

Washington, D.C. • USA



2012 International Chemistry Olympiad

# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad

July 26, 2012  
United States  
of America

Nombre:

Código: MEX

# Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada página.
- Este examen tiene 8 problemas y una Tabla periódica en 49 páginas.
- Tienes 5 horas para resolver los problemas del examen. **No** empieces hasta que den la orden de **START**.
- Usa únicamente la pluma y calculadora que te dieron.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de éstos recuadros no se tendrá en cuenta. Puedes usar la parte de atrás de las hojas como papel de borrador.
- Cuando sea necesario, indica los cálculos relevantes en los recuadros. Únicamente obtendrás la máxima calificación cuando se muestre 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 **suspender el trabajo** cuando te den la orden de **STOP**.
- No abandones tu sitio hasta que lo autoricen los supervisores.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés.

***BUENA SUERTE!***

Nombre:

Código: MEX

# Constantes Físicas, Fórmulas y Ecuaciones

Constante de Avogadro's,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

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 ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picómetro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

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

Área de un círculo,  $\pi r^2$

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:  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$

|         |                      |                          |                          |                       |
|---------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1       | 1.00794<br>H<br>0.28 | 2                        |                          | 18                    |
| 3       | 6.941<br>Li          | 4                        | 9.01218<br>Be            |                       |
| 11      | 12                   | 12                       | 24.3050<br>Mg            |                       |
| 19      | 20                   | 21                       | 22                       | 24                    |
| 39      | 39                   | 40                       | 44.9559<br>Sc            | 47.867<br>Ti          |
| 37      | 38                   | 40                       | 41                       | 42                    |
| 85      | 87.62                | 88.9059<br>Sr            | 91.224<br>Y              | 92.9064<br>Nb         |
| 55      | 56                   | 57.71                    | 72                       | 73                    |
| 132.905 | 137.327<br>Cs        | Ba                       | La-Lu                    | Hf                    |
| 87      | 88<br>(223.02)       | 89.103<br>(226.03)<br>Ra | 104<br>(262.11)<br>Ac-Lr | 105<br>(263.12)<br>Db |
| 57      | 58<br>138.906<br>La  | 59<br>140.115<br>Ce      | 60<br>144.24<br>Pr       | 61<br>(144.91)<br>Nd  |
| 89      | 90<br>(227.03)       | 91<br>232.038<br>Ac      | 92<br>231.036<br>Th      | 93<br>238.029<br>Pa   |
|         |                      |                          |                          | 94<br>(237.05)<br>U   |
|         |                      |                          |                          | 95<br>(244.06)<br>Pu  |
|         |                      |                          |                          | 96<br>(243.06)<br>)   |
|         |                      |                          |                          | 97<br>(247.07)<br>Am  |
|         |                      |                          |                          | 98<br>(251.08)<br>Cm  |
|         |                      |                          |                          | 99<br>(252.08)<br>Bk  |
|         |                      |                          |                          | 100<br>(257.10)<br>Fm |
|         |                      |                          |                          | 101<br>(258.10)<br>Md |
|         |                      |                          |                          | 102<br>(259.1)<br>No  |
|         |                      |                          |                          | 103<br>(260.1)<br>Lr  |

Atomic number → 1.00794  
H  
0.28

Atomic weight  
←  
Atomic symbol  
←  
Covalent radius, Å

NOMBRE:

Código: MEX

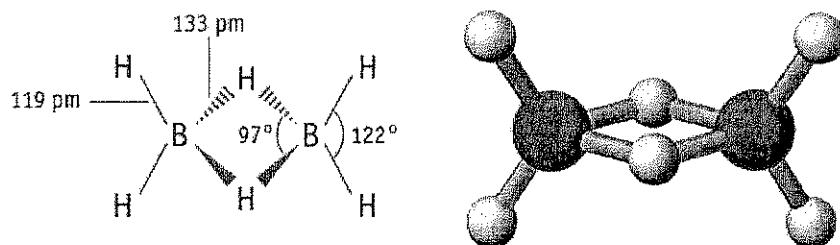
## PROBLEMA 1

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

Inicialmente la química del boro fue desarrollada por Alfred Stock (1876-1946) y 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  $B_2H_6$ , díborano.



- 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.

| Substancia | 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 = \_\_\_\_\_

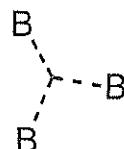
NOMBRE:

Código: MEX

ii. En 1976 Willian Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química por sus estudios sobre las estructuras de hidruros de boro para elucidar 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 Lipscomb 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  $BH_2$  en la molécula

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

NOMBRE:

Código: MEX

iii. Un compuesto de boro está formado por boro, carbono, cloro, y oxígeno ( $B_4CCl_6O$ ). Medidas 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 formula molecular del compuesto es  $B_4CCl_6O$ , sugiere una estructura para dicha molécula.

Estructura:

NOMBRE:

Código: MEX

**b. Termoquímica de los Compuestos de Boro**

Estima la entalpía de disociación del enlace simple B–B en el  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  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) |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| $\text{BCl}_3(\text{g})$          | – 403                       |
| $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ | – 489                       |

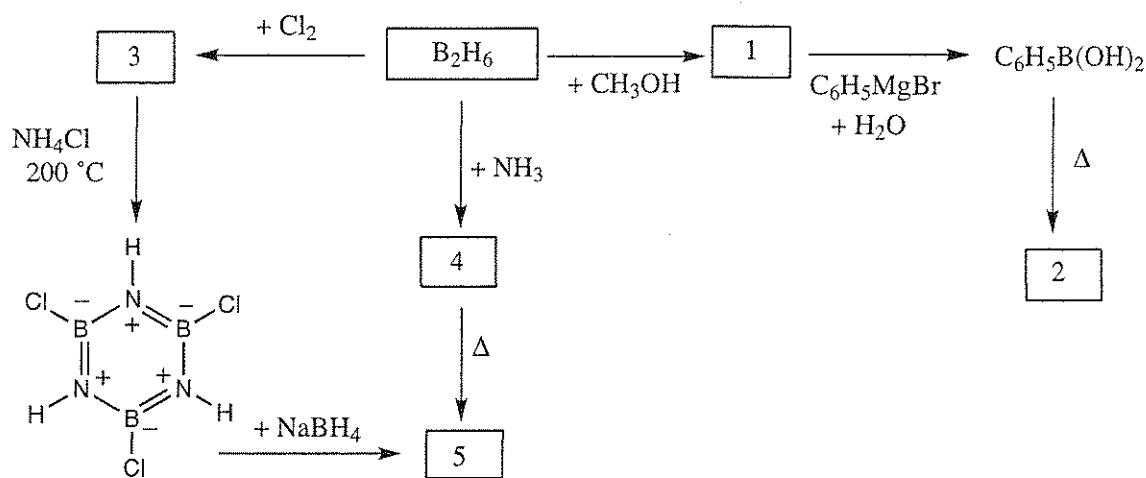
Muestra tus cálculos:

NOMBRE:

Código: MEX

c. Química del Diborano

Da una estructura para cada compuesto numerado en el esquema de abajo. Cada compuesto numerado contiene boro.



NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto **5** es 55 °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 °C. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es 5.12 °C/molal

NOMBRE:

Código: MEX

| Número | Estructura Molecular del Compuesto |
|--------|------------------------------------|
| 1      |                                    |
| 2      |                                    |
| 3      |                                    |
| 4      |                                    |
| 5      |                                    |

NOMBRE:

Código: MEX

## PROBLEMA 2

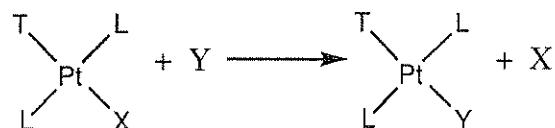
7.8% del total

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

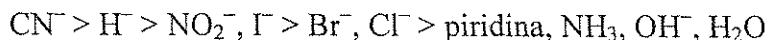
Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans*

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

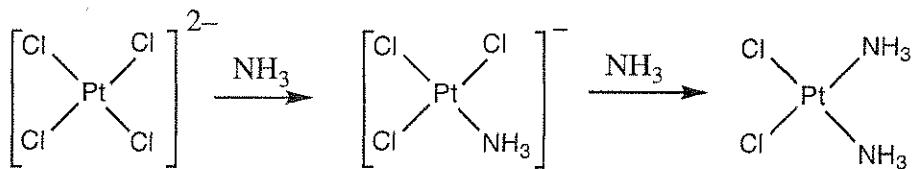
Por ejemplo, se conoce que en las reacciones de sustitución de estos complejos se mantiene la estereoquímica.



También se sabe que la rapidez 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*- $Pt(NH_3)_2Cl_2$  depende del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, involucra la reacción de  $K_2PtCl_4$  con amoníaco.



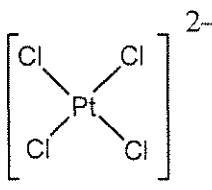
NOMBRE:

Código: MEX

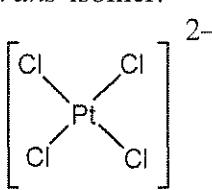
- i. Dibuja todos los estereoisómeros posibles de compuestos cuadrado planos de platino (II) con la fórmula  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (donde py = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

- ii. Escribe todos los esquemas de reacción incluyendo, si los hay, el(s) 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,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{NO}_2^-$ . Las reacciones son controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

*cis*-isomer:

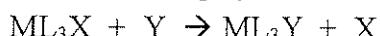


*trans*-isomer:



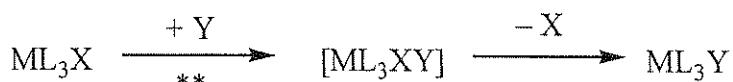
**b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Substitución de los complejos cuadrado planos.**

La substitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos



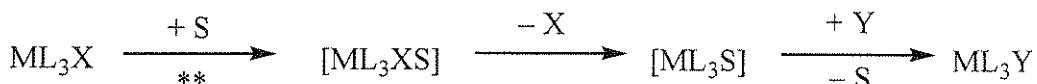
puede ocurrir en cualquiera o ambas de estas maneras:

- *Substitución 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 rapidez =  $k_Y$

- *Substitución 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  $ML_3Y$ .



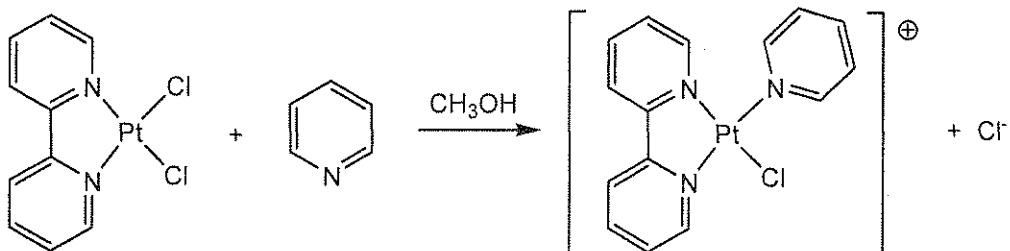
\*\* = paso determinante, constante de rapidez =  $k_S$

La ley de rapidez total para estas sustituciones es

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

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

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] >> a la concentración del complejo de platino se muestran en la tabla siguiente:

NOMBRE:

Código: MEX

| Concentración of 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. Calcular los valores de  $k_s$  y  $k_Y$ . Dar las unidades apropiadas para cada constante. Puedes usar esta cuadrícula siquieres.

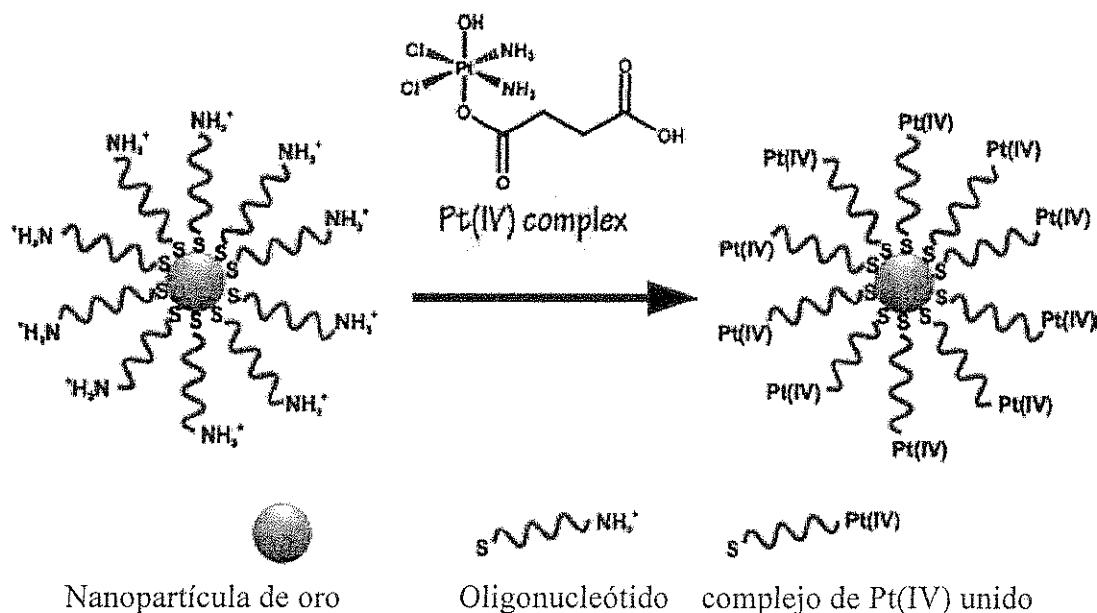
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

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 piridina se forma por el camino de substitución asistida por el disolvente ( $k_s$ ) |
|  | La mayor parte del producto piridina se forma por el camino de substitución 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 platinum(IV) a oligonucleótidos 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). Supón 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  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$  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: MEX

**Masa de platino**

**Masa de oro**

NOMBRE:

Código: MEX

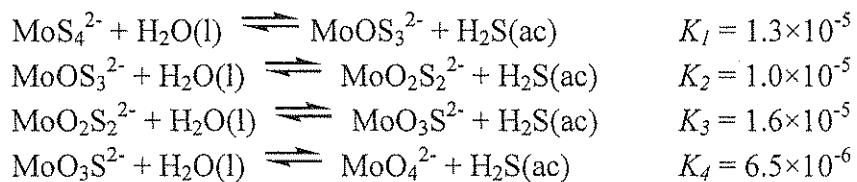
## PROBLEMA 3

7.5 % del Total

| a | b  | c-i | c-ii | Problema 3 |      |
|---|----|-----|------|------------|------|
| 4 | 12 | 6   | 12   | 34         |      |
|   |    |     |      |            | 7.5% |

Los iones tiomolibdato se derivan de los iones molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por reemplazo de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en lugares tales como las aguas profundas del Mar Negro, en donde la reducción biológica del sulfato produce  $\text{H}_2\text{S}$ . De la transformación de molibdato a tiomolibdato se genera una rápida pérdida del Mo disuelto en el agua de mar que precipita formando parte de los sedimentos y agotando de Mo de 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  $1 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{H}_2\text{S(ac)}$ , cuál es la concentración de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

NOMBRE:

Código: MEX

Disoluciones que contienen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$  muestran picos de absorción en el intervalo de longitud de onda del espectro visible entre 395 y 468 nm. La absorción de los otros iones y del  $\text{H}_2\text{S}$ , es despreciable en este intervalo del espectro visible. Las absorbtividades molares ( $\epsilon$ ) a estas dos longitudes de onda se dan en el siguiente cuadro:

|                               | $\epsilon$ a 468 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $\epsilon$ a 395 nm<br>$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------|---|---|
| $\text{MoS}_4^{2-}$           | 11870   | 120   |
| $\text{MoOS}_3^{2-}$          | 0   | 9030  |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | 0   | 3230  |

- b. La disolución de una mezcla, *no* en equilibrio, contiene  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  y otras especies sin Mo. La concentración total de todas las especies que contienen Mo es  $6.0 \times 10^{-6}$  M. En una celda de 10.0 cm de paso óptico, la absorbancia de esta disolución es 0.365 a 468 nm y 0.213 a 395 nm. Calcula las concentraciones de los tres aniones que contienen Mo en esta mezcla.

MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>: \_\_\_\_\_MoOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>: \_\_\_\_\_MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>: \_\_\_\_\_

NOMBRE:

Código: MEX

c. Una disolución que contiene inicialmente  $2.0 \times 10^{-7}$  M de  $\text{MoS}_4^{2-}$  se hidroliza en un sistema cerrado. El  $\text{H}_2\text{S}$  producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcula las concentraciones finales en el equilibrio de  $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$ , y de todos los cinco iones que contienen ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignora la posibilidad de que el  $\text{H}_2\text{S}$  puede ionizarse a  $\text{HS}^-$  por efecto del pH. (*Un tercio del puntaje se asigna por escribir las 6 ecuaciones independientes que resuelven el problema y dos tercios se asignan por las concentraciones correctas.*)

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

NOMBRE:

Código: MEX

ii. Calcula las seis concentraciones de los iones realizando aproximaciones razonables y da tus respuestas con dos cifras significativas.

|                                     |                            |                                   |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| $\text{H}_2\text{S}$ _____          | $\text{MoO}_4^{2-}$ _____  | $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____ |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____ | $\text{MoOS}_3^{2-}$ _____ | $\text{MoS}_4^{2-}$ _____         |

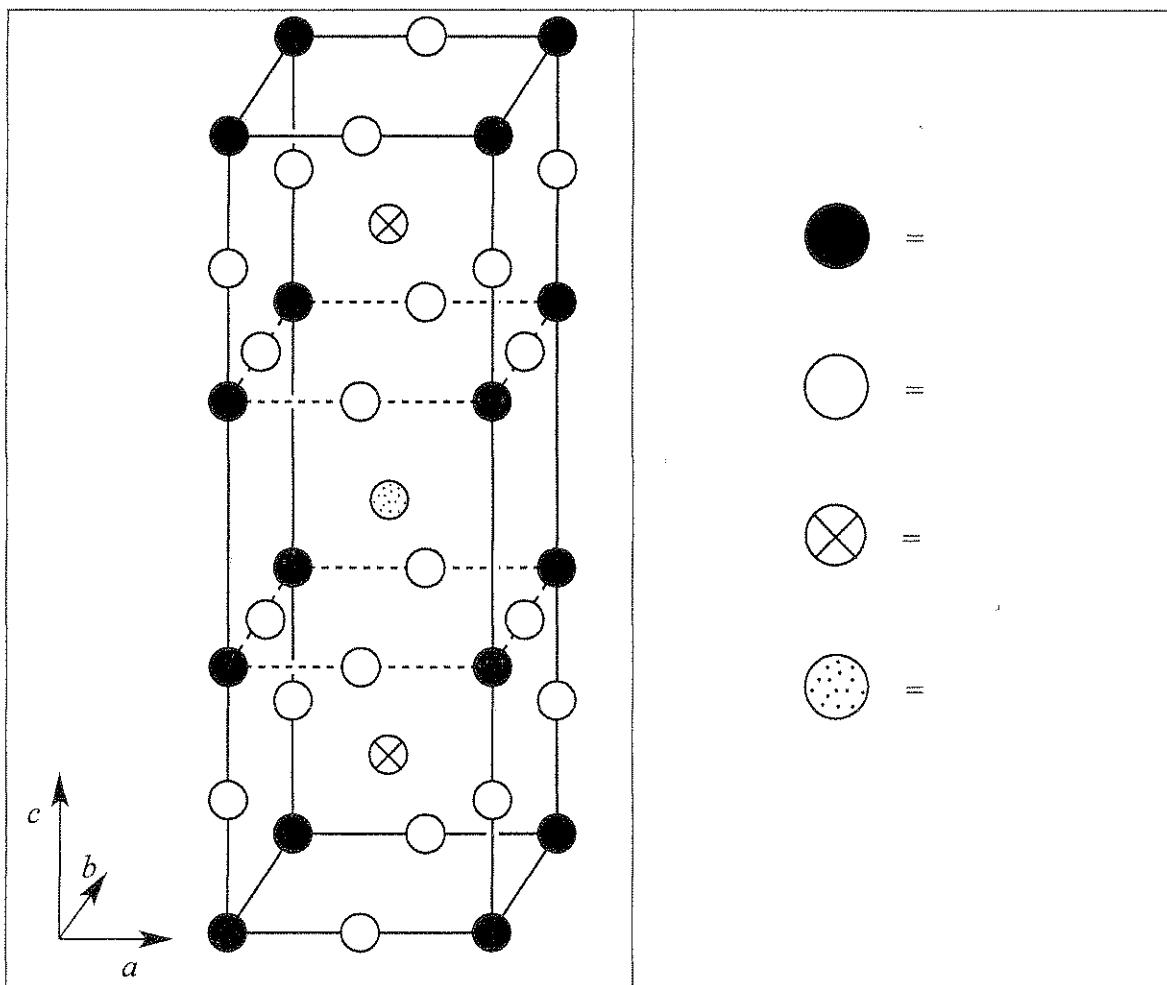
## PROBLEMA 4

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 de materiales cerámicos que exhiben superconductividad a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Estos materiales contienen itrio, bario, cobre y oxígeno, son conocidos como "YBCO" y tienen una composición nominal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , aunque 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 a continuación. Identifica las esferas que corresponden a cada elemento en la estructura.



NOMBRE:

Código: MEX

Realmente la estructura es ortorrómbica ( $a \neq b \neq c$ ), pero aproximadamente es tetragonal, con  $a \approx b \approx (c/3)$ .

**b.** Una muestra de YBCO con  $\delta = 0.25$  fue estudiada por 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  $a = b = (c/3)$ , calcula los valores de  $a$  y  $c$ .

$a =$

$c =$

**c.** Calcula la densidad, en  $\text{g cm}^{-3}$ , de la muestra de YBCO (con  $\delta = 0.25$ ). Si no tienes los valores de  $a$  y  $c$  de la parte (b), usa  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm.

Densidad =

NOMBRE:

Código: MEX

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1.0 M, se observa la generación de burbujas (identificadas como O<sub>2</sub> por cromatografía de gases). Después de hervir 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 indicador de almidón para determinar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una disolución con concentraciones iguales de KI y HCl (1.0 M) bajo atmósfera de Ar, la disolución se vuelve amarillo-café pero no se observa la liberación de gas.

- i. Escribe la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando el sólido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se disuelve en HCl acuoso con liberación de O<sub>2</sub>.

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

NOMBRE:

Código: MEX

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

- iv. Escribe la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando el sólido  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se disuelve en HCl acuoso con exceso de KI y en atmósfera de Ar.

e. Se prepararon dos muestras idénticas de YBCO con un valor desconocido de  $\delta$ . La primera muestra se disolvió en 5 ml de HCl acuoso 1.0 M, produciendo O<sub>2</sub>. Después de hervir la muestra para expulsar los gases, se enfrió y se adicionaron 10 ml de solución 0.7 M de KI bajo atmósfera de Ar. Esta disolución se tituló con tiosulfato utilizando almidón como indicador y requirió  $1.542 \times 10^{-4}$  moles de tiosulfato. La segunda muestra de YBCO se añadió directamente a 7 ml de una solución que era 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 cada una de las muestras de YBCO.

ii. Calcula el valor de  $\delta$  para las muestras de YBCO.

 $\delta =$

## PROBLEMA 5

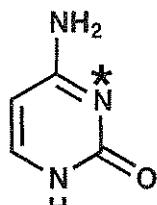
7.0 % del Total

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

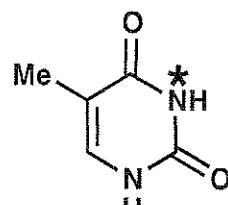
El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Esta pregunta se centrará en las maneras en las que se puede modificar la estructura molecular del ADN, tanto de forma natural como por métodos diseñados por el hombre.

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

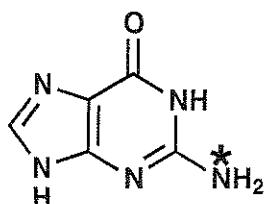
ii. Para justificar tu respuesta, **escribe** dos estructuras resonantes adicionales de la molécula que seleccionaste. Indica todas las cargas formales diferentes de cero de cada átomo en las estructuras resonantes que has escrito.

(ii)

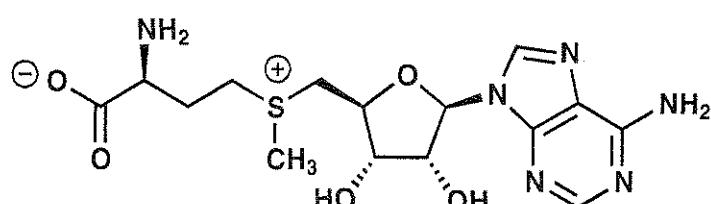
NOMBRE:

Código: MEX

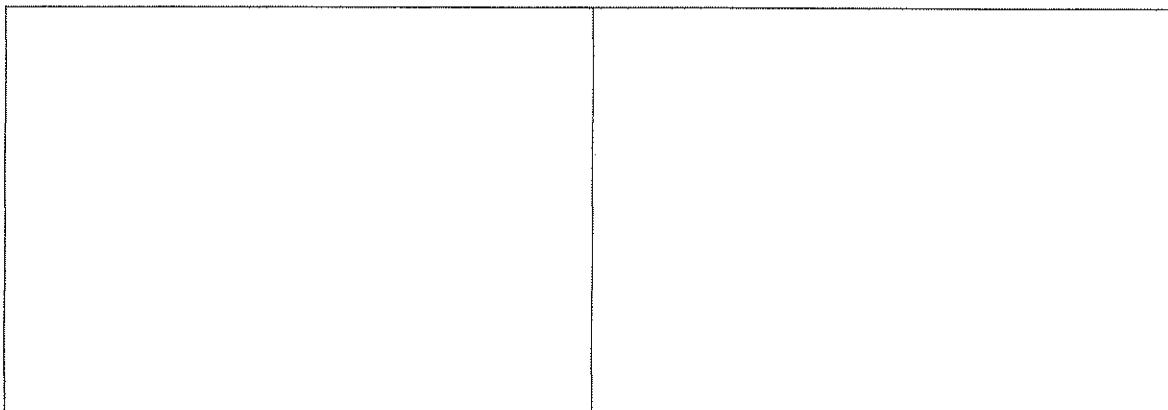
b. Una modificación común del ADN en la naturaleza, es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (\*), por la S-adenosil metionina (SAM). Dibuja las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



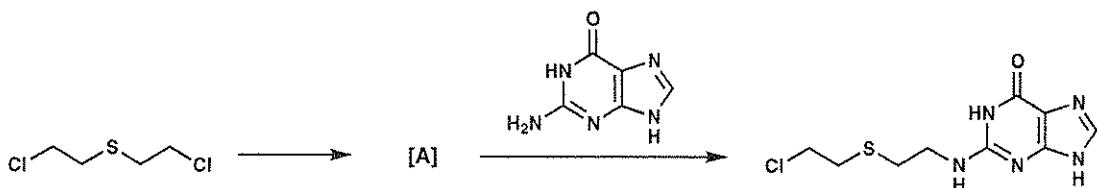
G



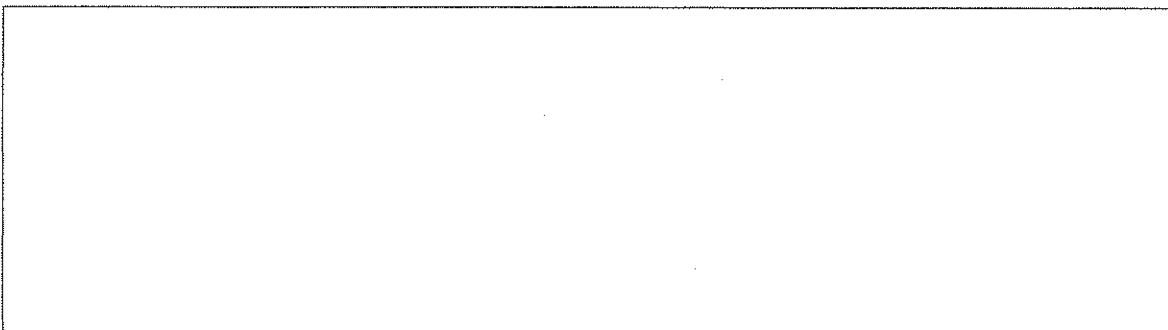
SAM



c. Uno de los primeros agentes alquilantes 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 como producto un ácido nucleico que se muestra en la ecuación dada arriba. Dibuja una estructura para el intermediario A.

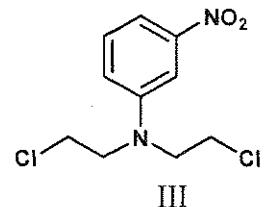
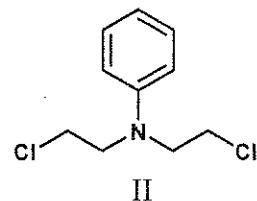
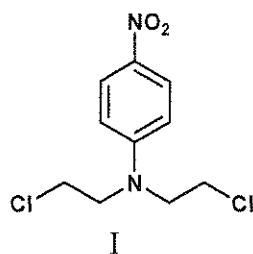


NOMBRE:

Código: MEX

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.

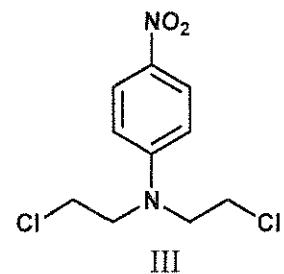
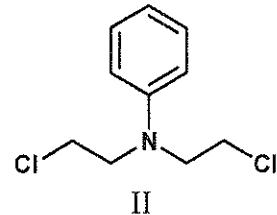
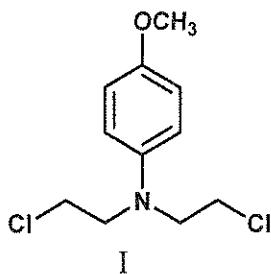
i.



**MÁS REACTIVA:**

**MENOS REACTIVA:**

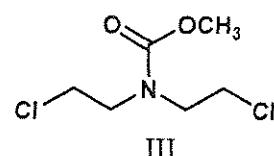
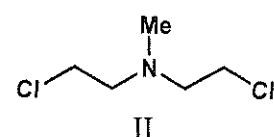
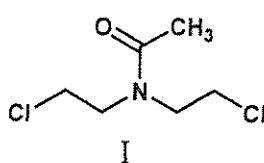
ii.



**MÁS REACTIVA:**

**MENOS REACTIVA:**

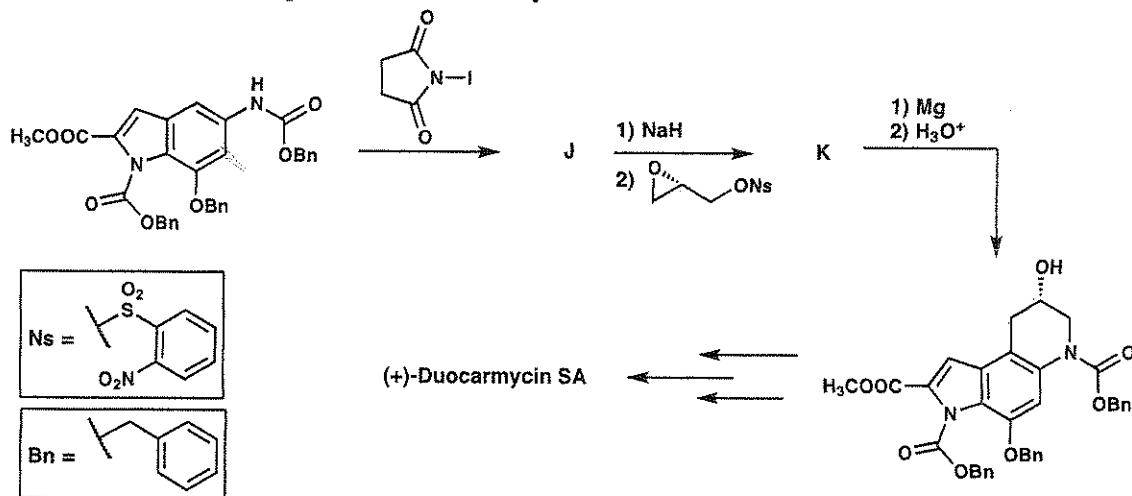
iii.



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

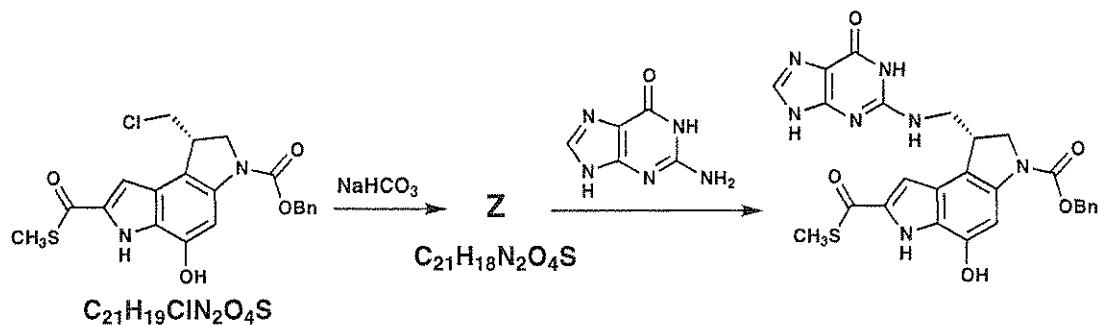
K

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

NOMBRE:

Código: MEX

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.

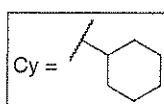
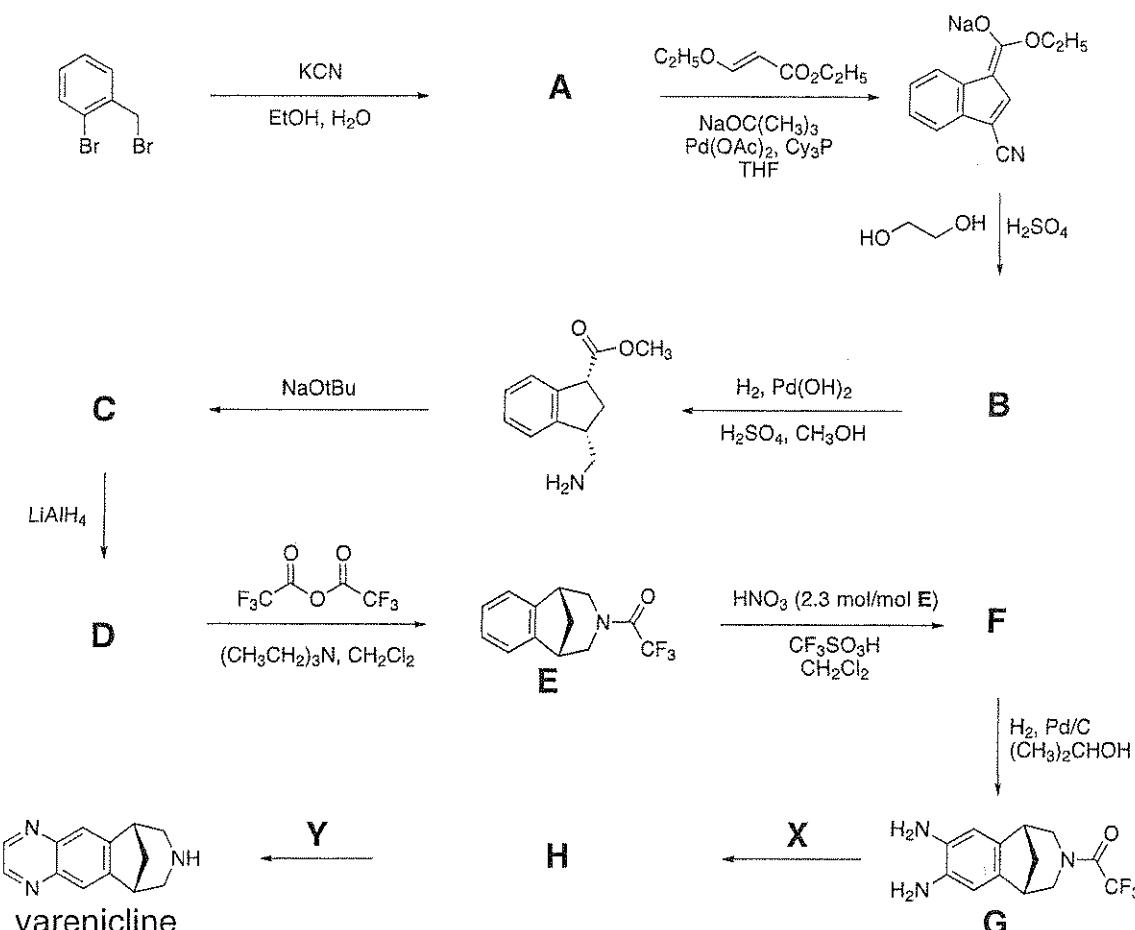


## PROBLEMA 6

6.6 % del Total

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

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: MEX

a. Sugiera una estructura para el compuesto A.

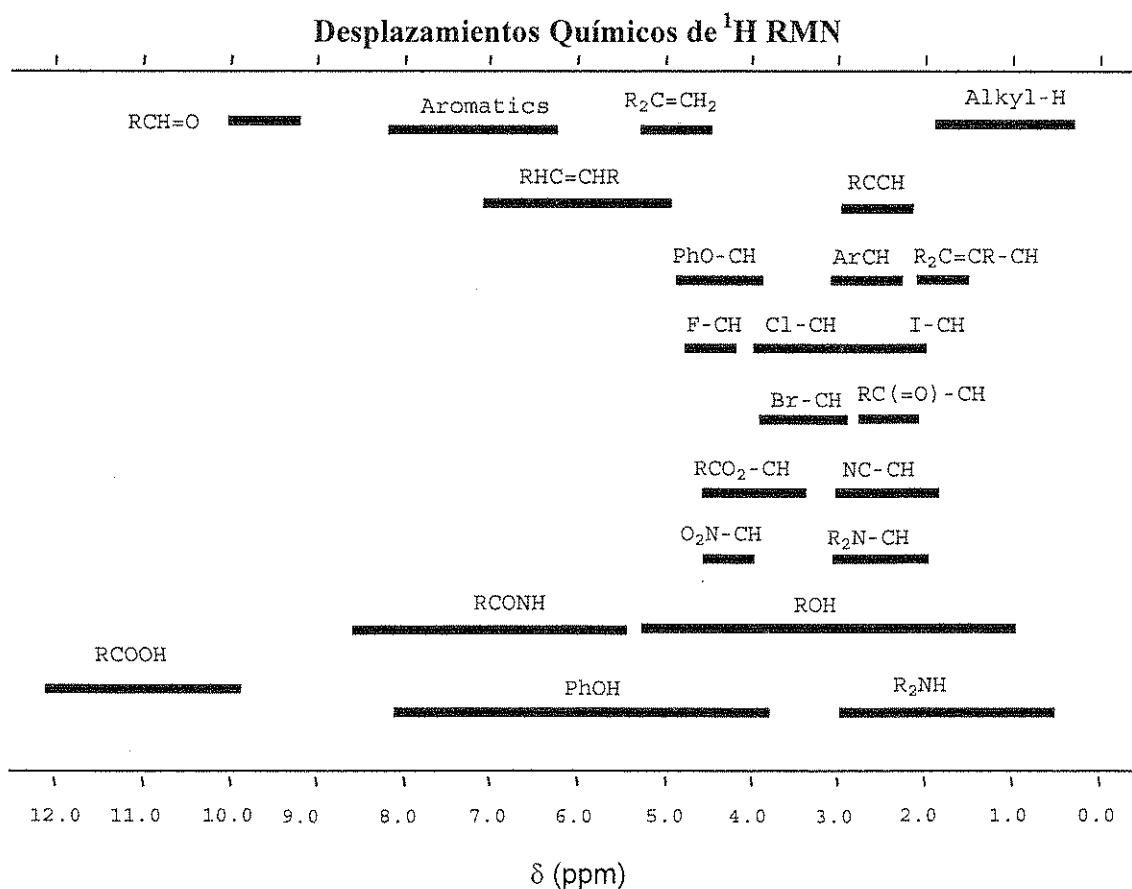
A

NOMBRE:

Código: MEX

b. Sugiere una estructura para el compuesto B consistente con los siguientes datos del  $^1\text{H}$ -RMN:  $\delta$  7.75 (singulete, 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: MEX

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

|          |          |
|----------|----------|
| <b>C</b> | <b>D</b> |
| <b>F</b> |          |

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

|          |          |
|----------|----------|
| <b>X</b> | <b>Y</b> |
| <b>H</b> |          |

NOMBRE:

Código: MEX

### PROBLEMA 7

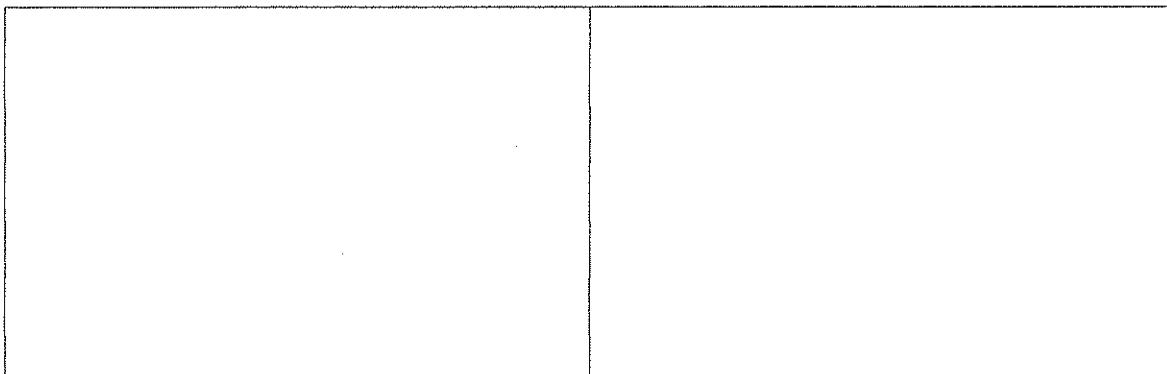
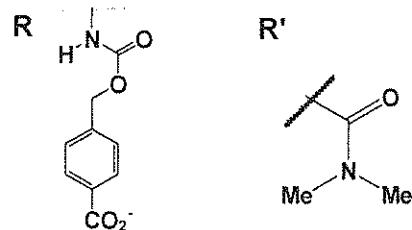
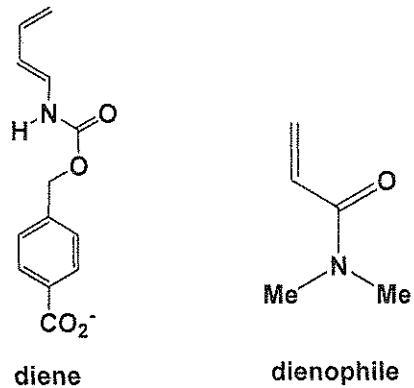
7.5 % del total

| 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 (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 en ausencia de enzima.

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



NOMBRE:

Código: MEX

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

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

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

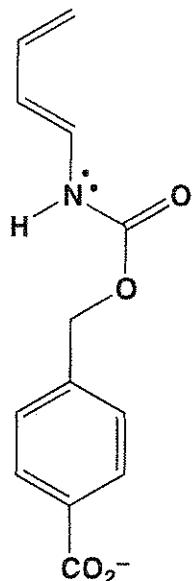
|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

NOMBRE:

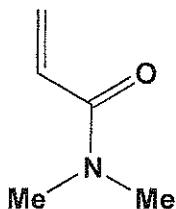
Código: MEX

b. La rapidez 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 indicadas en la parte a se muestran abajo.

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 donador de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar tu respuesta. Indica en los átomos de la estructura resonante que dibujes, todas las cargas formales diferentes de cero.



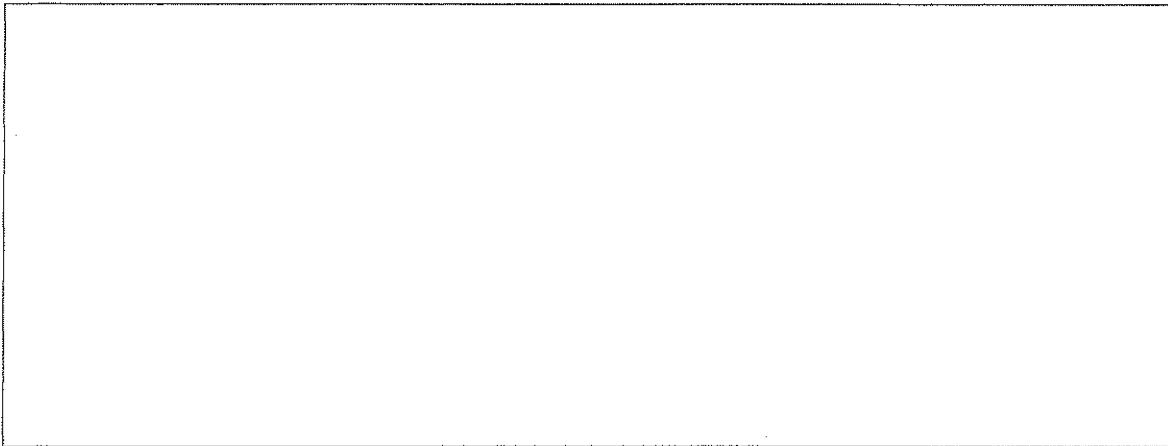
ii. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene la densidad electrónica disminuida y que por lo tanto puede actuar como el aceptor de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar tu respuesta. Indica en los átomos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



NOMBRE:

Código: MEX

**iii.** Con base en tus 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 mostrar en el dibujo la estereoquímica del producto.

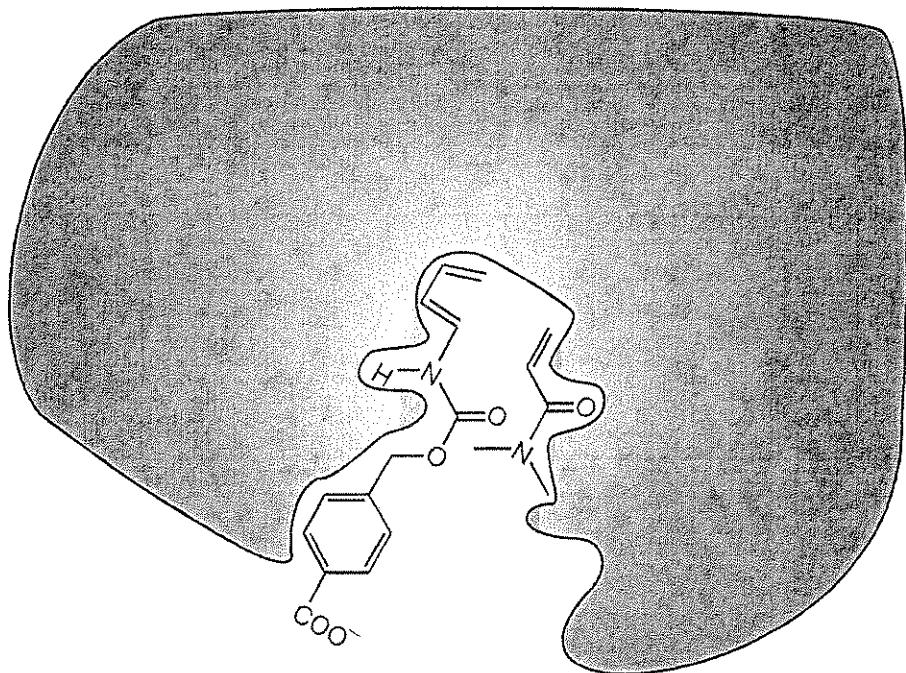


NOMBRE:

Código: MEX

c. La figura 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 mostrado en la figura, 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 structure of the product of the Diels-Alder reaction.

NOMBRE:

Código: MEX

**d.** Considera las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación indicar si la misma es Verdadera o Falsa (rodea 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.

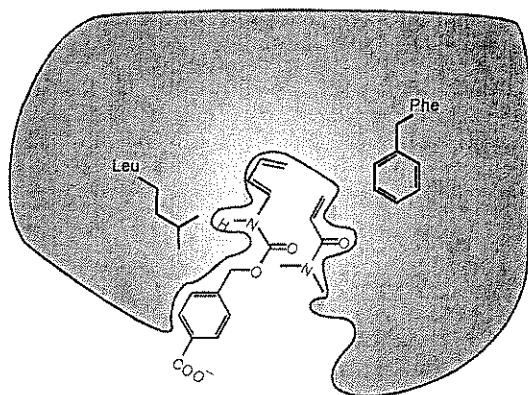
**Verdadero**      **Falso**

e. Se prepararon las versiones modificadas de las enzimas artificiales con diferentes actividades catalíticas (enzimas I, II, III y IV), que están en la figura abajo. Se muestran dos residuos aminoácidos que difieren en estas enzimas. Supón 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.

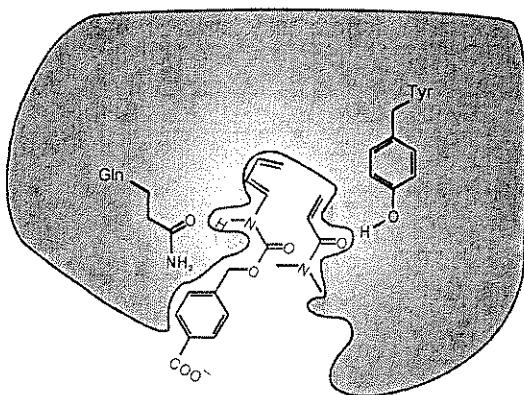
De estas cuatro enzimas, cuál de ella causaría el mayor aumento en la velocidad de reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?

Enzima #

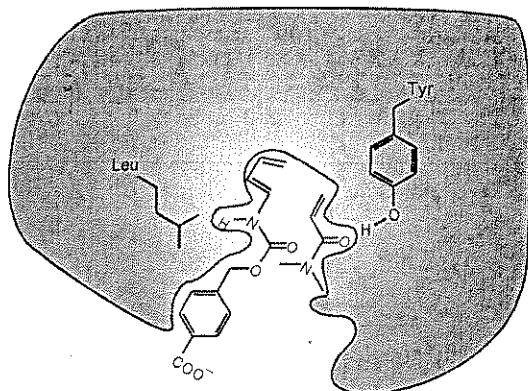
Enzyme I



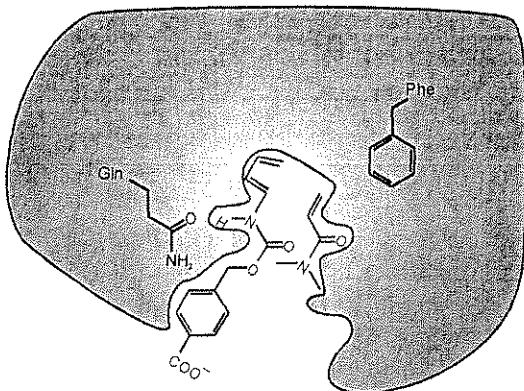
Enzyme II



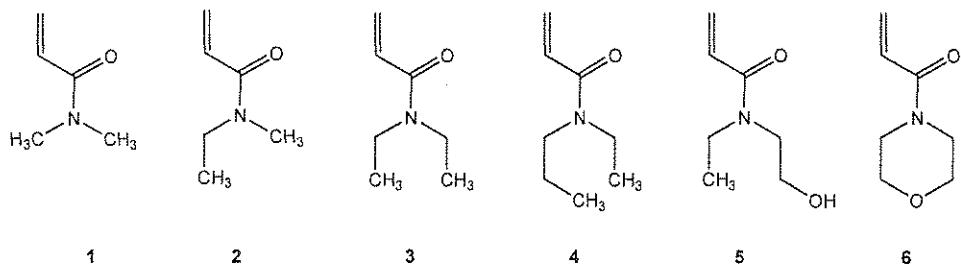
Enzyme III



Enzyme IV



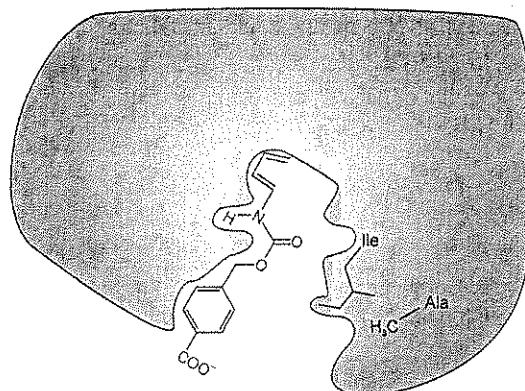
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales **V** y **VI** (ver abajo) fue probada usando los dienófilos **1 – 6** mostrados abajo.



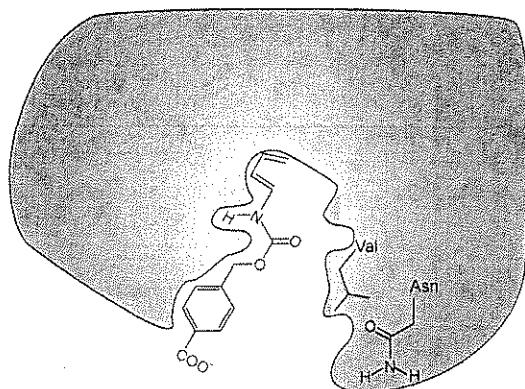
El dienófilo #**1** reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver abajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, cuál de ellos reaccionaría más rápidamente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

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI

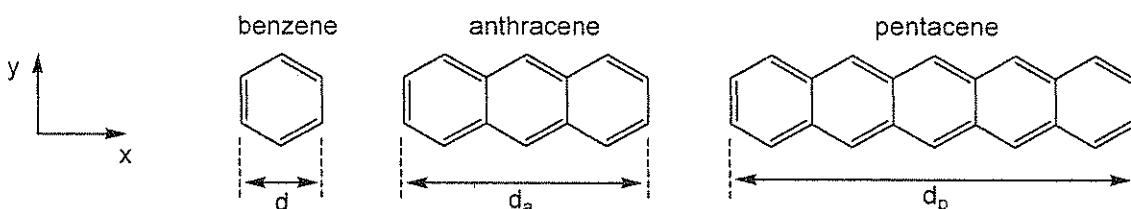


## PROBLEMA 8

8.3% del Total

| A | b-i | b-ii | b-iii | b-iv | b-v | c-i | c-ii | c-iii | 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 del medio interestelar. Este ejercicio trata sobre los llamados PAHs lineales, es decir, aquellos con un ancho de sólo un anillo bencénico, pero con mientras longitud 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  $\pi$  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, supón que los electrones  $\pi$  del benceno pueden modelarse como confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones  $\pi$  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: MEX

En esta ecuación,  $n_x$  y  $n_y$  son los números cuánticos para los estados de energía, y pueden ser números enteros entre 1 e  $\infty$ ,  $h$  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  $\pi$  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 las dimensiones (x) y (y) en la unidad de benceno tienen ambos una longitud  $d$ . 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  $\pi$  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:

$\overline{\uparrow\downarrow}(3; 2)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(9; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(2; 2)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(1; 2)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(8; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(7; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(6; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(5; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(4; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(3; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(2; 1)$   
 $\overline{\uparrow\downarrow}(1; 1)$

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  $\pi$  en el antraceno. Además, deberás completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos ( $n_x$ ;  $n_y$ ) que debes calcular. 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: MEX

iv. Generalmente, la reactividad de los PAHs está relacionada en forma inversa con la diferencia de energía  $\Delta E$  entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones  $\pi$  y el nivel de energía más bajo desocupado. Calcula la diferencia de energía  $\Delta E$  (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 o 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 (puede no tratarse de valores reales).

$\Delta E$  para benceno:

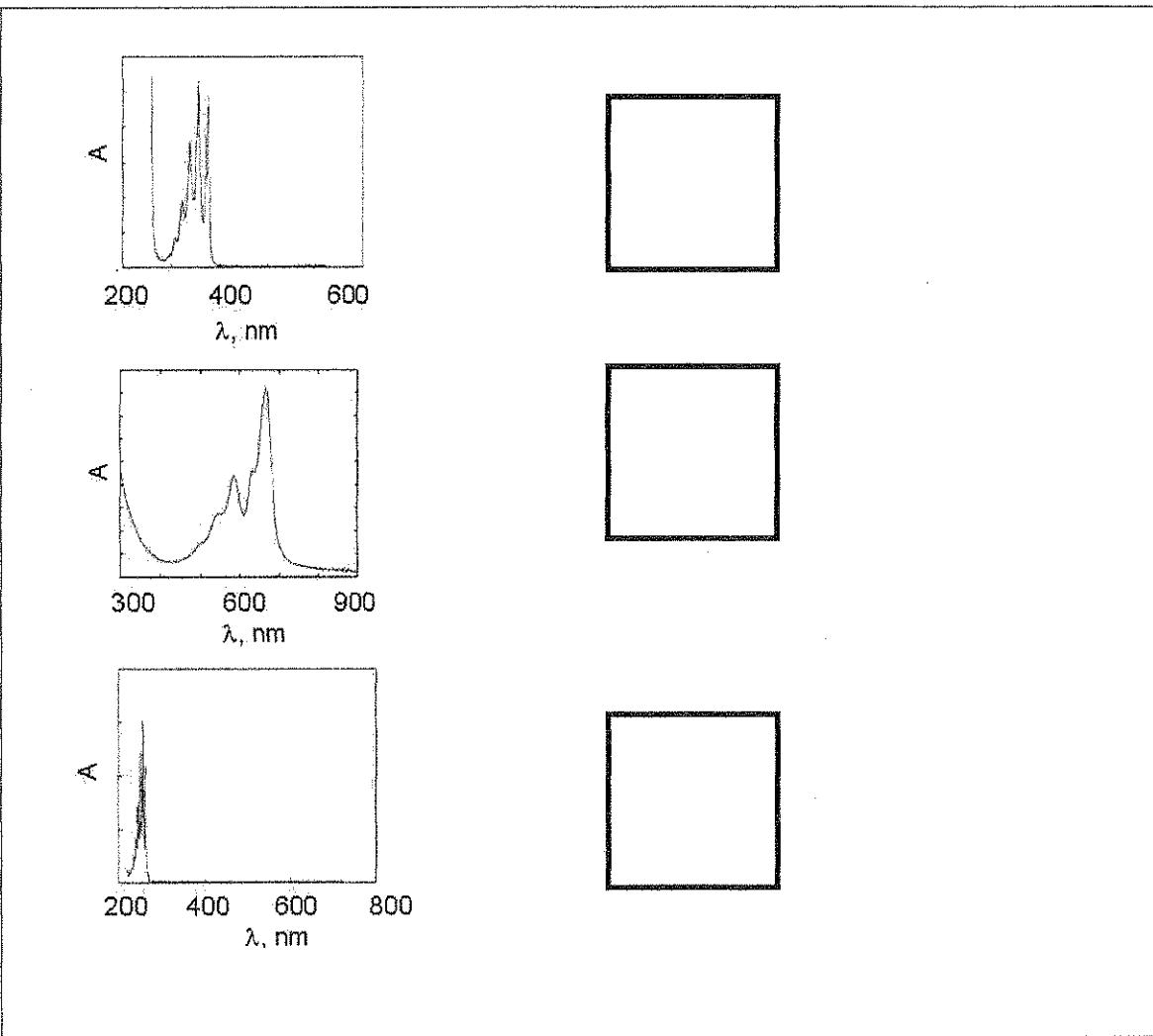
$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  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.

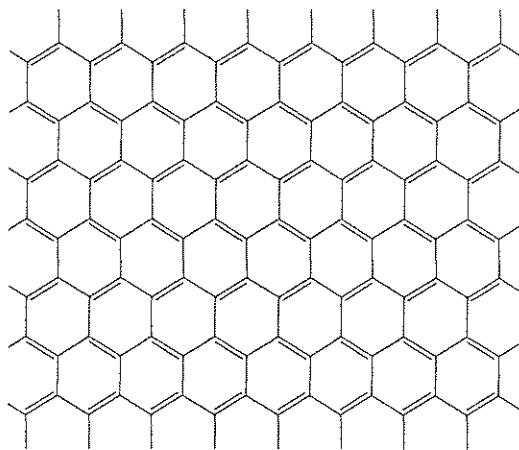


c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con esencialmente un largo infinito en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov recibieron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

NOMBRE:

Código: MEX

Considera 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.



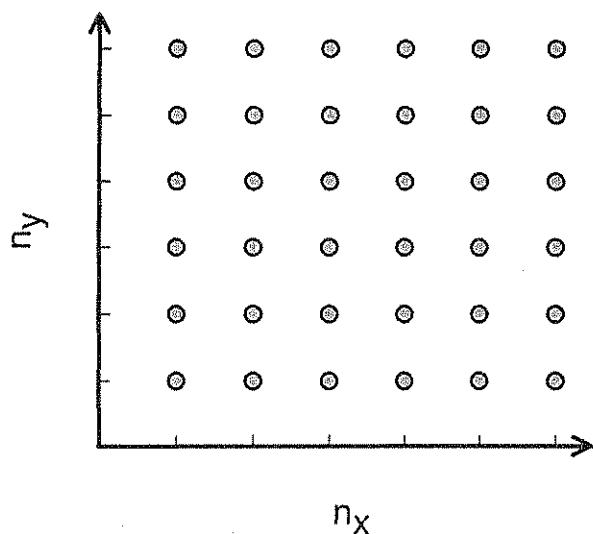
- i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Calcula el número de electrones  $\pi$  en una lámina de grafeno de (25 nm x 25 nm). Para este problema puedes ignorar los electrones del borde (es decir, aquellos por fuera de los hexágonos completos en la figura).

NOMBRE:

Código: MEX

ii. Podemos considerar a los electrones  $\pi$  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  $n_y$ . Determina la energía del nivel de Fermi para una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 nm, relativa al nivel más bajo ocupado. Aunque 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 un arreglo bidimensional (ver figura abajo) 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: MEX



iii. La conductividad de materiales tipo grafeno se relaciona en forma inversa con la diferencia de energía (gap) entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utiliza tus análisis y conocimientos de los electrones  $\pi$  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 |
|-------|-------|-------|