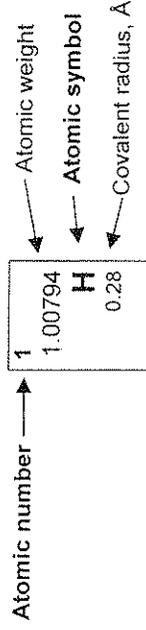
Ley de difracción de Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Nombre:

Código:

Tabla Periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																							
1 1.00794 H 0.28	2 4 9.01218 Be	3 6.941 Li	4 12 22.9898 Na 24.3050 Mg	5 19 39.0983 K 40.078 Ca	6 20 39.0983 K 40.078 Ca	7 21 44.9559 Sc	8 22 47.867 Ti 1.46	9 23 50.9415 V 1.33	10 24 51.9961 Cr 1.25	11 25 54.9381 Mn 1.37	12 26 55.845 Fe 1.24	13 27 58.9332 Co 1.25	14 28 58.6934 Ni 1.24	15 29 63.546 Cu 1.28	16 30 65.39 Zn 1.33	17 31 69.723 Ga 1.35	18 32 72.61 Ge 1.22	19 33 74.9216 As 1.20	20 34 78.96 Se 1.18	21 35 79.904 Br 1.14	22 36 83.80 Kr 1.90	23 37 85.4678 Rb 1.60	24 38 87.62 Sr	25 39 88.9059 Y	26 40 91.224 Zr 1.60	27 41 92.9064 Nb 1.43	28 42 95.94 Mo 1.37	29 43 (97.905) Tc	30 44 101.07 Ru 1.34	31 45 102.906 Rh 1.34	32 46 106.42 Pd 1.37	33 47 107.868 Ag 1.44	34 48 112.41 Cd 1.49	35 49 114.818 In 1.67	36 50 118.710 Sn 1.40	37 51 121.760 Sb 1.45	38 52 127.60 Te 1.37	39 53 126.904 I 1.33	40 54 131.29 Xe 2.10	41 55 132.905 Cs 1.59	42 56 137.327 Ba	43 57-71 La-Lu	44 58 140.908 Ce	45 59 140.908 Pr	46 60 144.24 Nd	47 61 150.36 Sm	48 62 151.965 Eu	49 63 157.25 Gd	50 64 158.925 Tb	51 65 162.50 Dy	52 66 164.930 Ho	53 67 167.26 Er	54 68 168.934 Tm	55 69 173.04 Yb	56 70 173.04 Lu	57 71 174.04 Uuo



57 138.906 La	58 140.115 Ce	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 150.36 Sm	62 151.965 Eu	63 157.25 Gd	64 158.925 Tb	65 162.50 Dy	66 164.930 Ho	67 167.26 Er	68 168.934 Tm	69 173.04 Yb	70 173.04 Lu	71 174.04 Uuo
89 (227.03) Ac	90 232.038 Th	91 231.036 Pa	92 238.029 U	93 (244.06) Np	94 (243.06) Pu	95 (247.07) Am	96 (247.07) Cm	97 (251.08) Bk	98 (252.08) Cf	99 (257.10) Es	100 (258.10) Fm	101 (259.1) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

Nombre:

Código: CRI

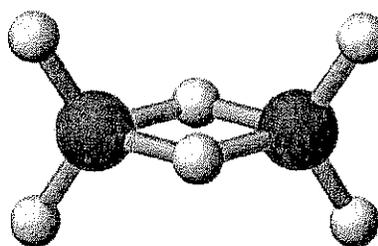
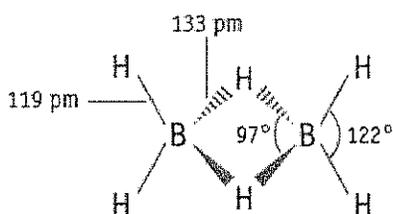
PROBLEMA 1

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 deduzca 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 = _____

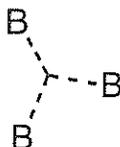
Nombre:

Código: CRI

ii. William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus estudios sobre las estructuras de hidruros de boro resolviendo 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 en grupos BH₂ en la molécula

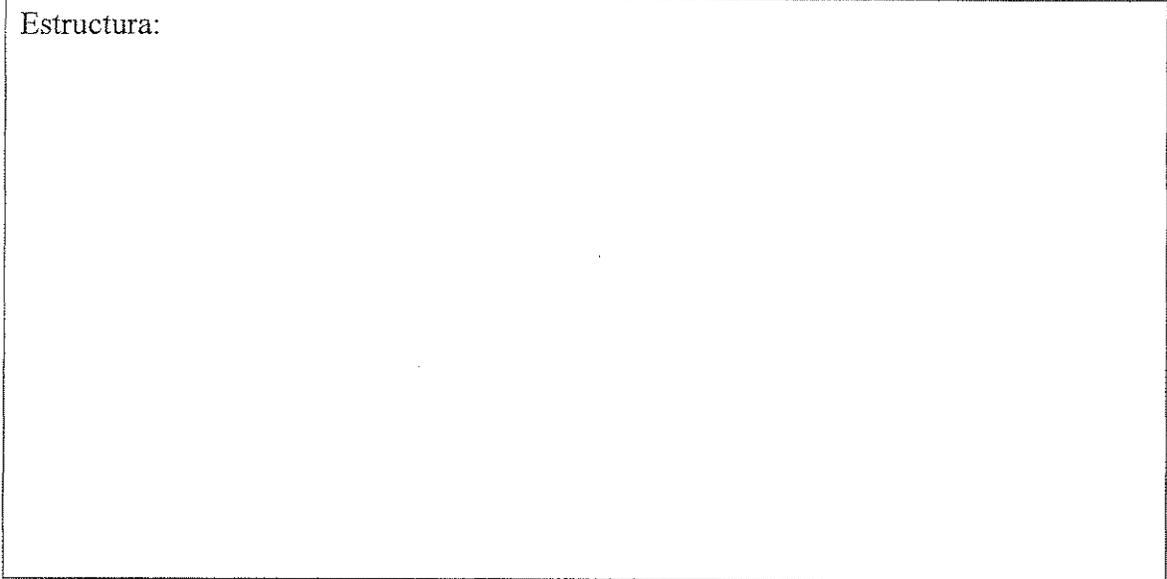
Si el número *styx* en el B₂H₆ es 2002. Escriba una estructura para el tetraborano, B₄H₁₀, con un número *styx* de 4012.

Nombre:

Código: CRI

iii. Un compuesto de boro está formado por boro, carbono, cloro, y oxígeno (B_4CCl_6O). Mediciones espectrales 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 fórmula molecular del compuesto es B_4CCl_6O , sugiera una estructura para dicha molécula.

Estructura:



Nombre:

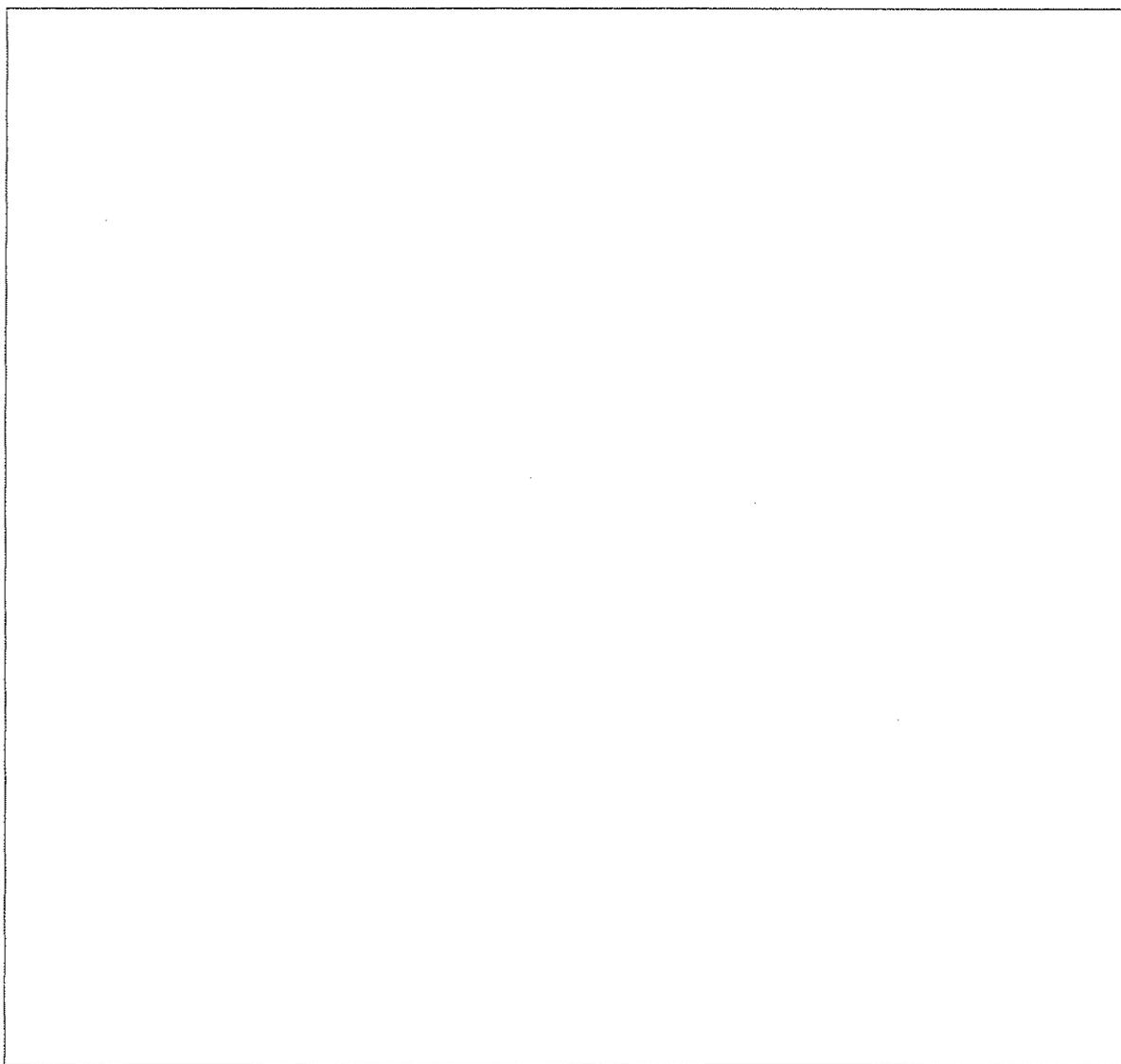
Código: CRI .

b. Termoquímica de los Compuestos de Boro

Estime 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	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

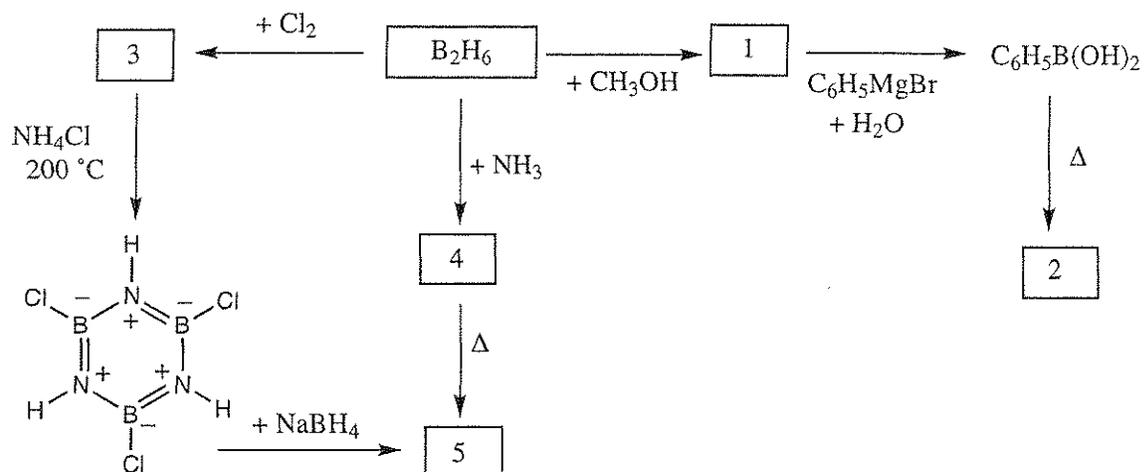


Nombre:

Código: CRI

c. **Química del Diborano**

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



NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto **5** es $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- En todas las reacciones se usa un exceso de reactivo.
- La disminución del punto de congelación de 0.312 g del compuesto **2** en 25.0 g de benceno es $0.205\text{ }^\circ\text{C}$. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$

Nombre:

Código: CRI

Número	Estructura de Lewis Compuesto
1	
2	
3	
4	
5	

Nombre:

Código: CRI

PROBLEMA 2

7.8% del total

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

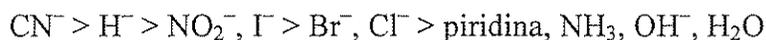
Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans*

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

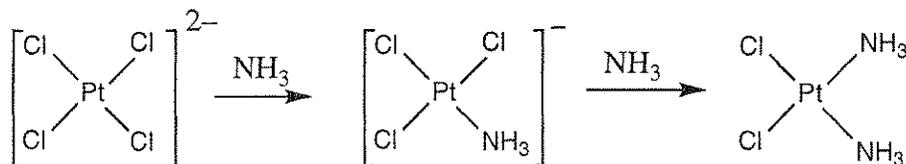
Por ejemplo, se conoce que en las reacciones de sustitución de estos complejos se mantiene la estereoquímica.



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 el *efecto trans*. Cuando T es una de las moléculas o iones de la lista siguiente, la rapidez de sustitución en la posición disminuye de izquierda a derecha:



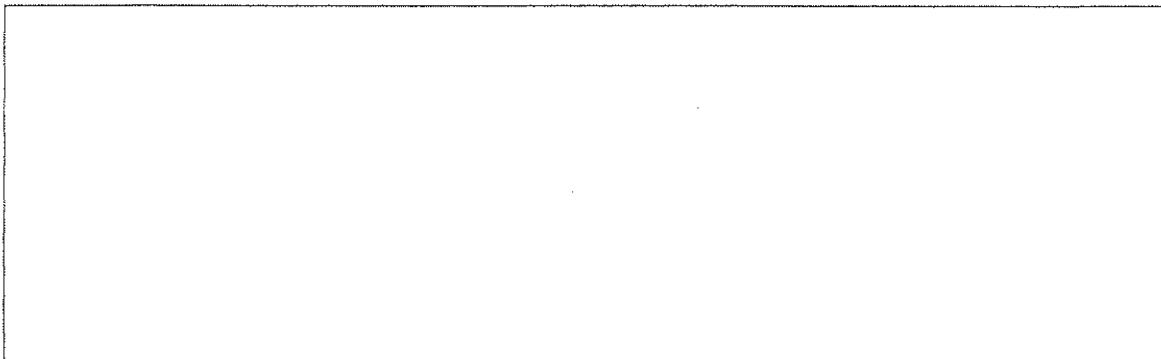
Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ depende del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, involucra la reacción de K₂PtCl₄ con amoníaco.



Nombre:

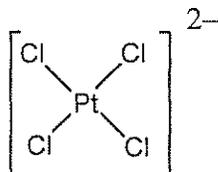
Código: CRI

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

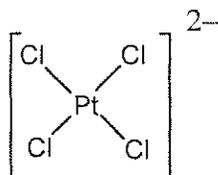


ii. Escriba todas las reacciones incluyendo, si los hay, el(los) intermediario(s), que muestren la preparación en disolución acuosa para cada uno de los estereoisómeros del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ usando, como reactivos, PtCl_4^{2-} , NH_3 , y NO_2^- . Las reacciones son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

Para el isómero *cis*:



Para el isómero *trans*:

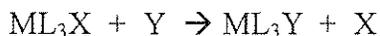


Nombre:

Código: CRI

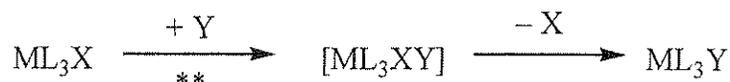
b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución de los complejos cuadrado plano.

La sustitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos



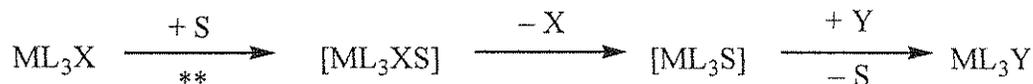
puede ocurrir en cualquiera o ambas de estas maneras:

- *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 .



** = paso determinante, constante de velocidad = k_Y

- *Sustitución asistida por el disolvente:* una molécula del disolvente 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 .



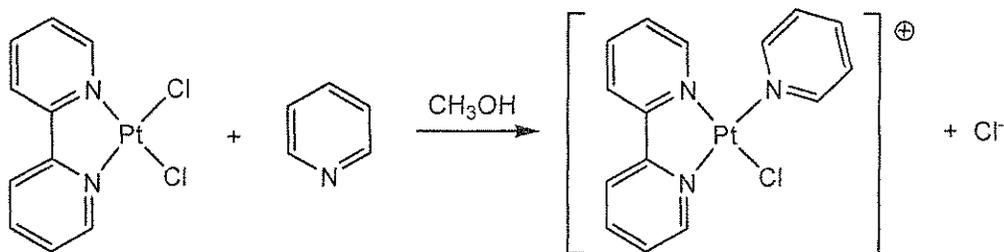
** = paso determinante, constante de velocidad = k_S

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 $\text{Velocidad} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Los valores de k_S y k_Y dependen de los reactivos y del disolvente 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)



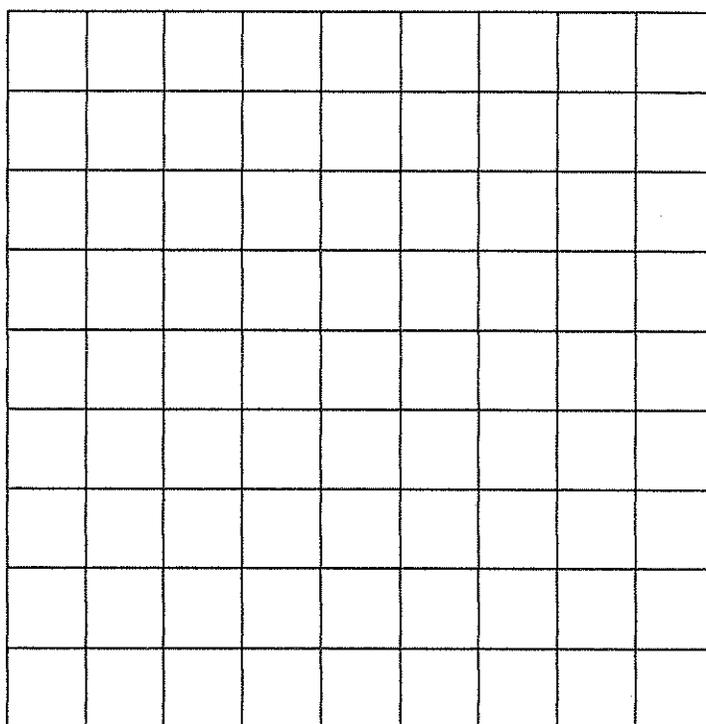
Los datos para la reacción a 25 °C en metanol cuando $[piridina] \gg$ a la concentración del complejo de platino se muestran en la siguiente tabla:

Nombre:

Código: CRI

Concentración de piridina (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Calcule los valores de k_s y k_Y . De las unidades apropiadas para cada constante. Puede usar esta cuadrícula si lo desea.



Nombre:

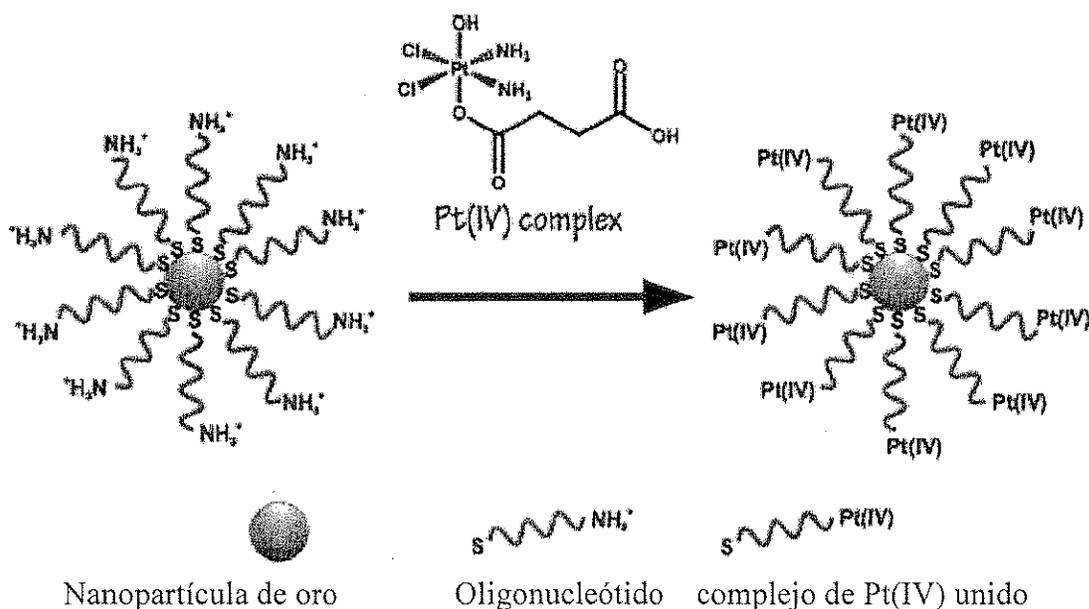
Código: CRI 1

ii. Cuando [piridina] = 0.10 mol/L, ¿Cuál de estas frases es verdadera? (Marque con una X la frase verdadera en el cuadro correspondiente:)

<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto piridina se forma por el camino de sustitución asistida por el disolvente (k_s)
<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto piridina se forma por el camino de sustitución directa (k_Y)
<input type="checkbox"/>	Las cantidades de producto obtenido son similares por ambos caminos.
<input type="checkbox"/>	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 platino (IV) a oligonucleotidos unidos a nanopartículas de oro



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm. A cada nanopartícula están unidos 90 grupos oligonucleótido, de los que un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Suponga 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 1.0×10^{-6} M en Pt. **Calcule la masa de oro y de platino usados en este experimento.** (densidad del oro = 19.3 g/cm^3)

Nombre:

Código: CRI .

Masa de platino

Masa de oro

Nombre:

Código: CRI

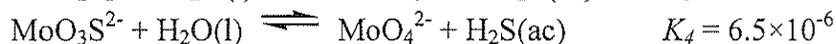
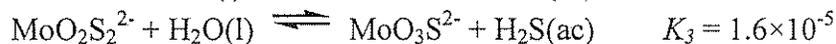
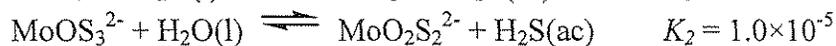
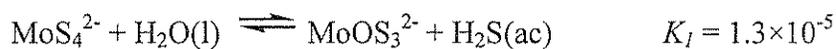
PROBLEMA 3

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 del sulfato produce H_2S . De la transformación de molibdato a tiomolibdato se genera una rápida pérdida de Mo que se encuentra disuelto en el agua de mar y 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 iones tiomolibdato en disoluciones acuosas diluidas.



a. Si en el equilibrio una disolución contiene $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$ y $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{ac})$, ¿Cuál es la concentración de MoS_4^{2-} ?

Nombre:

Código: CRI

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

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

b. Una disolución que no está en equilibrio contiene una mezcla de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} y $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ y otras especies que no contienen Mo. La concentración total de todas las especies que contienen Mo es $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. En una celda de absorción de 10.0 cm, la absorbancia de una disolución a 468 nm es 0.365 y a 395 nm es 0.213. Calcule las concentraciones de los aniones de las tres especies que contienen Mo en esta mezcla.

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

MoOS_3^{2-} : _____

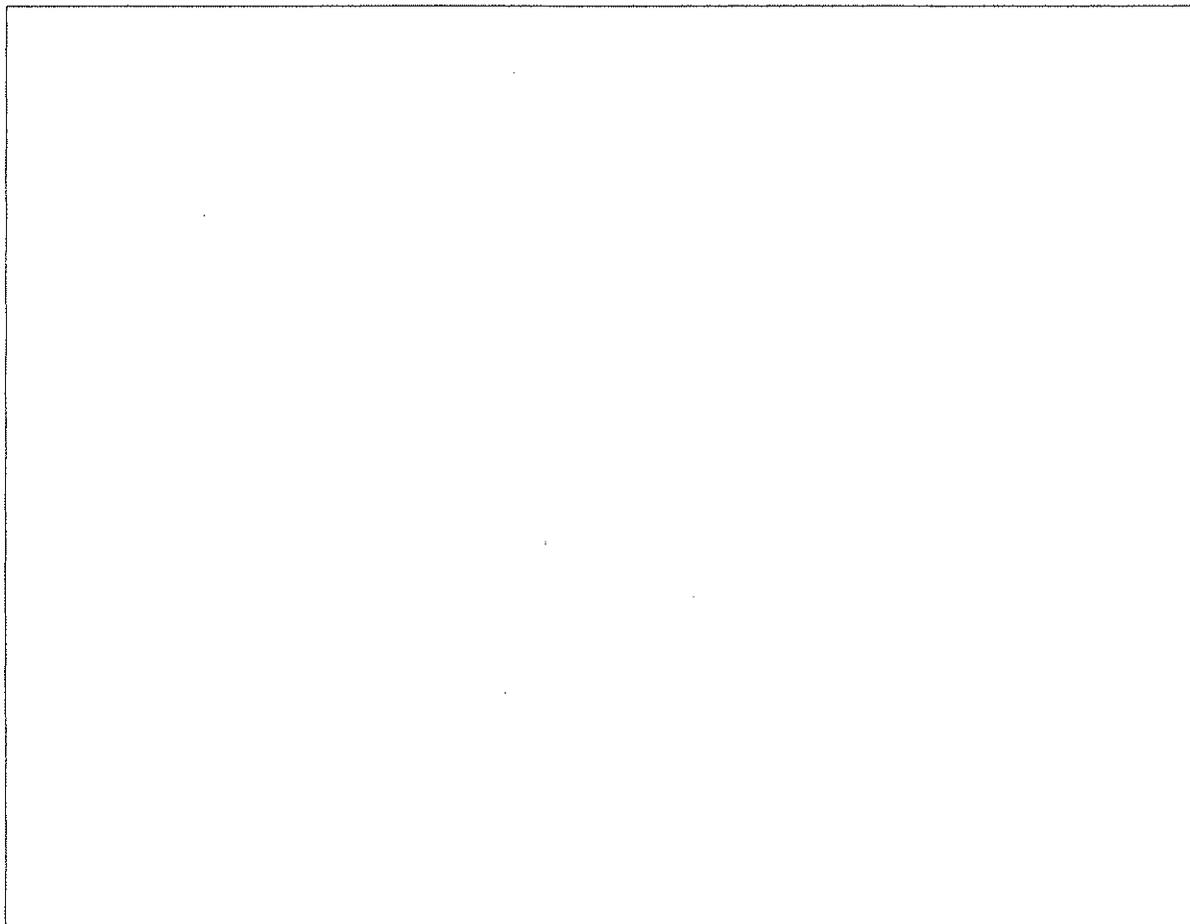
MoS_4^{2-} : _____

Nombre:

Código: CRI

c. Una disolución que contiene inicialmente 2.0×10^{-7} M de MoS_4^{2-} se hidroliza en un sistema cerrado. El H_2S producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcule las concentraciones finales en el equilibrio de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$, y de todos los cinco iones que contienen (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-}). Ignore 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. Escriba las seis ecuaciones matemáticas independientes que determinan el sistema.



Nombre:

Código: CRI .

ii. Calcule las seis concentraciones de los iones realizando aproximaciones razonables, de 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-} _____

Nombre:

Código: CRI

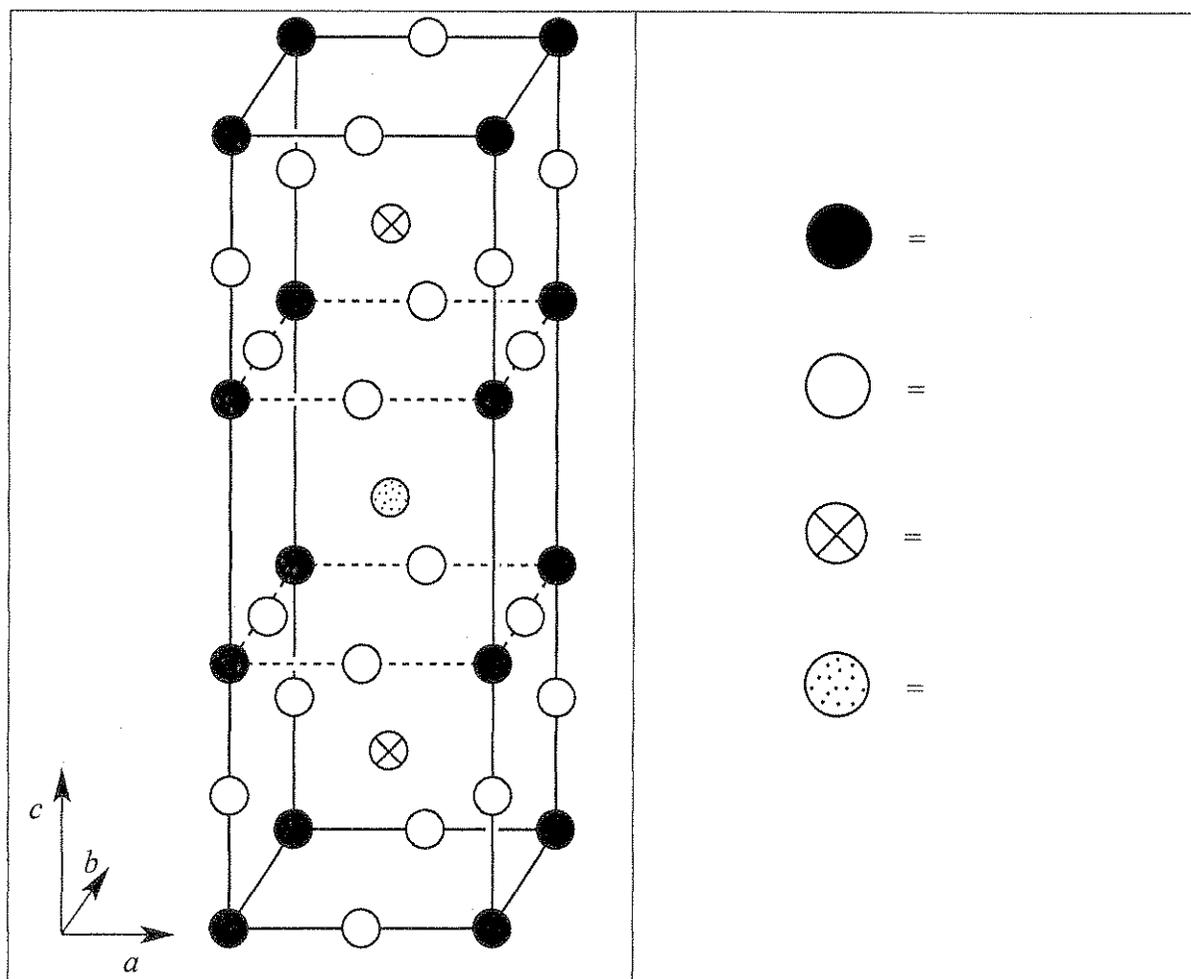
PROBLEMA 4

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 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. Identifique cuales esferas corresponden a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: CRI

La estructura realmente es ortorómbica ($a \neq b \neq c$), pero es 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 $K\alpha$ ($\lambda = 154.2$ pm). El pico de difracción de menor ángulo fue observado a $2\theta = 7.450^\circ$. Asumiendo que $a = b = (c/3)$, calculo los valores de a y c .

$a =$

$c =$

c. Calcule la densidad de la muestra de YBCO (con $\delta = 0.25$) en g cm^{-3} . Si usted no tiene los valores de a y c de la parte (b), use $a = 500$. pm, $c = 1500$. pm.

Density =

Nombre:

Código: CRI

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1,0 M, se observa la generación de burbujas (identificadas como O_2 por cromatografía de gases). Después de ebullición por 10 min para expulsar los gases disueltos, la disolución se hace reaccionar con un exceso de una disolución de KI, volviéndose amarillo-café. Esta disolución se puede titular con una disolución de tiosulfato con almidón para determinar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una disolución que es KI y HCl (1.0 M en ambos) bajo Ar, la disolución se vuelve amarillo-café pero no se observa la liberación de gas.

- i. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso con liberación de O_2 .

- ii. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando la solución de (i) en disolución ácida y después de que el oxígeno disuelto es expulsado, reacciona con un exceso de KI.

Nombre:

Código: CRI

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

iv. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ se disuelve en HCl acuosa con KI en una atmósfera de Ar.

Nombre:

Código: CRI _

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, produciendo O_2 . Después de hervir la muestra para expulsar los gases, se enfrió y se adicionó 10 ml de la solución 0,7 M de KI bajo Ar, la titulación con tiosulfato utilizando almidón como indicador requiere $1,542 \times 10^{-4}$ moles de tiosulfato. A la segunda muestra de YBCO se le añadió directamente 7 ml de una solución que era 1,0 M en KI y 0,7 M en HCl bajo Ar; la valoración de esta solución requiere $1,696 \times 10^{-4}$ moles de tiosulfato para alcanzar el punto final.

i. Calcule el número de moles de Cu en cada una de las muestras de YBCO.

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

$\delta =$

Nombre:

Código: CRI 1

PROBLEMA 5

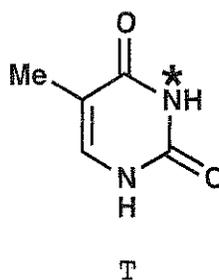
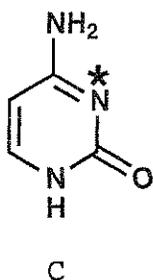
7.0 % del Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Esta pregunta 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. Considere 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. **Seleccione** (encierre en un círculo) la base, C o T, que tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



(i)	C	T
-----	---	---

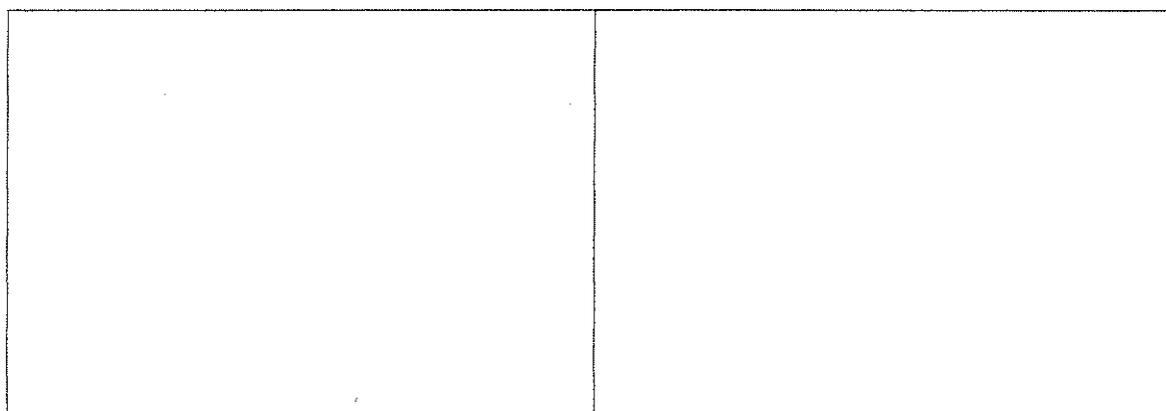
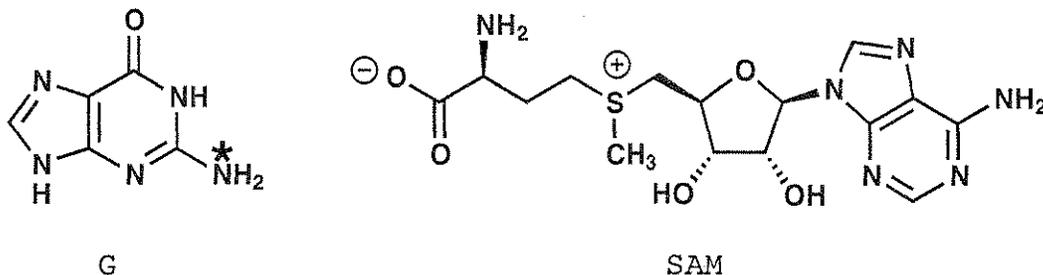
ii. Para justificar su respuesta, **escriba** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula que seleccionó. Indique la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que ha escrito (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)

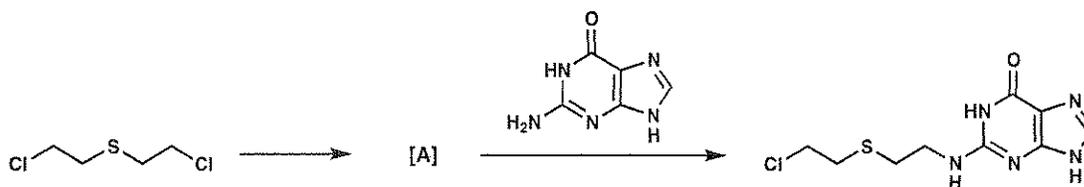
Nombre:

Código: CRI

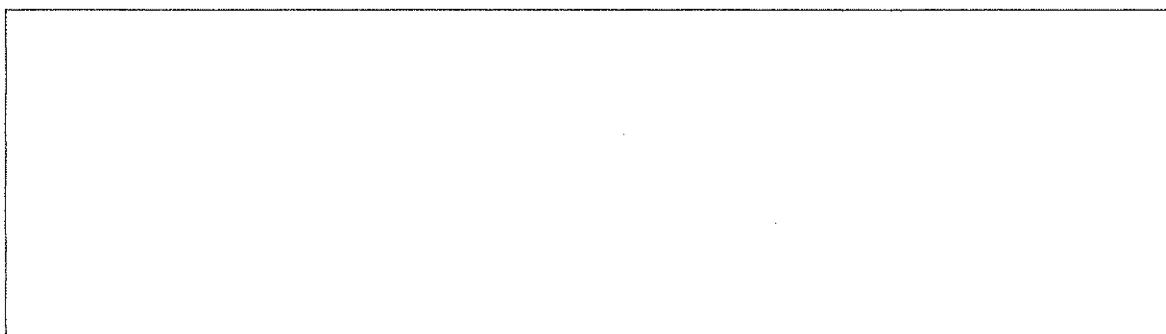
b. Una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (*), por la S-adenosil metionina (SAM). **Escriba** las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



c. Uno de los primeros agentes alquilantes de 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. **Escriba** una estructura para el intermediario A.

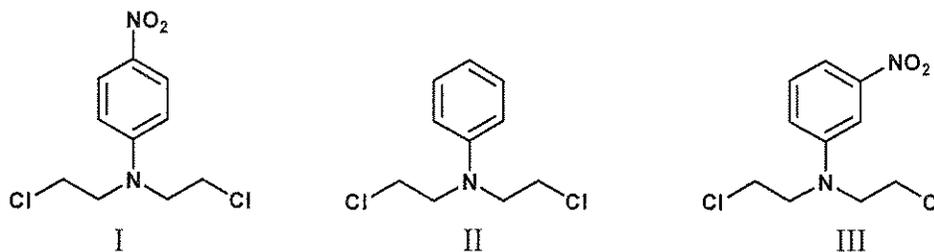


Nombre:

Código: CRI

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 nucleofiliidad del átomo de nitrógeno central. Para los siguientes grupos de mostazas de nitrógeno, **seleccione** estructura del mostaza más reactiva y la menos reactiva.

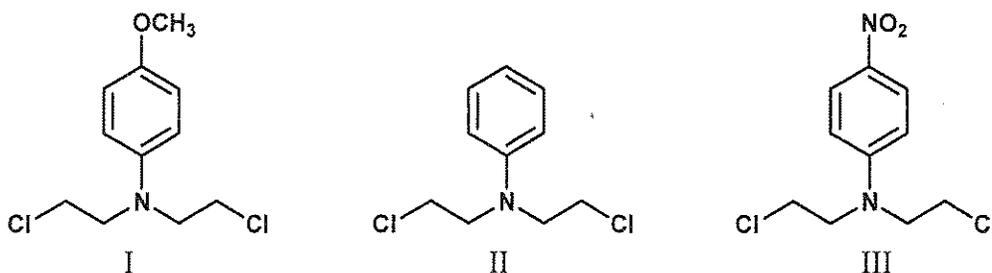
i.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

ii.



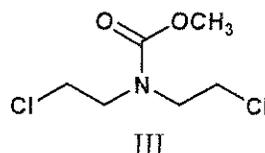
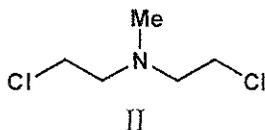
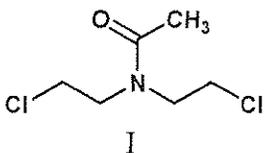
MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

Nombre:

Código: CRI

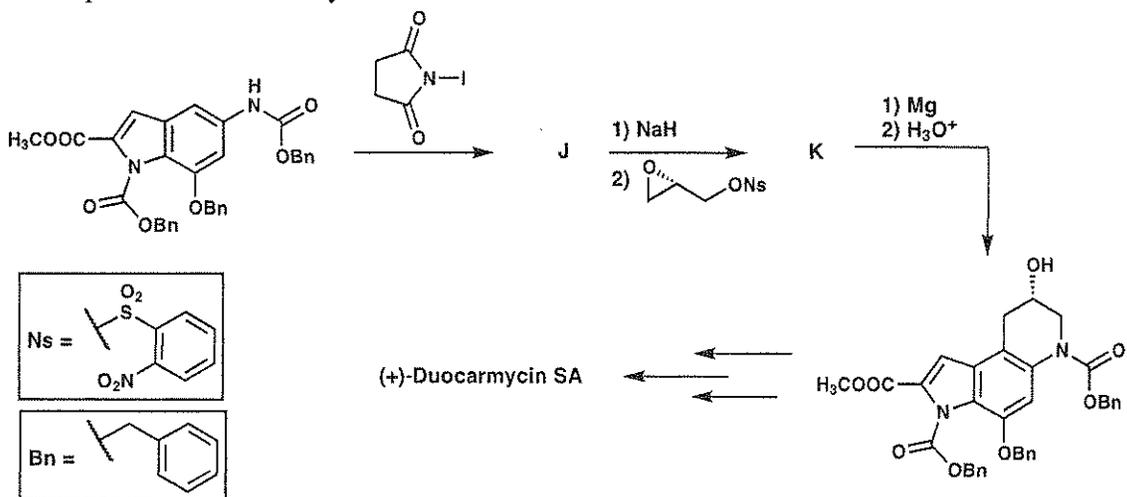
iii.



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. **Escriba** las estructuras de los compuestos aislables **J** y **K**.

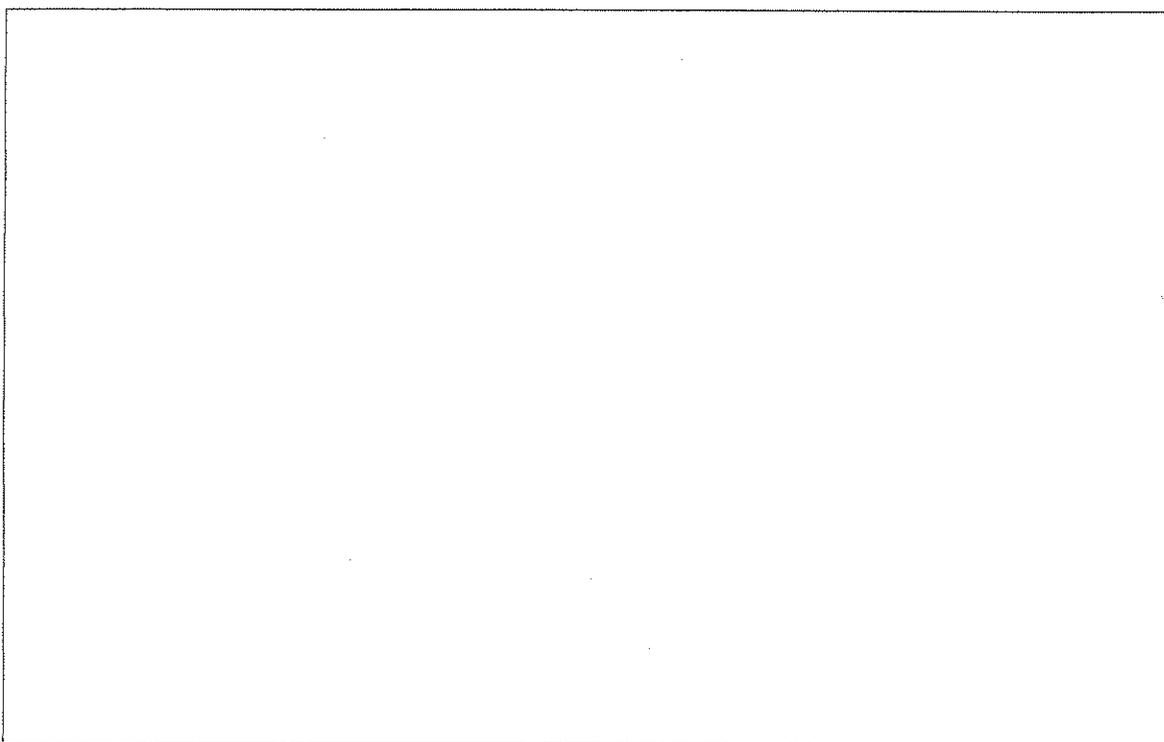
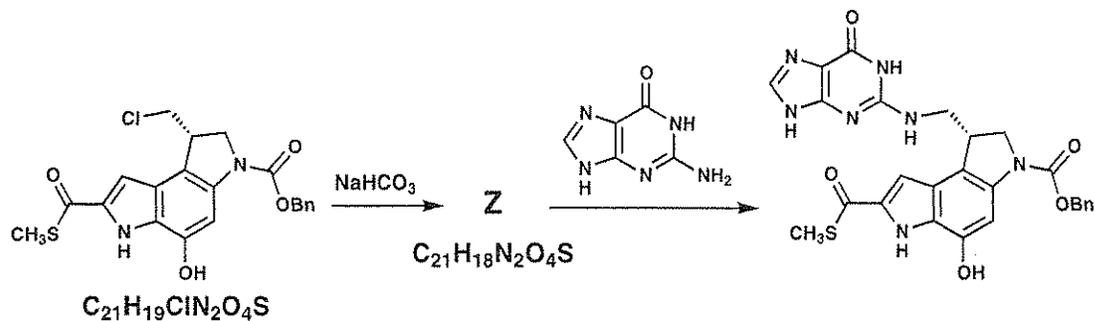


J	K
----------	----------

Nombre:

Código: CRI

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. **Escriba** la estructura del intermediario **Z**.



Nombre:

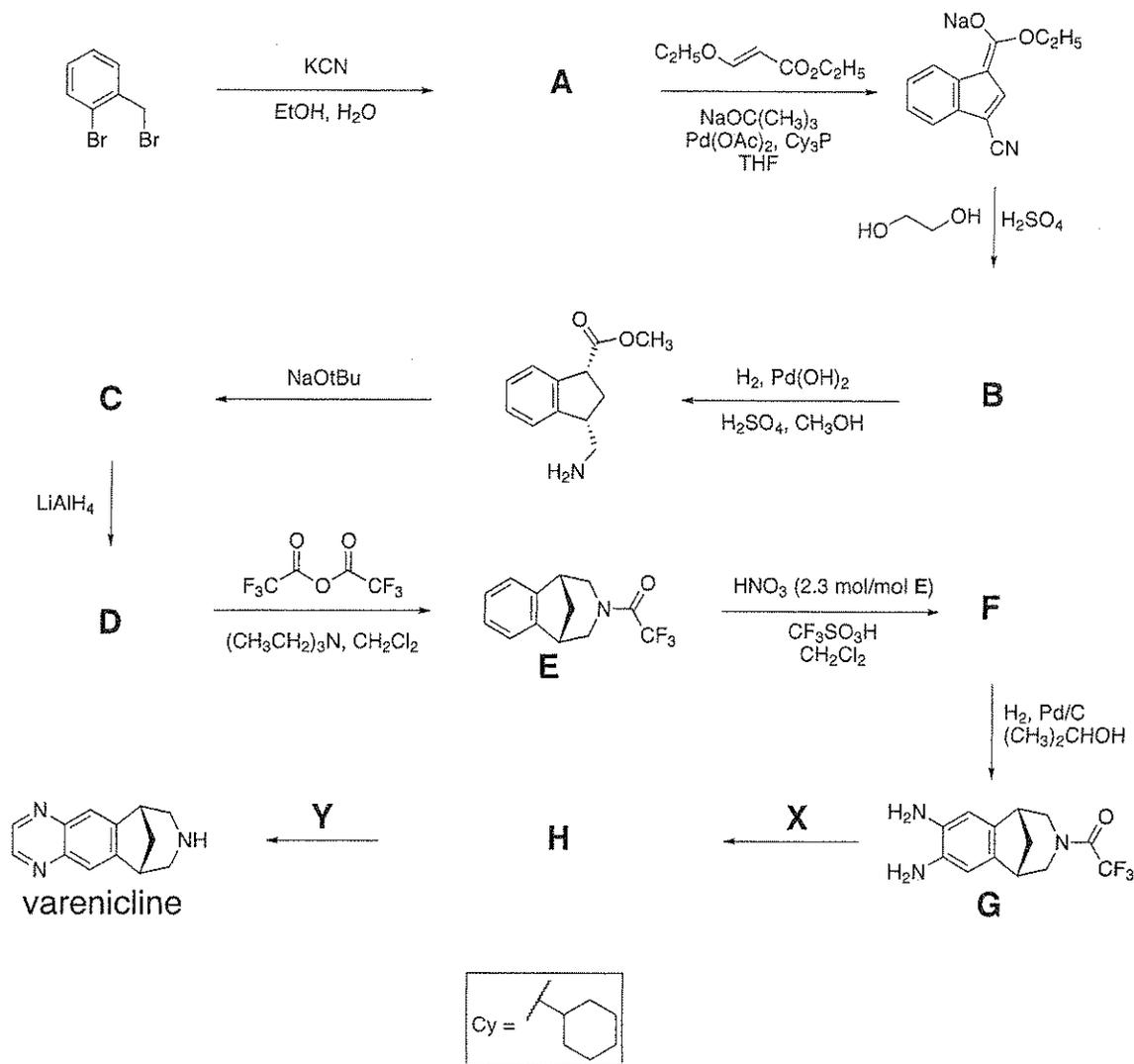
Código: CRI

PROBLEMA 6

6.6 % del Total

a	b	c	d	Problema 6	
2	4	6	8	20	6.6%

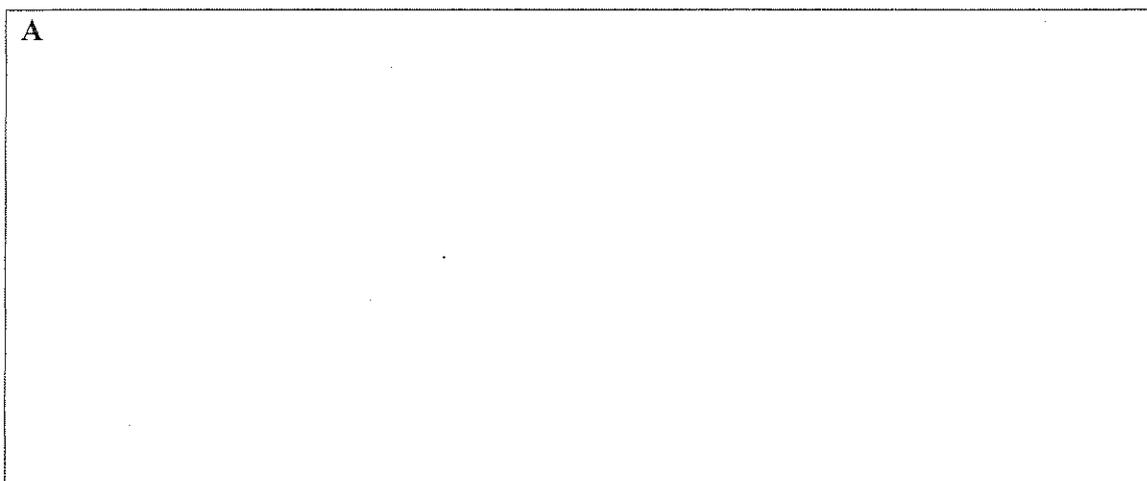
La vareniclina ha sido desarrollada como un tratamiento oral para la adicción al tabaco y puede ser sintetizada por la ruta presentada a continuación. Todos los compuestos indicados por la letra (A-H) no tienen carga, y son especies aislables.



Nombre:

Código: CRI

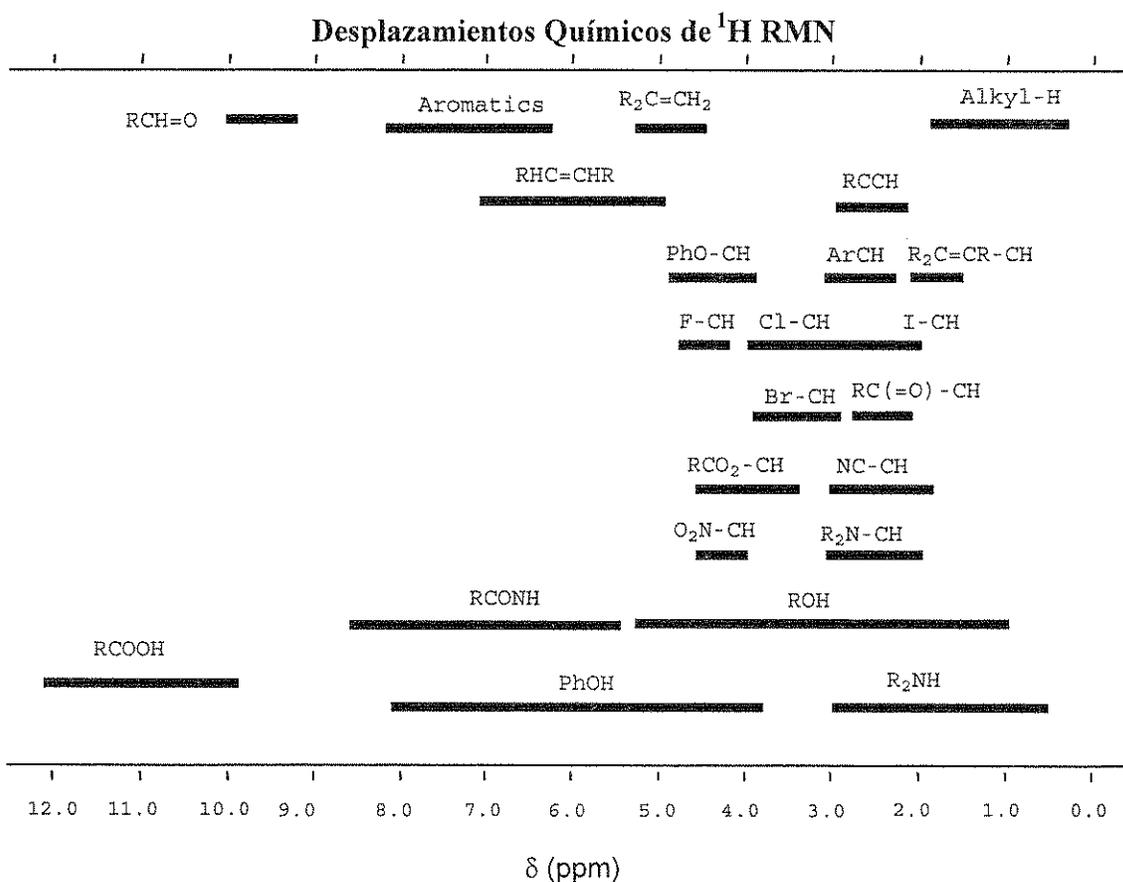
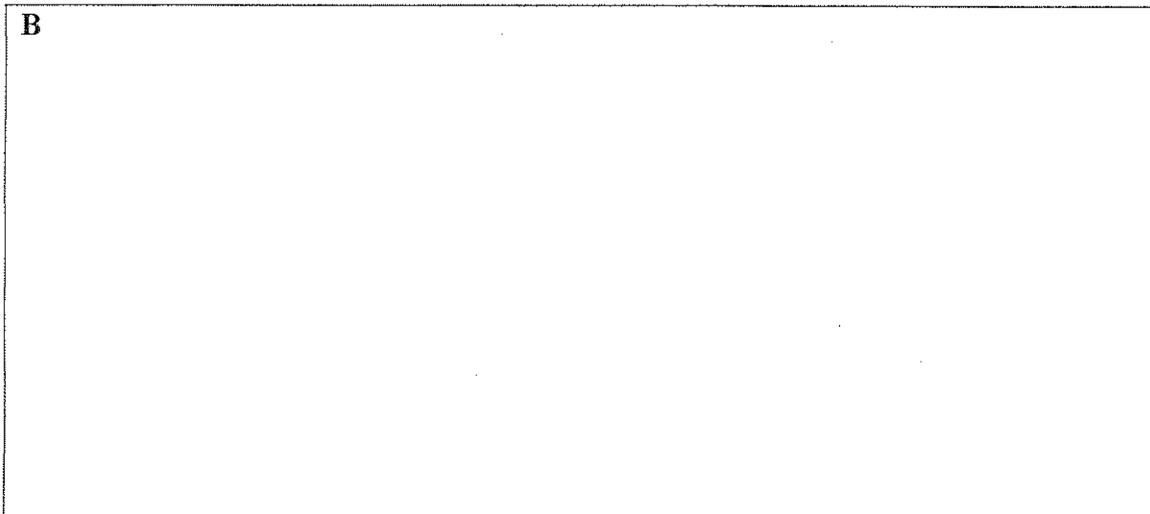
a. Sugiera una estructura para el compuesto A.



Nombre:

Código: CRI

b. Sugiera una estructura para el compuesto B consistente con los siguientes datos del ^1H -RMN: δ 7.75 (singulete, 1H), 7.74 (doblete, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doblete, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplete, 2 H no equivalentes), 4.97 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz)



Nombre:

Código: CRI

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

C	D
F	

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

X	Y
H	

Nombre:

Código: CRI

PROBLEMA 7

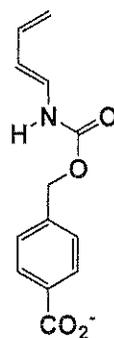
7.5 % del total

a	b	c	d	e	f	Problema 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

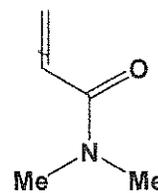
Una enzima artificial fue diseñada para unirse a las dos moléculas sustrato que se muestran abajo (diene y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

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

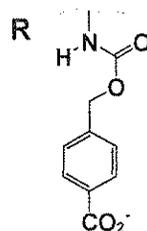
i. Dibuje en los recuadros de abajo las estructuras de **cualquiera** de dos de los productos potenciales que sean **enantiómeros** entre sí. Para mostrar la stereoquímica de los productos en los dibujos, utilice cuñas ((**—**) y (**.....**)). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucradas directamente en la reacción utilizar **R** y **R'** como se muestra debajo.



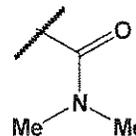
diene



dienophile



R'



--	--

Nombre:

Código: CRI

ii. Dibuje en los recuadros de abajo las estructuras de **cualquiera** de los dos productos potenciales que sean **diasterómeros** entre sí. Utilizar cuñas ((**—**) y (**.....**)) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilice **R** y **R'** como en la parte (i).

--	--

iii. Dibuje en los recuadros de abajo las estructuras de **cualquiera** de los dos productos potenciales que sean **regioisómeros** entre sí. Utilizar cuñas ((**—**) y (**.....**)) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilice **R** y **R'** como en la parte (i).

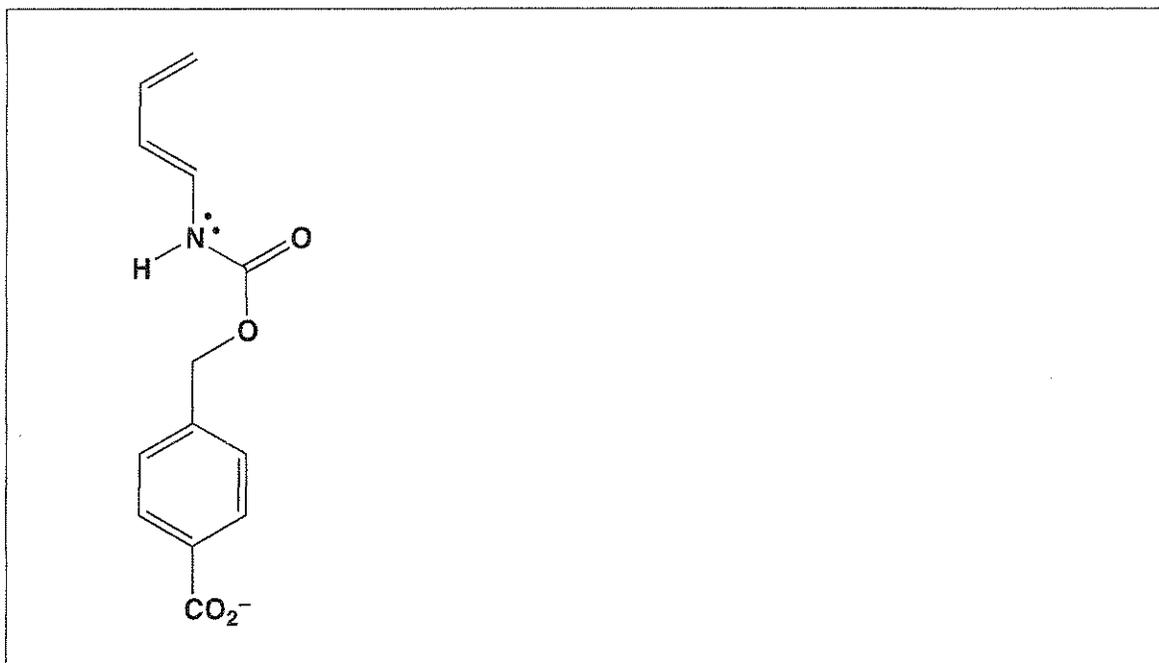
--	--

Nombre:

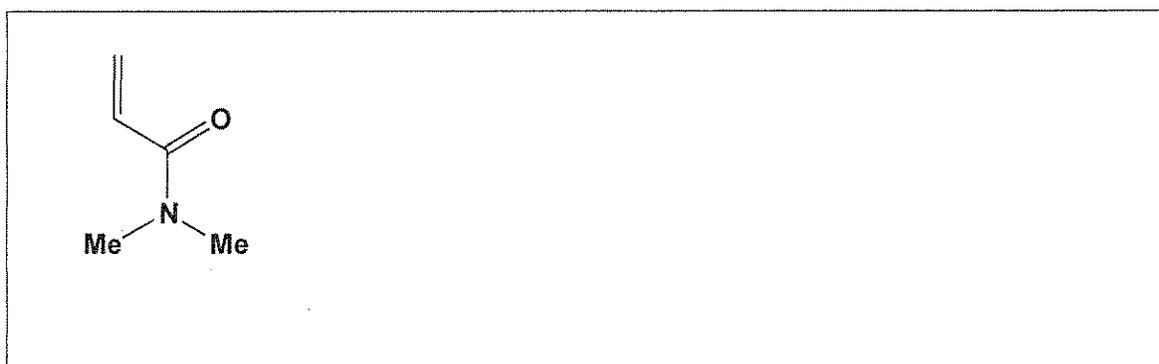
Código: CR¹

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. Marque con un círculo el átomo de carbono en el dieno que actúa como un donador de electrones durante la reacción. Dibuje en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar su respuesta. Indique en la estructura resonante que dibujó, todas las cargas formales en los átomos, que sean diferentes de cero.



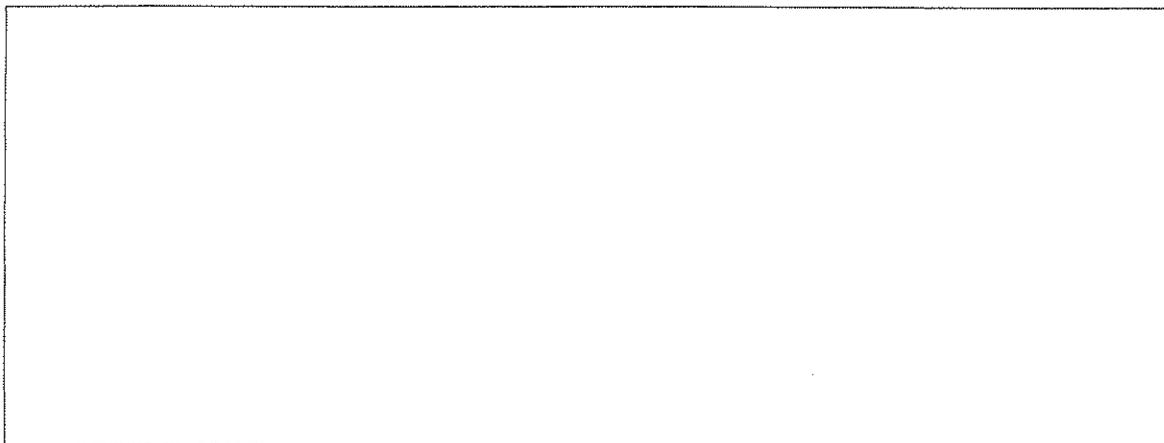
ii. Marque con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que actúa como el aceptor de electrones durante la reacción. Dibuje en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar su respuesta. Indique en la estructura resonante que dibujó, todas las cargas formales en los átomos, que sean diferentes de cero.



Nombre:

Código: CRI

iii. Basándose en las preguntas de las partes (i) y (ii), prediga la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo dibujando el producto mayoritario. No es necesario mostrar en el dibujo la estereoquímica del producto.

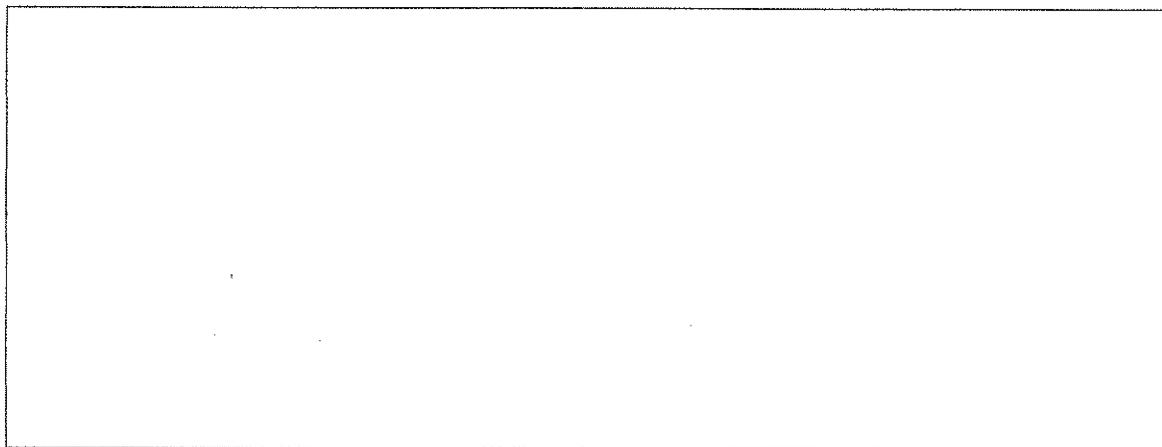
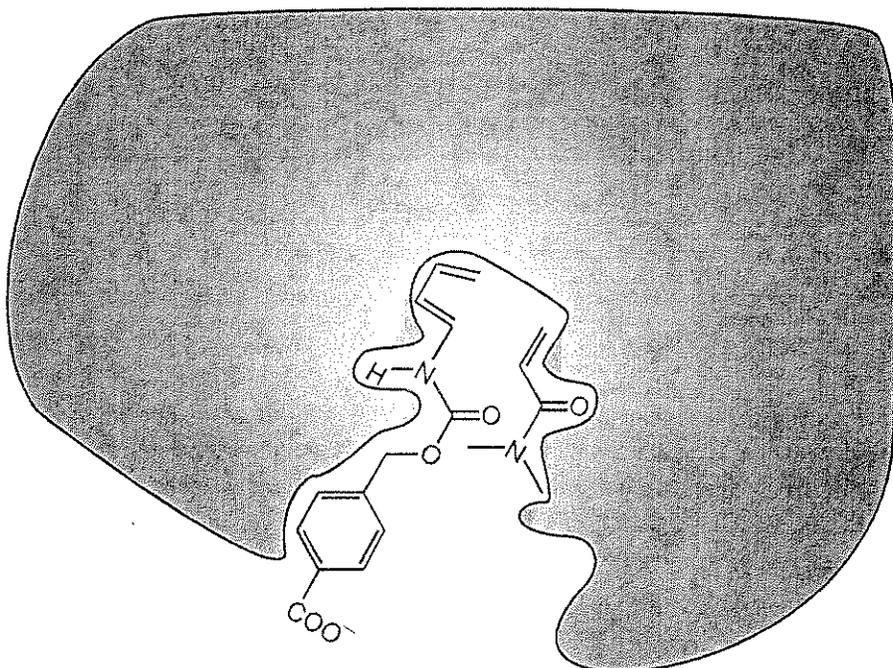


Nombre:

Código: CRI

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 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.

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



Nombre:

Código: CRI

d. Considere las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación indicar si la misma es Verdadera o Falsa (encierre en 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 la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

Verdadero

Falso

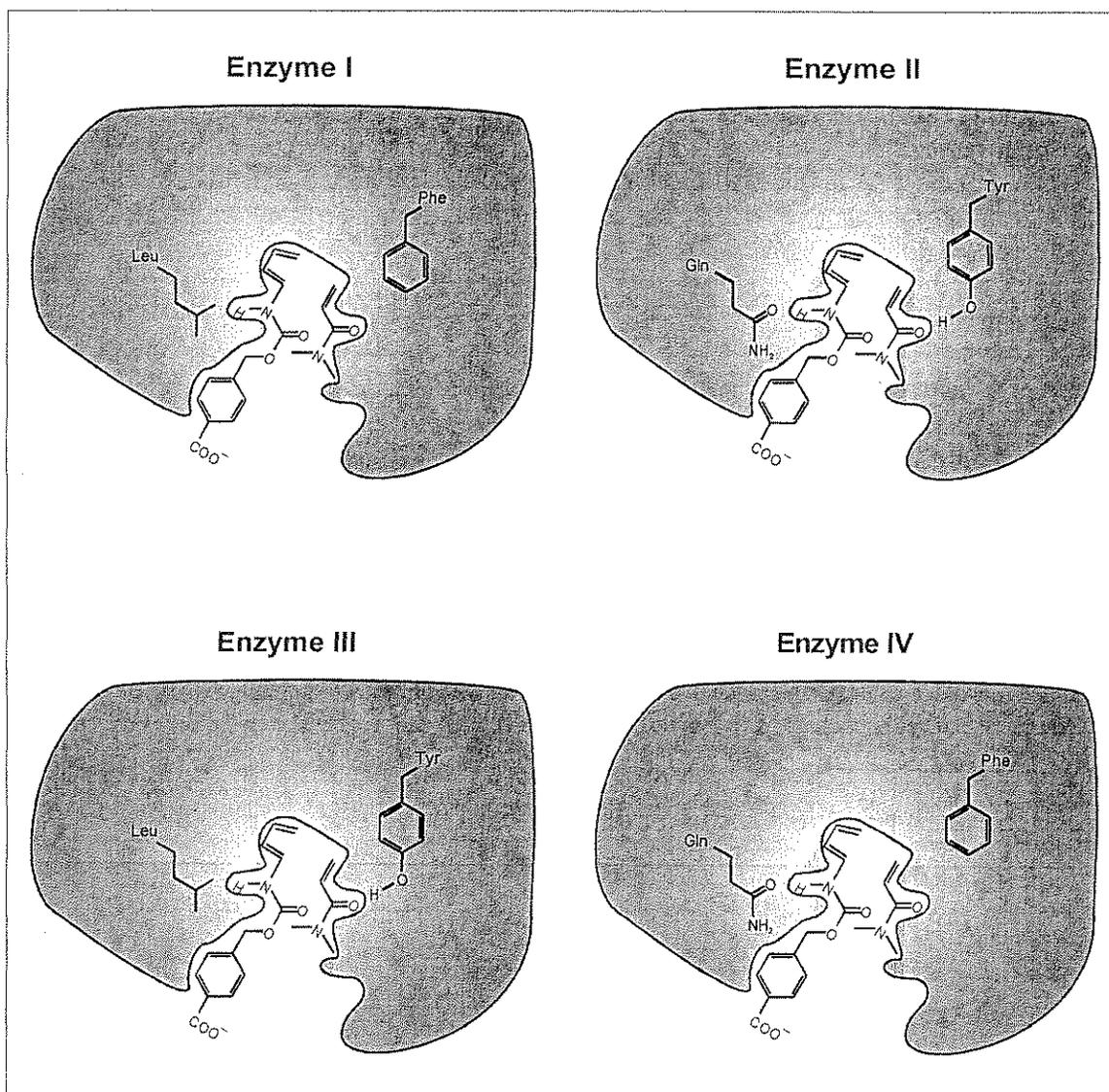
Nombre:

Código: CRI

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). Se muestran los dos residuos aminoacídicos que difieren en estas enzimas. Suponga 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?

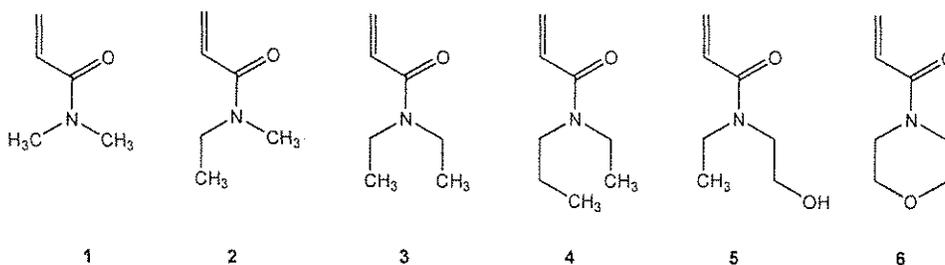
Enzima #



Nombre:

Código: CRI

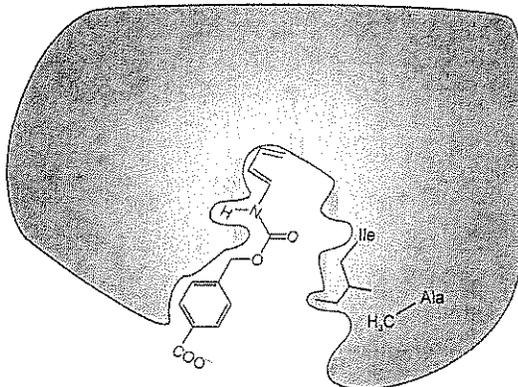
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales **V** y **VI** (ver abajo) fue probada usando los dienófilos **1 – 6** mostrados abajo.



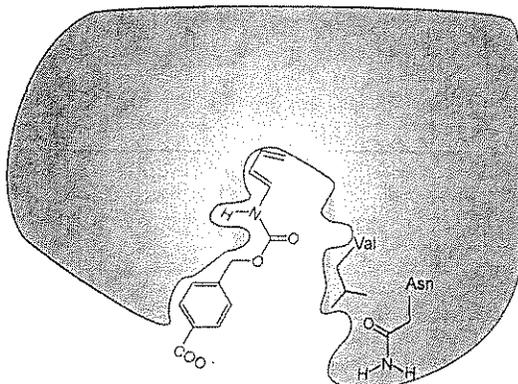
El dienófilo **#1** reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver abajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, ¿Cuál de ellos reaccionaría más rápidamente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

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI

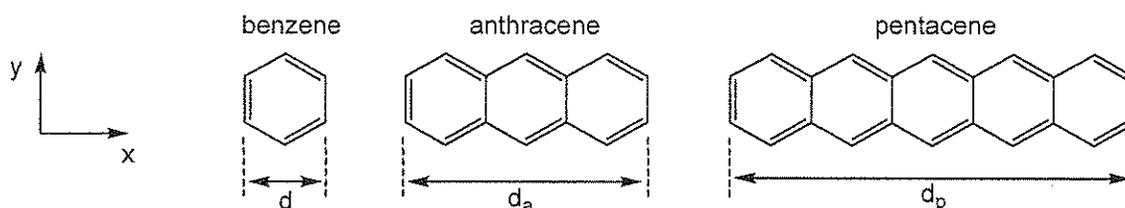


Problema 8

8.3% del Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problema 8	8.3%
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y también componentes del medio interestelar. Este problema 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. Utilice 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, asuma 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

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

Nombre:

Código: CRI

En esta ecuación, n_x y n_y corresponden a los números cuánticos para los estados de energía, y son números enteros entre 1 y ∞ , h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón y L_x y L_y son las dimensiones de la caja.

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 . Deduzca una fórmula matemática 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 entre paréntesis 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)

Nombre:

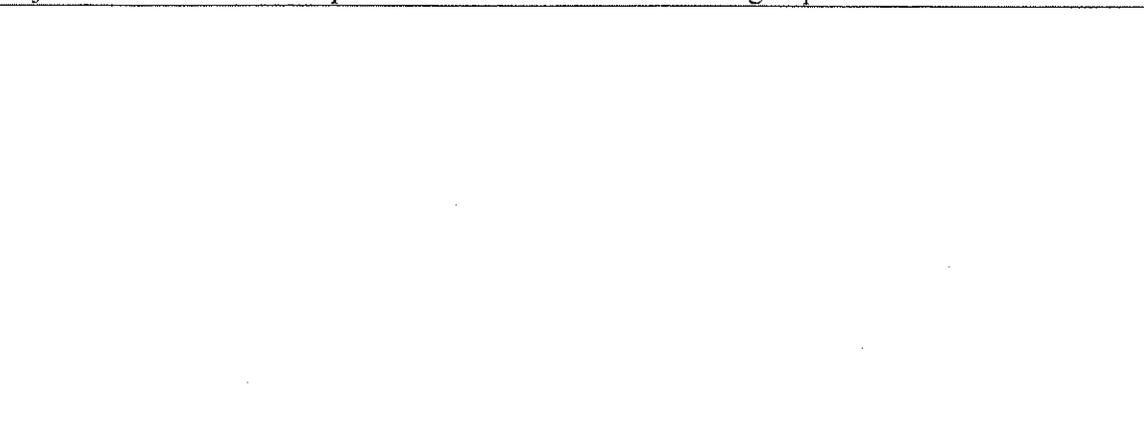
Código: CRI

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se presenta a continuación. Tenga en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Llene el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar los electrones π en el antraceno. Además, deberá completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos ($n_x; n_y$). Entonces, complete 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. Utilice este modelo para hacer el diagrama de niveles de energía para el benceno y complete los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluya los niveles de energía ocupados y el nivel de energía más bajo desocupado. Identifica cada nivel de energía en su 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: CRI

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. Calcule la diferencia de energía ΔE (en Joules) entre el nivel de energía más alto ocupado y el nivel de energía más bajo desocupado para el benceno, antraceno y pentaceno. Utilice sus resultados de las partes ii) y iii) para antraceno y pentaceno, respectivamente. En caso que no haya podido resolver esas partes utilice (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:

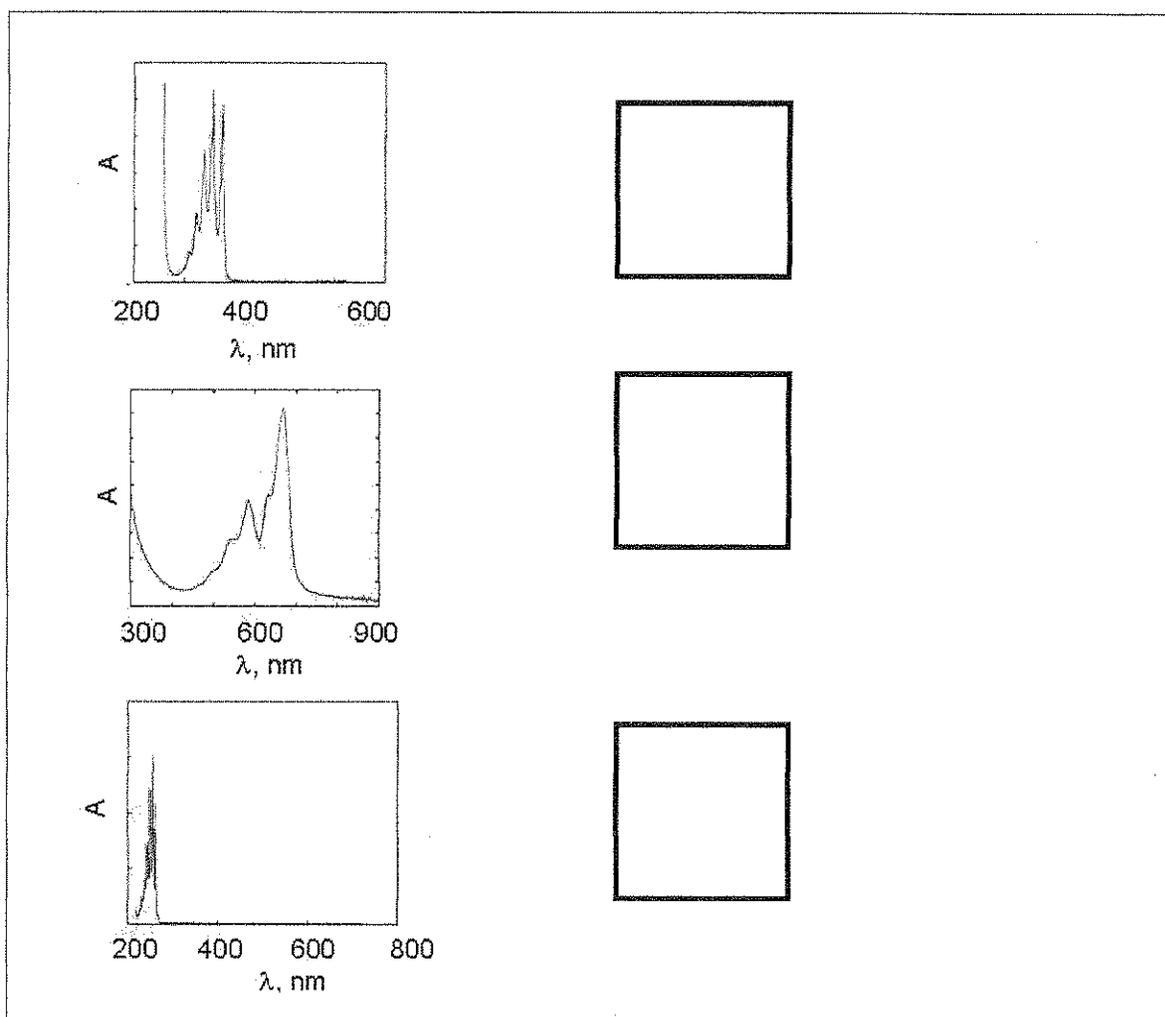
Nombre:

Código: CRI

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 (absortividad molar 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.

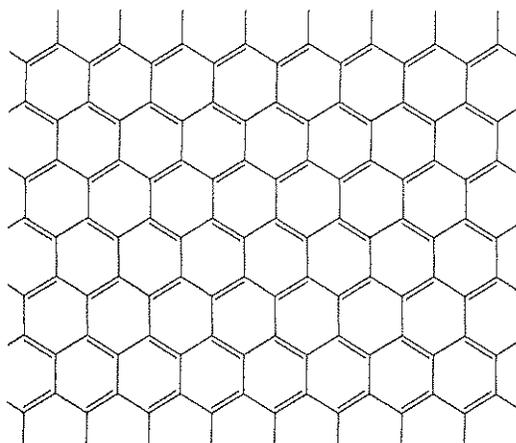


c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con esencialmente un largo infinito en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov fueron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

Nombre:

Código: CRI

Considere una lámina de grafeno con dimensiones planas de $L_x = 25$ nm y $L_y = 25$ nm. Una sección de esa lámina es presentada a continuación.



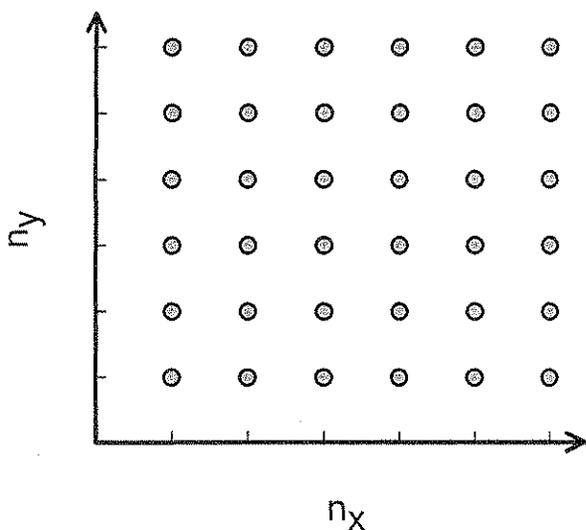
- i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es ~ 52400 pm². Calcule el número de electrones p en una lámina de grafeno de (25 nm x 25 nm). Para este problema puede ignorar los electrones del borde (es decir, aquellos por fuera de los hexágonos completos en la figura).

Nombre:

Código: CRI

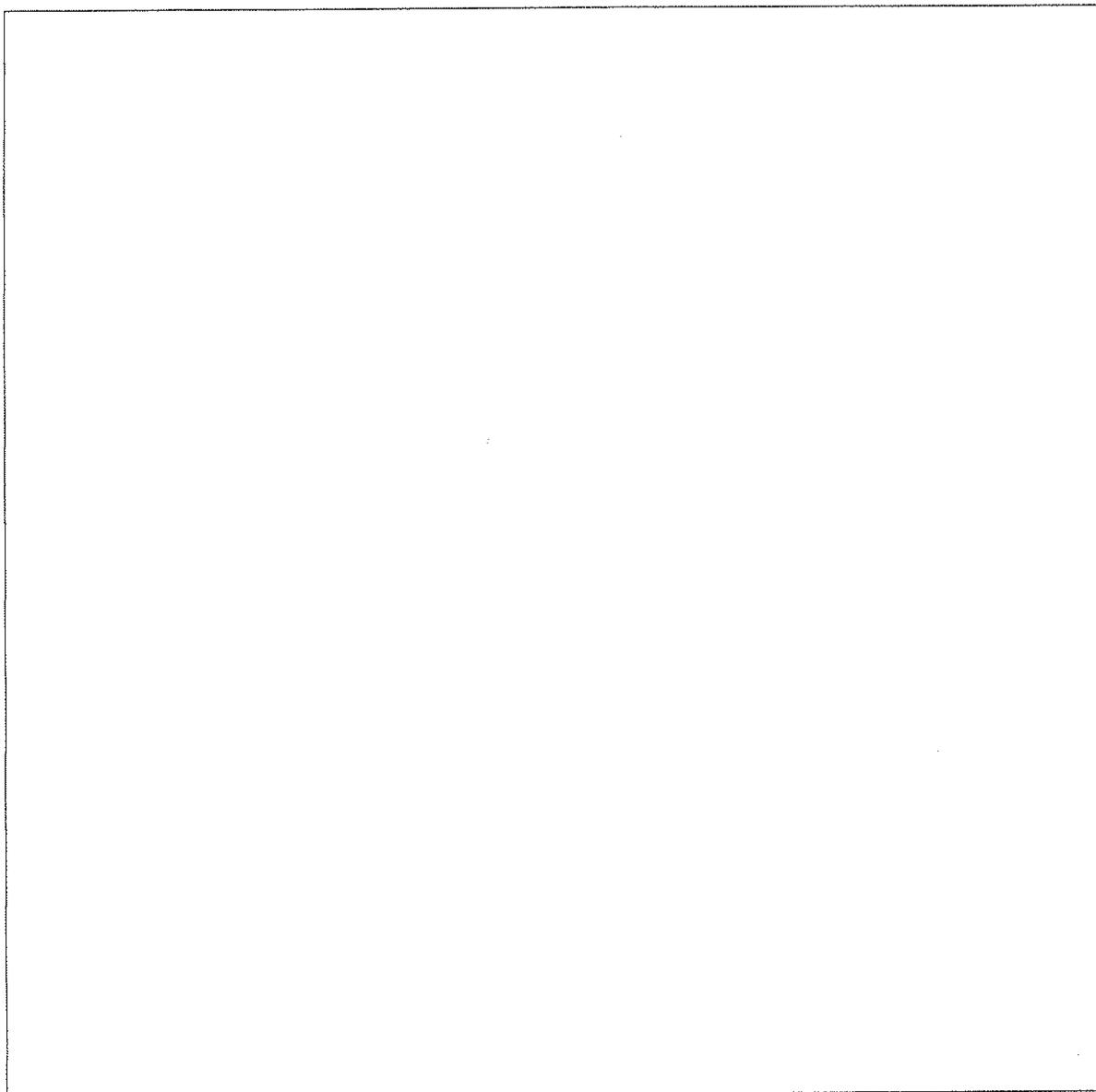
ii. Podemos considerar a los electrones π en el grafeno como electrones libres en una caja bidimensional.

En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel de energía más alto ocupado. En cambio, hay muchos estados 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 . Determine la energía del nivel de Fermi para una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 nm, relativa al nivel más bajo ocupado. 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 rejilla bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo los niveles de energía son llenados con pares de electrones. Para el número de electrones utilice su resultado del ítem (i). Si no cuenta con ese resultado, puede emplear un valor de 1000 (el cual puede tratarse de un valor no real).



Nombre:

Código: CRI



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. Utilice sus análisis y conocimientos de los electrones p en PAHs y grafeno para predecir si la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 nm, a una temperatura dada, 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). Encierre con un círculo la respuesta correcta:

menor	igual	mayor
-------	-------	-------