

Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

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

# Instrucciones

- Escriba su nombre y código en cada página.
- Este examen consta de **49** páginas, con **8** problemas y una tabla periódica.
- Usted tiene 5 horas para resolver los problemas del examen. Comience solo cuando se dé la orden de **INICIO (START)**.
- Utilice solamente el lapicero y la calculadora que se le han proporcionado.
- Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros correspondientes. Cualquier cosa que esté escrita en otro parte del cuadernillo no será calificada. Use la parte posterior de las hojas del examen si necesita papel de borrador.
- Cuando sea necesario, escriba todos los cálculos relevantes en los recuadros correspondientes. Solo se otorgará puntaje completo para las respuestas correctas si usted ha mostrado el desarrollo del problema.
- Cuando haya terminado el examen, ponga su cuadernillo en el sobre que le ha sido proporcionado. No selle el sobre.
- Debe **detener** su trabajo cuando se dé la orden de **FIN (STOP)**.
- No abandone su asiento hasta que sus supervisores se lo permitan.
- La versión oficial de este examen, en inglés, estará a su disposición para cualquier aclaración, si usted lo solicita.

# 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 general de los gases ideales,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocidad de la luz,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

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

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

Presión atmosférica,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Cero en la escala Celsius,  $273.15 \text{ K}$

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

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

Ecuación de un círculo,  $x^2 + y^2 = r^2$

Área de un círculo,  $\pi r^2$

Perímetro de un círculo,  $2\pi r$

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

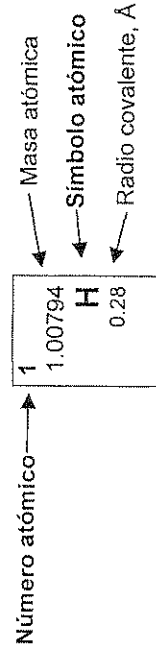
Área de una esfera:  $4\pi r^2$

Ley de difracción de Bragg:  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$

Nombre:

Código: PER

1	1	1.00794 <b>H</b> 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	3	6.941 <b>Li</b>	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3	11	22.9898 <b>Na</b>	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
4	19	39.0983 <b>K</b>	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	37	85.4678 <b>Rb</b>	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	55	132.905 <b>Cs</b>	56	57-71 <b>Ba</b> <b>La-Lu</b>	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	(223.02) <b>Fr</b>	88	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 <b>La</b> 1.87	140.115 <b>Ce</b> 1.83	140.908 <b>Pr</b> 1.82	144.24 <b>Nd</b> 1.81	(144.91) <b>Pm</b> 1.83	150.36 <b>Sm</b> 1.80	151.965 <b>Eu</b> 2.04	157.25 <b>Gd</b> 1.79	158.925 <b>Tb</b> 1.76	162.50 <b>Dy</b> 1.75	164.930 <b>Ho</b> 1.74	167.26 <b>Er</b> 1.73	168.934 <b>Tm</b> 1.72	173.04 <b>Yb</b> 1.94	174.04 <b>Lu</b> 1.72
89 (227.03) <b>Ac</b> 1.88	90 232.038 <b>Th</b> 1.80	91 231.036 <b>Pa</b> 1.56	92 238.029 <b>U</b> 1.38	93 (237.05) <b>Np</b> 1.55	94 (244.06) <b>Pu</b> 1.59	95 (243.06) <b>Am</b> 1.73	96 (247.07) <b>Cm</b> 1.74	97 (247.07) <b>Bk</b> 1.72	98 (251.08) <b>Cf</b> 1.99	99 (252.08) <b>Es</b> 2.03	100 (257.10) <b>Fm</b> 1.74	101 (258.10) <b>Md</b> 1.72	102 (259.1) <b>No</b> 1.94	103 (260.1) <b>Lr</b> 1.72

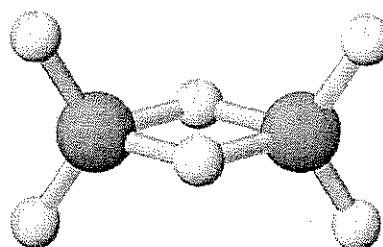
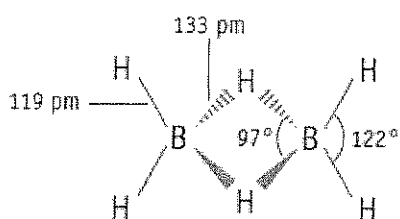
## PROBLEMA 1

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 de los hidruros de boro fue desarrollada inicialmente por Alfred Stock (1876-1946). Hasta el momento, se han caracterizado más de 20 hidruros de boro moleculares neutros, con la fórmula general  $B_xH_y$ . El hidruro de boro más simple es  $B_2H_6$  (diborano).



i. Utilizando los datos que se dan a continuación, deduzca la **fórmula** molecular para dos miembros adicionales de la serie de los hidruros de boro, A y B.

Sustancia	Estado (25 °C, 1 bar)	Porcentaje de boro (en masa)	Masa molar (g/mol)
A	Líquido	83.1	65.1
B	Sólido	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

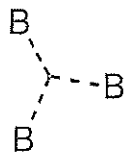
Nombre:

Código: PER

ii. William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus “estudios de las estructuras de los hidruros de boro, que esclarecen los problemas relacionados con el enlace químico”. Lipscomb se dio cuenta de que, *en todo hidruro de boro, cada átomo de boro tiene un enlace normal de 2 electrones con al menos un átomo de hidrógeno (B–H)*. Sin embargo, también se dan otros tipos de enlace adicionales y él desarrolló un sistema para describir la estructura de un borano mediante la asignación de un número *styx*, donde:

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

t = número de enlaces tricéntricos BBB en la molécula



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

x = número de grupos BH<sub>2</sub> en la molécula

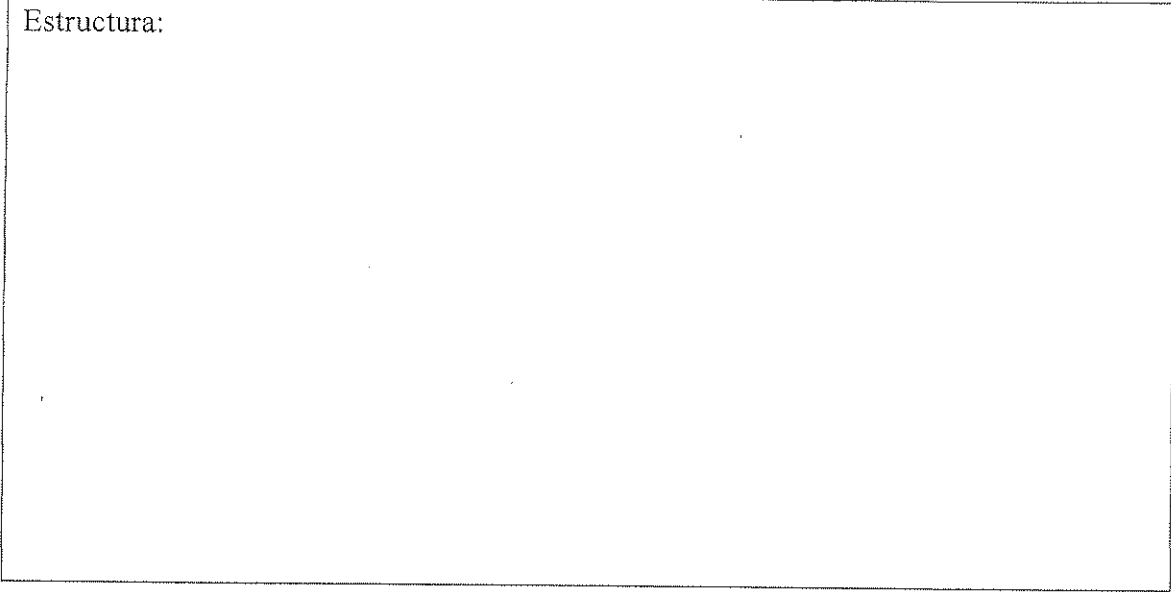
El número *styx* para el B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es 2002. Proponga una estructura para el tetraborano, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, con número *styx* de 4012.

Nombre:

Código: **PER**

iii. Se tiene un compuesto formado por boro, carbono, cloro, y oxígeno ( $B_4CCl_6O$ ). Los estudios espectrales indican que la molécula tiene dos tipos de átomos de B, con geometrías tetraédrica y trigonal plana, en una relación de 1:3, respectivamente. Los espectros son consistentes también con un enlace triple CO. Dado que la fórmula de la molécula es  $B_4CCl_6O$ , sugiera una estructura para la misma.

Estructura:



Nombre:

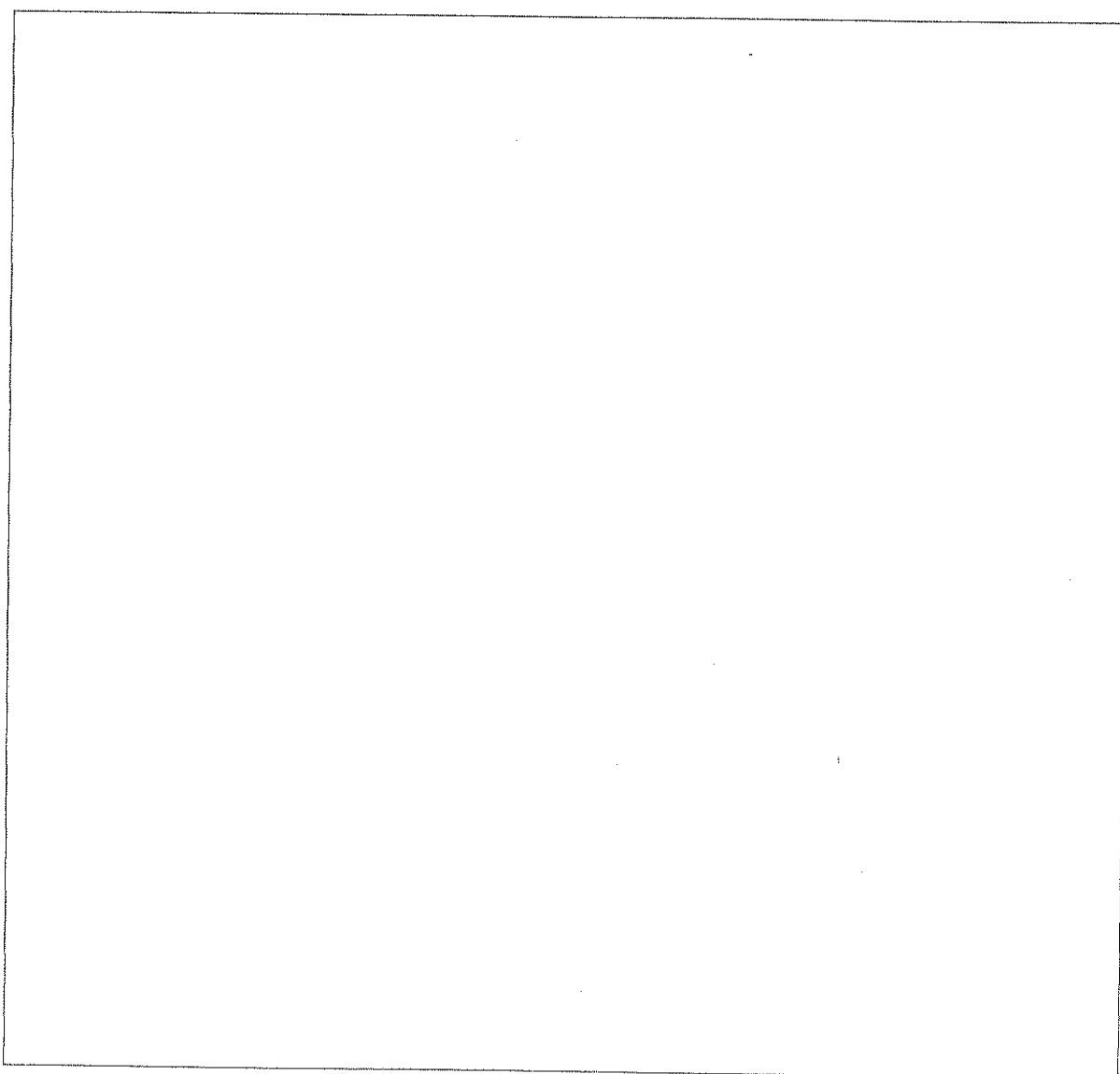
Código: PER

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

Determine la entalpía de disociación del enlace simple B-B en el  $B_2Cl_4(g)$  utilizando la información siguiente:

<b>Enlace</b>	<b>Entalpía de Disociación de Enlace (kJ/mol)</b>
B-Cl	443
Cl-Cl	242

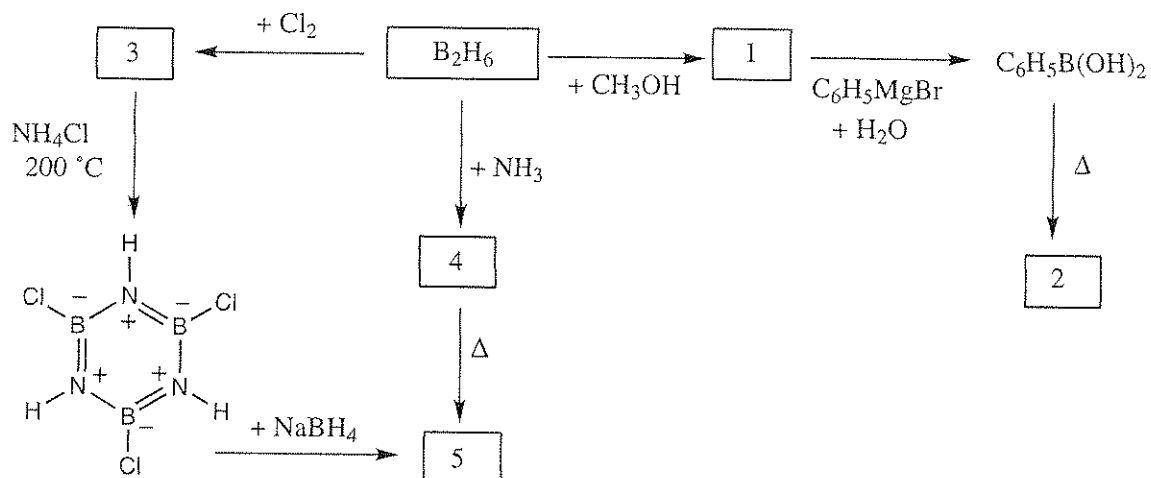
<b>Compuesto</b>	<b><math>\Delta_f H^\circ</math> (kJ/mol)</b>
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





## c. Química del Diborano

Escriba la estructura de cada compuesto numerado en el esquema que se muestra a continuación. Cada uno de los compuestos numerados contiene boro.



## NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto 5 es  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- En todas las reacciones se utilizó un exceso de reactivos.
- Cuando se coloca  $0.312\text{ g}$  del compuesto 2 en  $25.0\text{ g}$  de benceno, se observa una disminución de  $0.205\text{ }^\circ\text{C}$  en el punto de congelación. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es  $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$ .

Nombre:

Código: PER

Número	Estructura Molecular del Compuesto
1	
2	
3	
4	
5	

## PROBLEMA 2

7.8% del total

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

**Compuestos de Platino(II), Isómeros, y efecto *Trans*.**

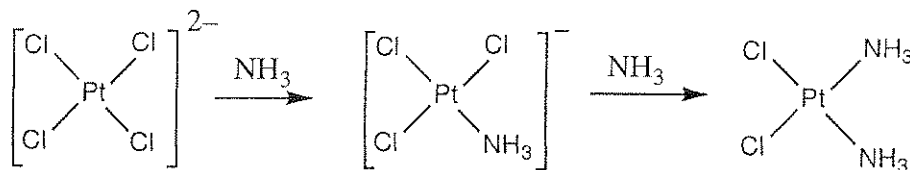
El platino y otros metales del grupo 10 forman complejos cuadrado planos y los mecanismos de sus reacciones han sido estudiados ampliamente. Por ejemplo, se sabe que las reacciones de sustitución de estos complejos, se llevan a cabo con retención de la estereoquímica.



También se sabe que la velocidad de la sustitución del ligando X por el ligando Y depende de la naturaleza del ligando *trans* a X, es decir, del ligando T. Esto se conoce como el *efecto trans*. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de la sustitución en la posición trans disminuye de izquierda a derecha.



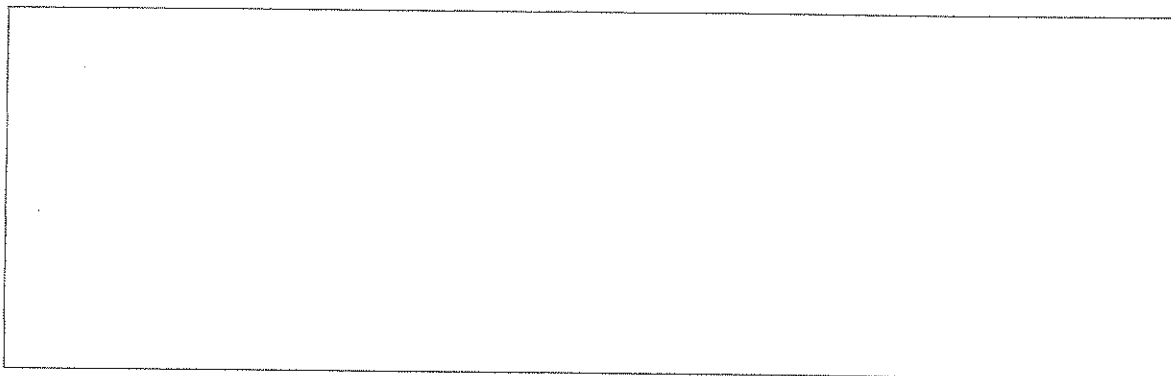
La preparación de *cis*- y *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> depende del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, un agente de quimioterapia contra el cáncer llamado comúnmente cisplatino, involucra la reacción de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> con amoníaco.



Nombre:

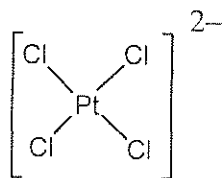
Código: PER

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

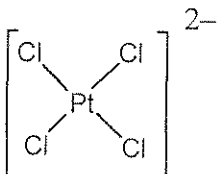


ii. Escriba esquemas de reacción que muestren la preparación en solución acuosa de cada uno de los estereoisómeros de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  utilizando  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{NO}_2^-$  como reactivos. Incluya en sus esquemas el(los) intermediario(s) de reacción, si los hubiera. Las reacciones están controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

Isómero *cis*:

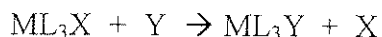


Isómero *trans*:



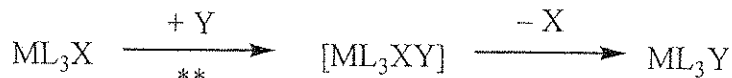
**b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución de Complejos Cuadrado Planos**

Las sustituciones del ligando X por el ligando Y en complejos cuadrado planos



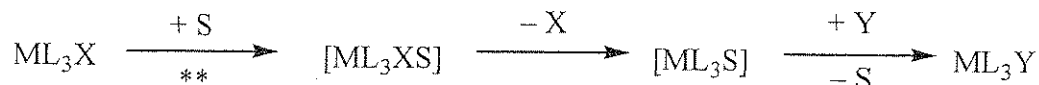
pueden ocurrir por cualquiera de las siguientes rutas:

- *Sustitución directa*: El ligando entrante Y se une al centro metálico y forma un complejo pentacoordinado, del cual se elimina rápidamente el ligando X para dar el producto,  $ML_3Y$ .



\*\* = etapa determinante de la velocidad, Constante de velocidad =  $k_Y$

- *Sustitución asistida por solvente*: Una molécula del solvente S se une al centro metálico para dar  $ML_3XS$ , el cual elimina X para dar  $ML_3S$ . El ligando Y desplaza a S rápidamente para producir  $ML_3Y$ .



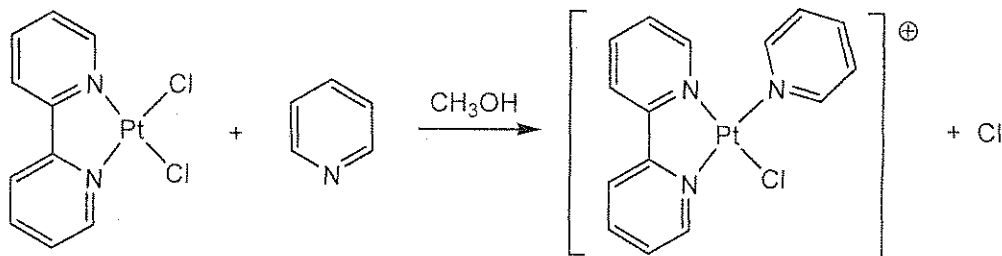
\*\* = etapa determinante de la velocidad, Constante de velocidad =  $k_S$

La ley de velocidad total para estas sustituciones es

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

Cuando  $[Y] \gg [ML_3X]$ , se tiene que la Velocidad =  $k_{obs}[ML_3X]$ .

Los valores de  $k_S$  y  $k_Y$  dependen de los reactantes y del solvente involucrado. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando  $Cl^-$  por la piridina ( $C_5H_5N$ ) en el complejo cuadrado plano de platino(II),  $ML_2X_2$ . (El esquema que se dio anteriormente para  $ML_3X$  se aplica también a  $ML_2X_2$ .)



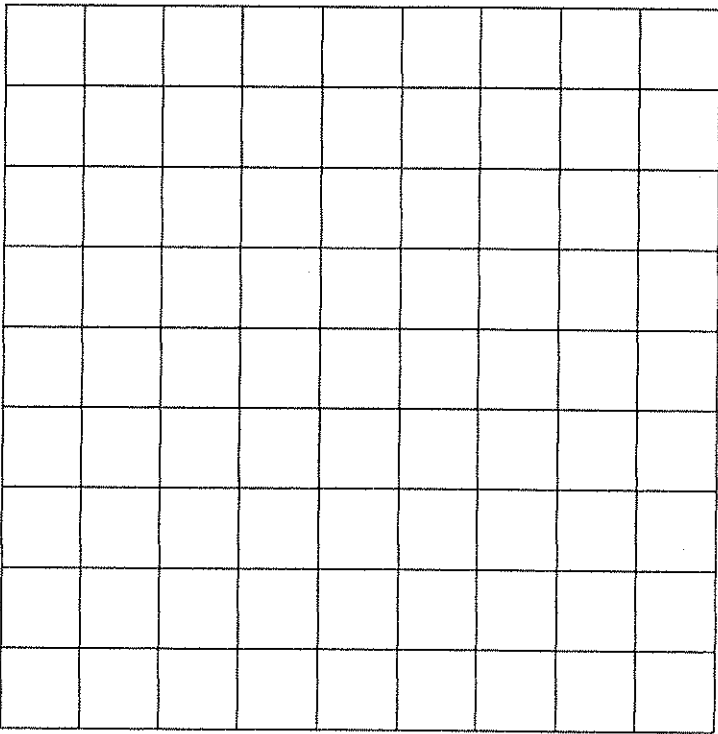
En la siguiente tabla se da información para la reacción a 25 °C en metanol en la cual  $[piridina] \gg$  la concentración del complejo de platino.

Nombre:

Código: PER

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

i. Calcule los valores de  $k_s$  y  $k_V$ . Escriba las unidades apropiadas para cada constante. Se le está proporcionando un área cuadriculada, por si desea utilizarla.

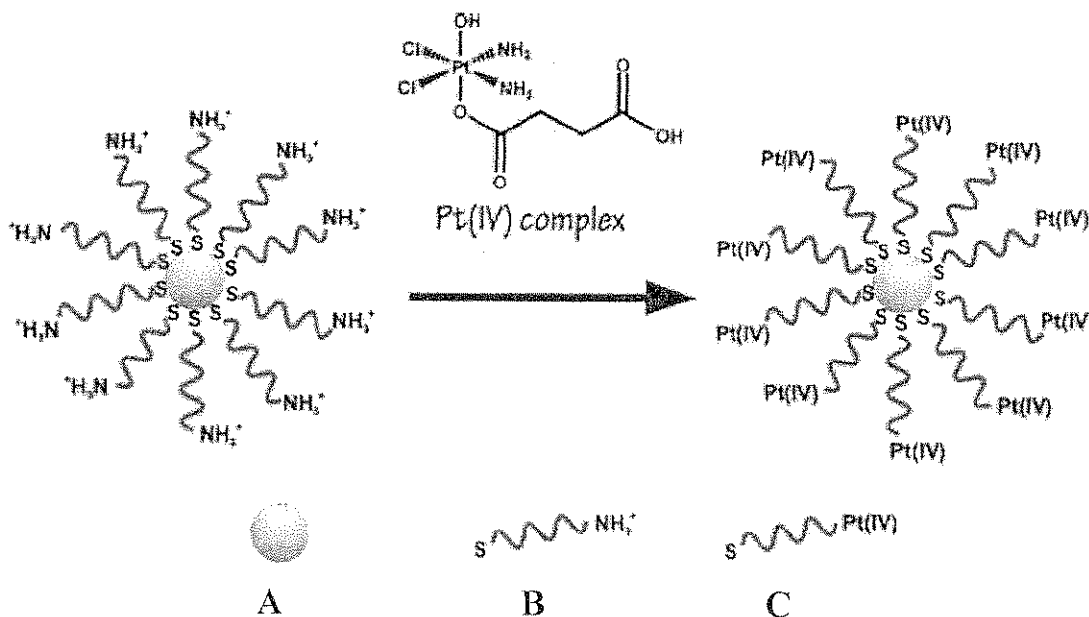
A large empty grid for calculations, consisting of 10 columns and 10 rows of squares.

ii. Cuando  $[piridina] = 0.10 \text{ mol/L}$ , ¿cuál de los siguientes enunciados es correcto? (Marque el recuadro correspondiente a la respuesta correcta.)

<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto de piridina se forma por la ruta de sustitución asistida por solvente ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto de piridina se forma por la ruta de sustitución directa ( $k_Y$ ).
<input type="checkbox"/>	Las cantidades de producto obtenido por ambas rutas son similares.
<input type="checkbox"/>	No se puede sacar conclusiones en relación a las cantidades relativas de producto obtenido por ambos caminos.

### c. Un agente de quimioterapia

En un esfuerzo por mejorar el efecto del cisplatino en células cancerosas, el grupo del profesor Lippard en el MIT unió un complejo de platino(IV) a oligonucleótidos que estaban unidos a nanopartículas de oro.



- A. Nanopartícula de oro  
 B. Oligonucleótido  
 C. Complejo de Pt(IV) unido al oligonucleótido

En los experimentos se utilizaron nanopartículas de oro con un diámetro de 13 nm. Cada nanopartícula está unida a 90 grupos oligonucleótido, de los cuales el 98% está unidos al complejo de Pt(IV). Suponga que el recipiente de reacción utilizado para

Nombre:

Código: **PER**

tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1.0 mL y que la solución es  $1.0 \times 10^{-6}$  M en Pt. **Calcule la masa de oro y de platino utilizadas en este experimento.** (La densidad del oro es  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

**Masa de platino**

**Masa de oro**



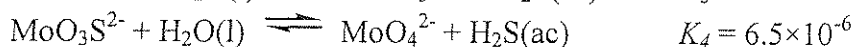
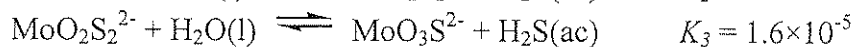
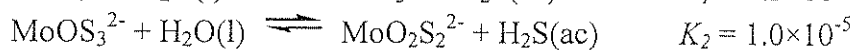
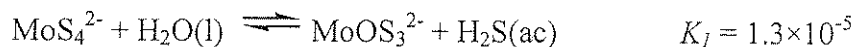
## PROBLEMA 3

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,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por reemplazo de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en lugares de aguas profundas como el Mar Negro, donde la reducción del sulfato produce  $\text{H}_2\text{S}$ . La transformación de molibdato a tiomolibdato produce una rápida pérdida del Mo (un elemento traza esencial para la vida) que se encuentra disuelto en el agua de mar, ya que este pasa a formar parte de los sedimentos.

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



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

Nombre:

Código: **PER**

Las soluciones que contienen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ , absorben de forma despreciable en el rango de longitud del espectro visible. Los coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) a estas dos longitudes de onda se muestran en la siguiente tabla:

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

b. Una solución que no está en equilibrio contiene una mezcla de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  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 la solución es 0.365 a 468 nm y 0.213 a 395 nm. Calcule las concentraciones de los aniones de las tres especies que contienen Mo en esta mezcla.

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

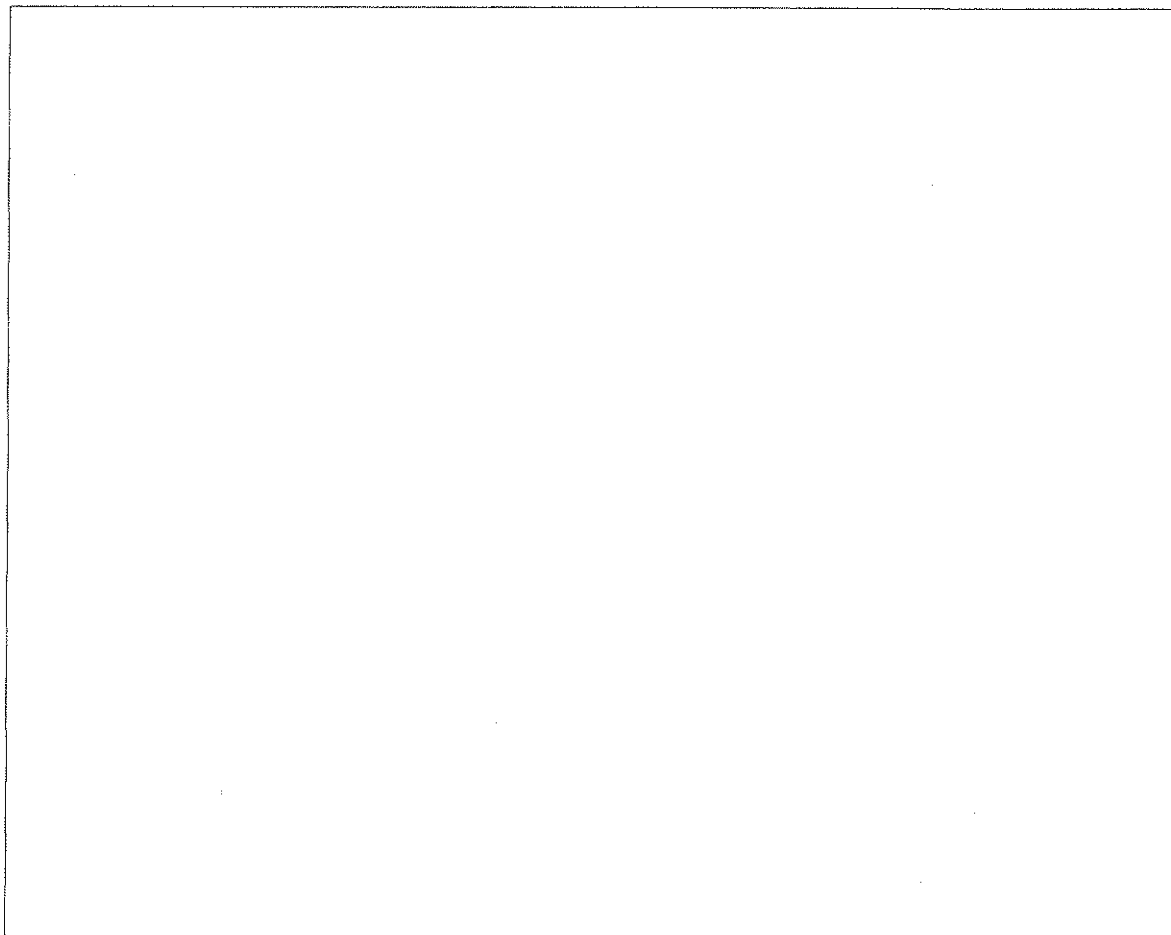
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Nombre:

Código: **PER**

c. Una solución 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. Calcule las concentraciones finales en el equilibrio de  $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$ , y de todos los cinco iones que contienen Mo ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). No tenga en cuenta la posibilidad de que el  $\text{H}_2\text{S}$  puede ionizarse a  $\text{HS}^-$  bajo ciertas condiciones de pH. *(Se asignará un tercio del puntaje por escribir las 6 ecuaciones independientes que describen el problema y dos tercios del puntaje por las concentraciones correctas.)*

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



Nombre:

Código: **PER**

ii. Calcule las seis concentraciones de los iones realizando aproximaciones apropiadas. Dé sus respuestas con dos cifras significativas.

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

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

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

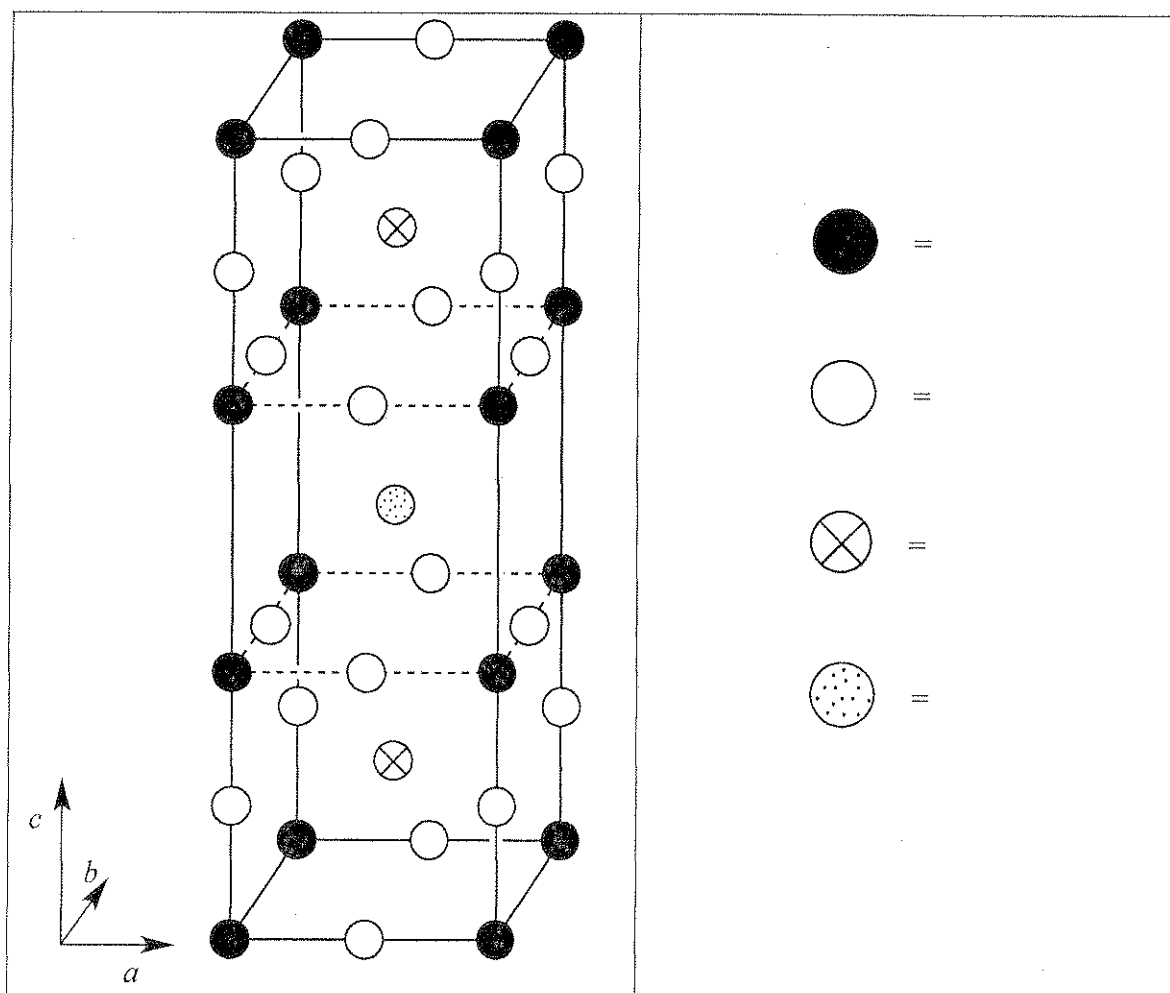
## PROBLEMA 4

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

a. A continuación se muestra una celda unitaria de la estructura cristalina ideal del YBCO. Identifique qué esfera corresponde a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: **PER**

En realidad, la estructura verdadera es ortorrómbica ( $a \neq b \neq c$ ), 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  $a = b = (c/3)$ , calcule los valores de  $a$  y  $c$ .

$a =$

$c =$

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

Densidad=

Nombre:

Código: **PER**

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 hervir por 10 min para expulsar los gases disueltos, la solución se hace reaccionar con un exceso de una solución de KI y se torna de color amarillo-café. Esta solución se puede titular con una solución de tiosulfato (el indicador para determinar el punto final es almidón). Si el YBCO se añade directamente, bajo atmósfera de Ar, a una solución que es 1.0 M tanto en KI como en HCl, la solución se torna 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 de la reacción que produce la solución descrita en (i) (después de que el oxígeno disuelto ha sido expulsado) con un exceso de KI.

Nombre:

Código: **PER**

**iii.** Escriba la ecuación iónica neta balanceada que describe la titulación de la solución descrita en **(ii)** 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 acuoso con exceso de KI y bajo atmósfera de Ar.



Nombre:

Código: **PER**

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, y se produjo  $O_2$ . Después de hervir la muestra para expulsar los gases, de enfriar, y de añadir 10 mL de la solución 0,7 M de KI bajo atmósfera de Ar, se tituló la solución con tiosulfato, utilizando almidón como indicador. Se usaron  $1,542 \times 10^{-4}$  moles de tiosulfato para llegar al punto final de esta titulación. La segunda muestra de YBCO fue añadida directamente a 7 mL de una solución que era 1,0 M en KI y 0,7 M en HCl, bajo atmósfera de Ar. Para alcanzar el punto final en esta titulación se usaron  $1,696 \times 10^{-4}$  moles de tiosulfato.

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

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

$\delta =$

Nombre:

Código: PER

**PROBLEMA 5**

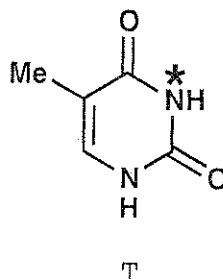
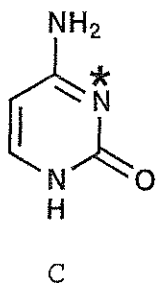
7.0 % del Total

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
-----	---	---

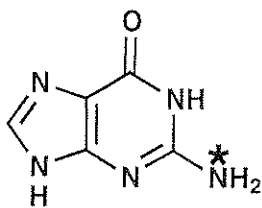
ii. Para justificar su respuesta, **escriba** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula que seleccionó. Indique la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que ha escrito (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)
------

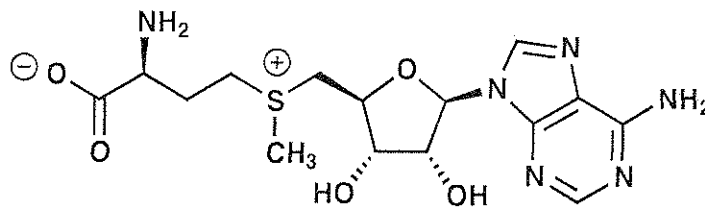
Nombre:

Código: PER

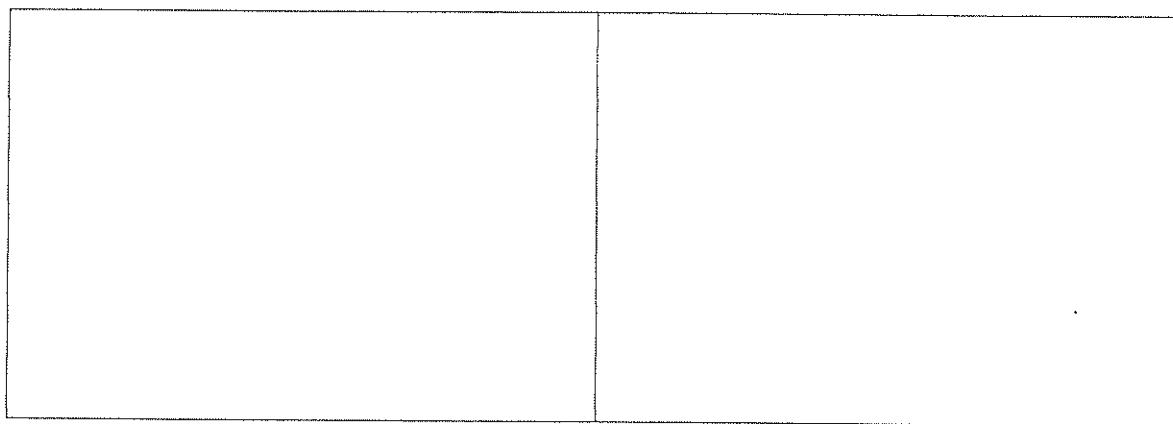
b. Una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (\*), por la S-adenosil metionina (SAM). **Escriba** las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



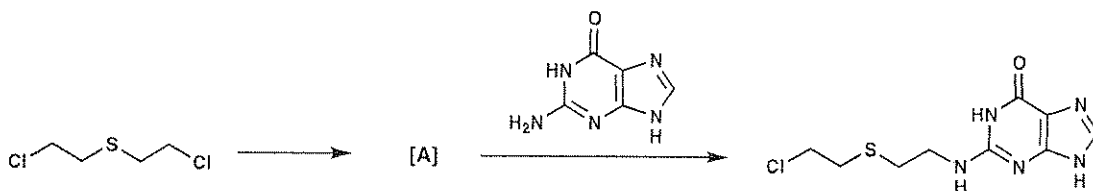
G



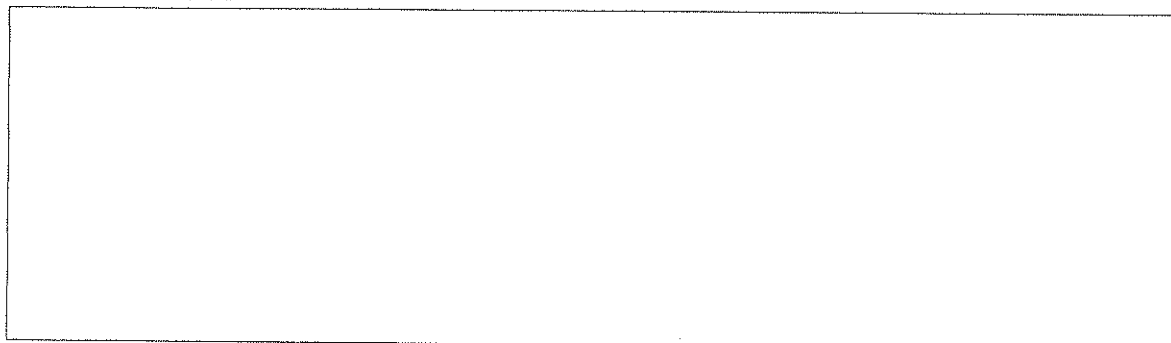
SAM



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 el producto de ácido nucleico que se muestra en la ecuación dada arriba. **Escriba una estructura** para el intermediario A.

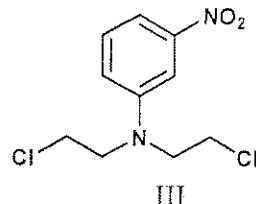
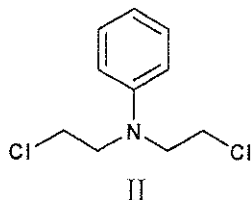
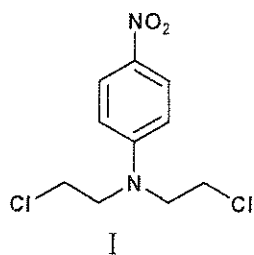


Nombre:

Código: PER

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, seleccione la mostaza más reactiva y la menos reactiva.

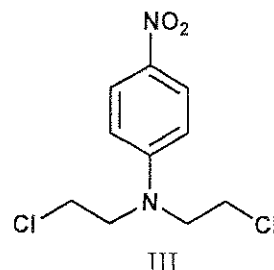
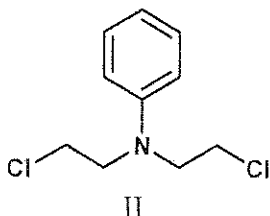
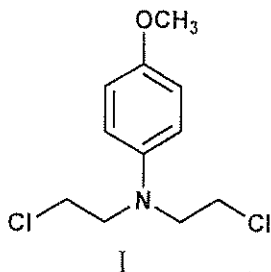
i.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

ii.



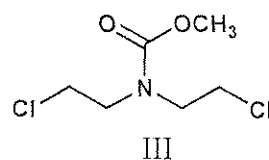
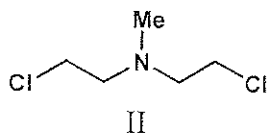
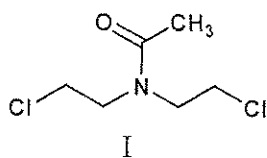
MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

Nombre:

Código: PER.

iii.

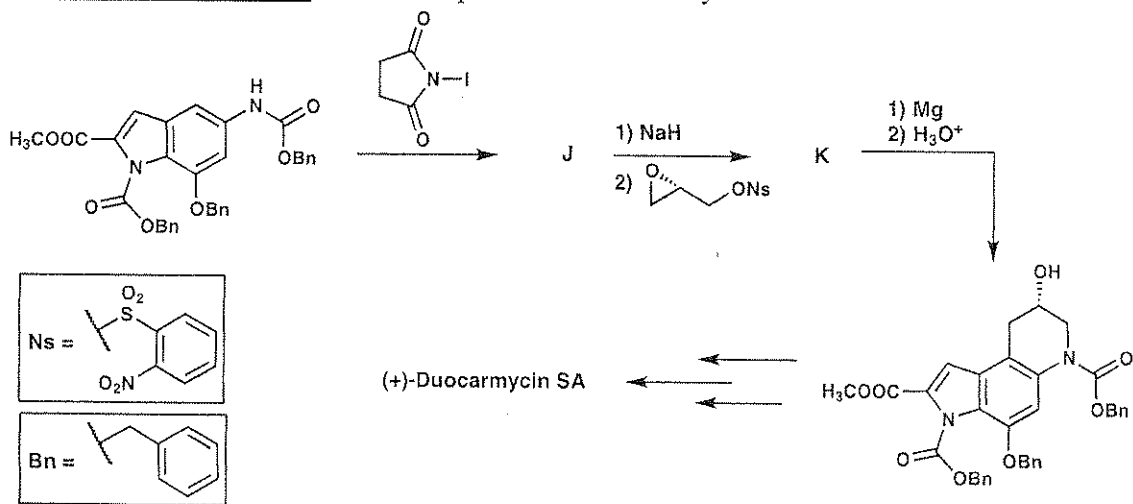


MÁS REACTIVA:

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 (duocarmycin). Abajo se muestran las etapas de una síntesis asimétrica total de dicho producto natural.

Escriba las estructuras de los compuestos aislables J y K.

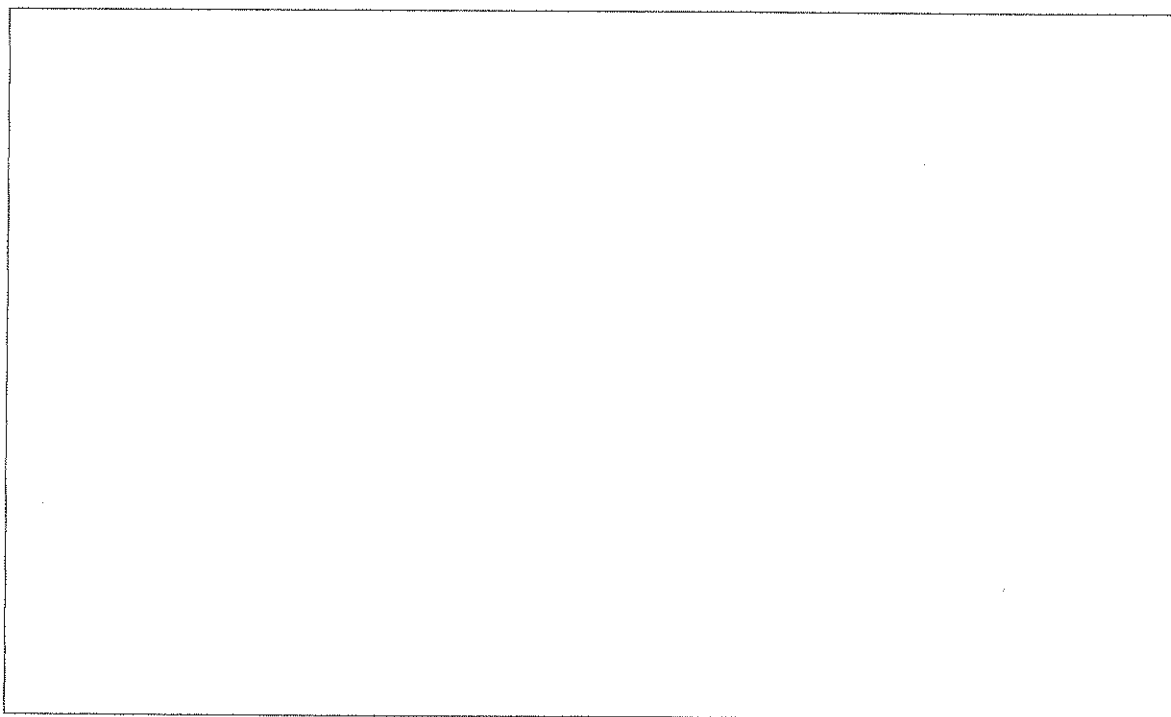
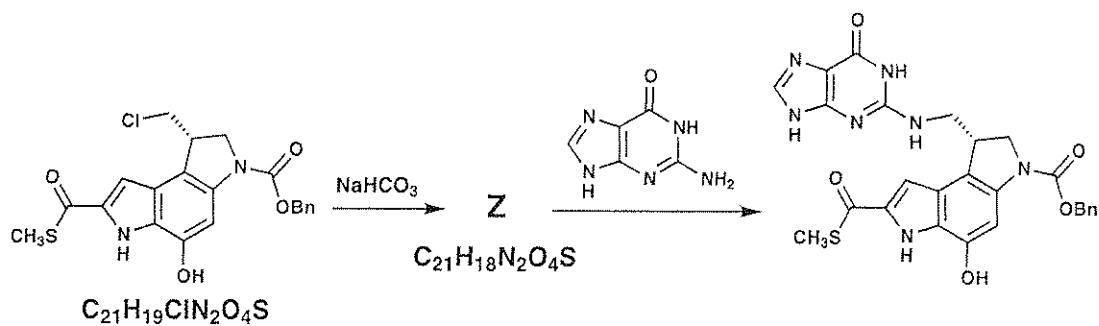


J	K
---	---

Nombre:

Código: PER

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**.

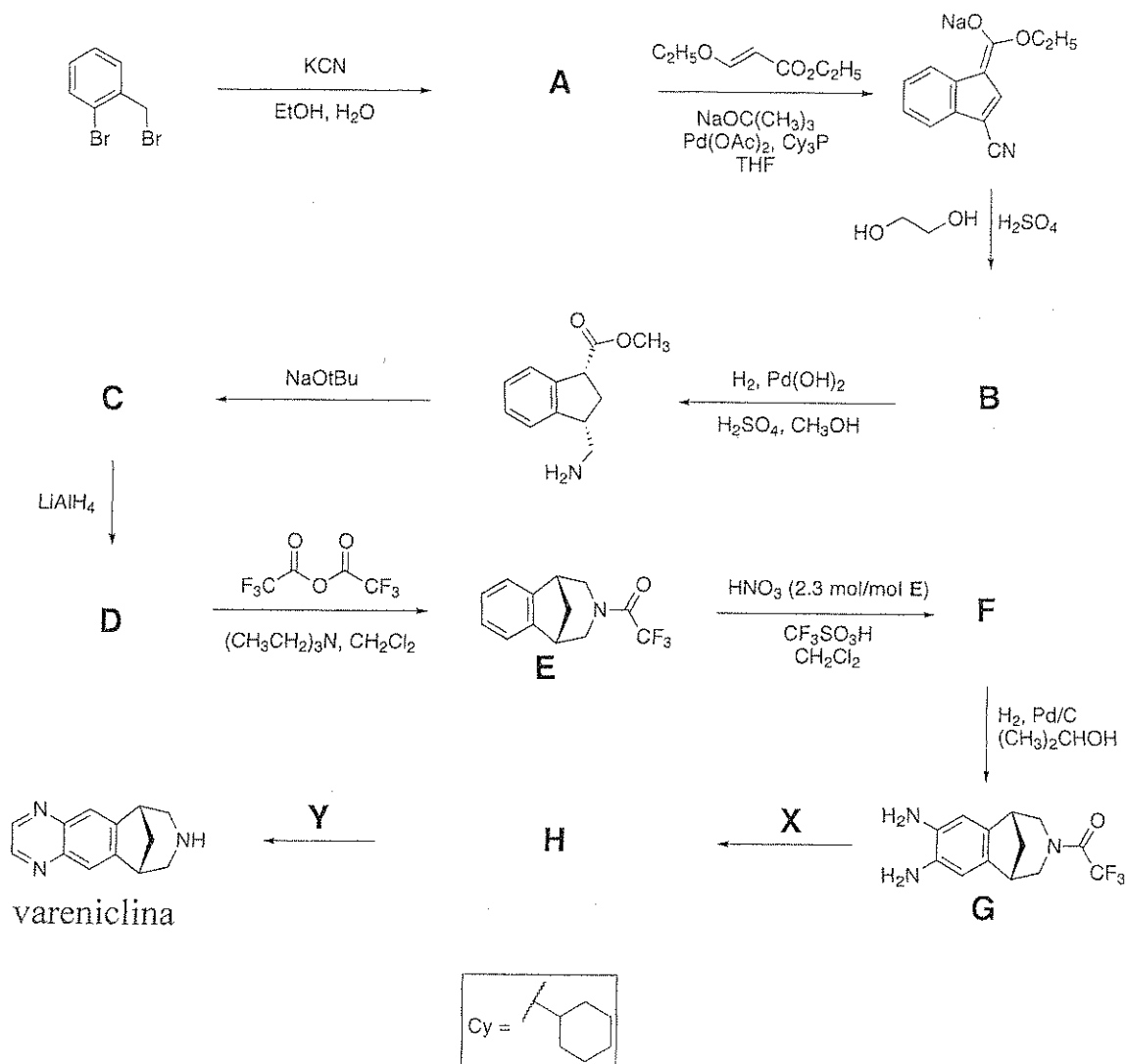


## PROBLEMA 6

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 letras (A-H) no tienen carga, y son especies aislables.

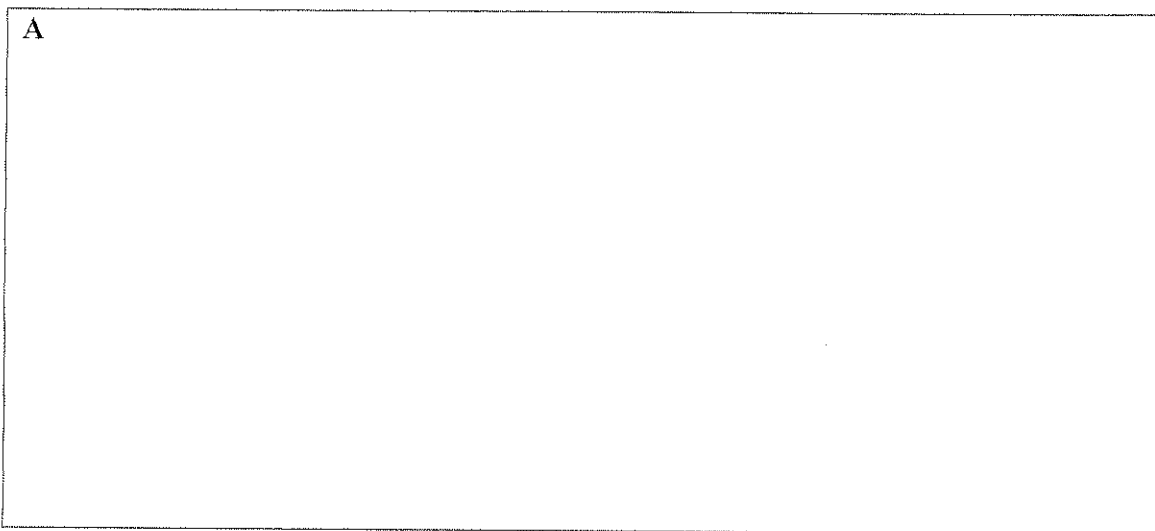


Nombre:

Código: **PER**

a. Sugiera una estructura para el compuesto A.

A

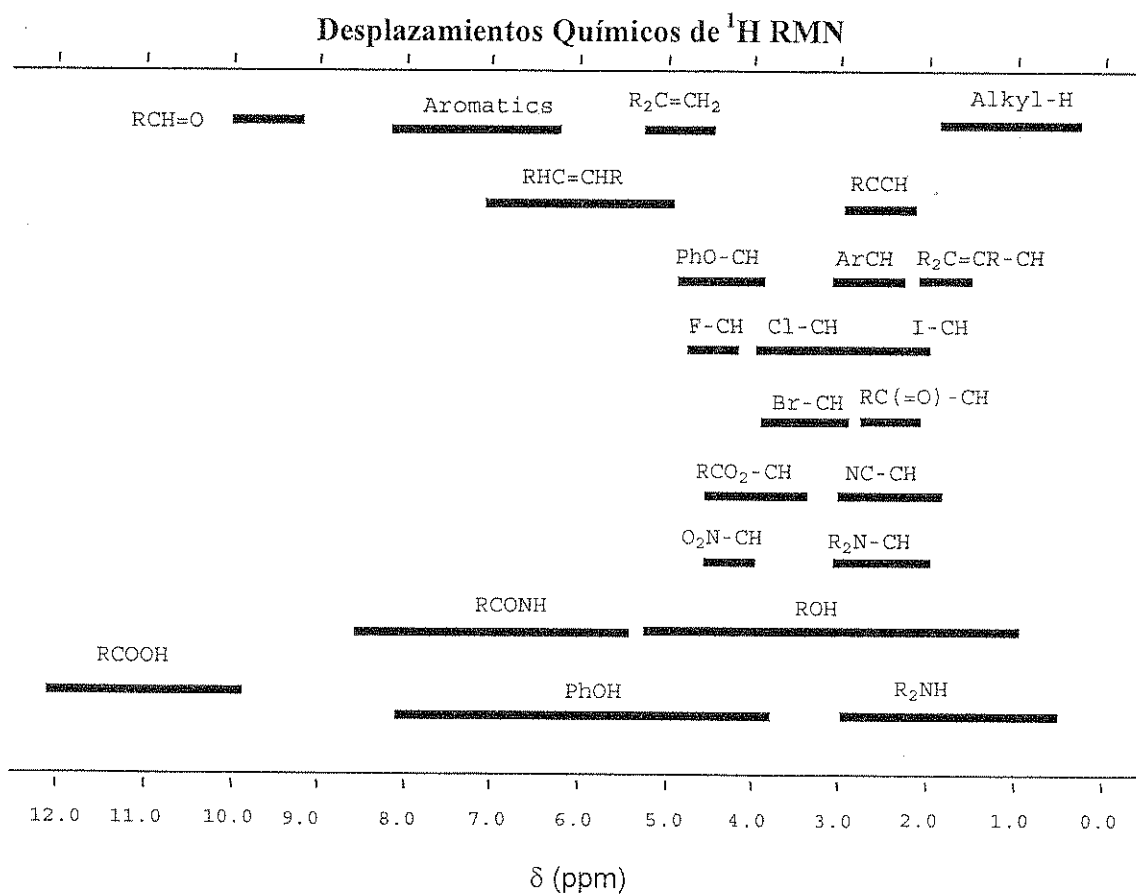
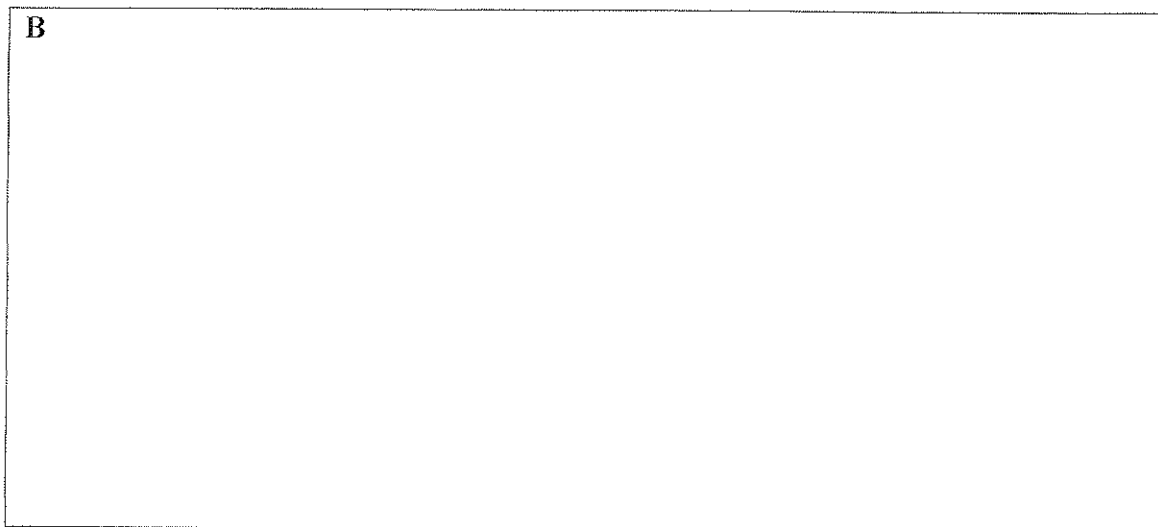




Nombre:

Código: PER

b. Sugiera una estructura para el compuesto **B** que sea consistente con los siguientes datos de  $^1\text{H}$ -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)



Nombre:

Código: PER

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

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

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

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## PROBLEMA 7

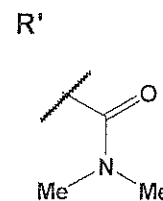
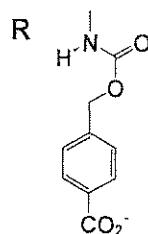
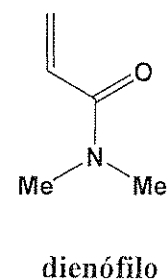
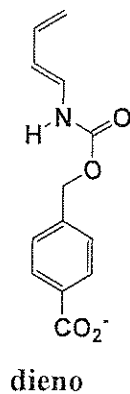
7.5 % del Total

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

Se diseñó una enzima artificial para que se una a las dos moléculas sustrato que se muestran abajo (dieno y dienófilo) y catalice una reacción de Diels-Alder entre ellas.

a. En ausencia de la enzima, hay ocho posibles productos de la reacción de Diels-Alder entre estas dos moléculas.

i. En los recuadros que se dan a continuación, escriba las estructuras de **cualquier** par de posibles productos que sean **regioisómeros** entre sí ( un regioisómero en cada recuadro). Para mostrar la estereoquímica de los productos en sus estructuras, utilice un sistema de cuñas (( **—**) y ( **.....**)). Utilice **R** y **R'** (como se muestra debajo) para representar a los sustituyentes de las moléculas que no están directamente involucrados en la reacción.



--	--

Nombre:

Código: **PER**

ii. En los recuadros que se dan a continuación, escriba las estructuras de cualquier par de posibles productos que sean **enantiómeros** entre sí (un enantiómero en cada recuadro). Utilice un sistema de cuñas (( **—**) y ( **.....**)) en sus estructuras para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilice **R** y **R'** tal como lo hizo en la parte (i).

--	--

iii. En los recuadros que se dan a continuación, escriba la estructura de cualquier par de posibles productos que sean diastereoisómeros entre sí (un diastereoisómero en cada recuadro). Utilice un sistema de cuñas (( **—**) y ( **.....**)) en sus estructuras para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilice **R** y **R'** tal como lo hizo en la parte (i).

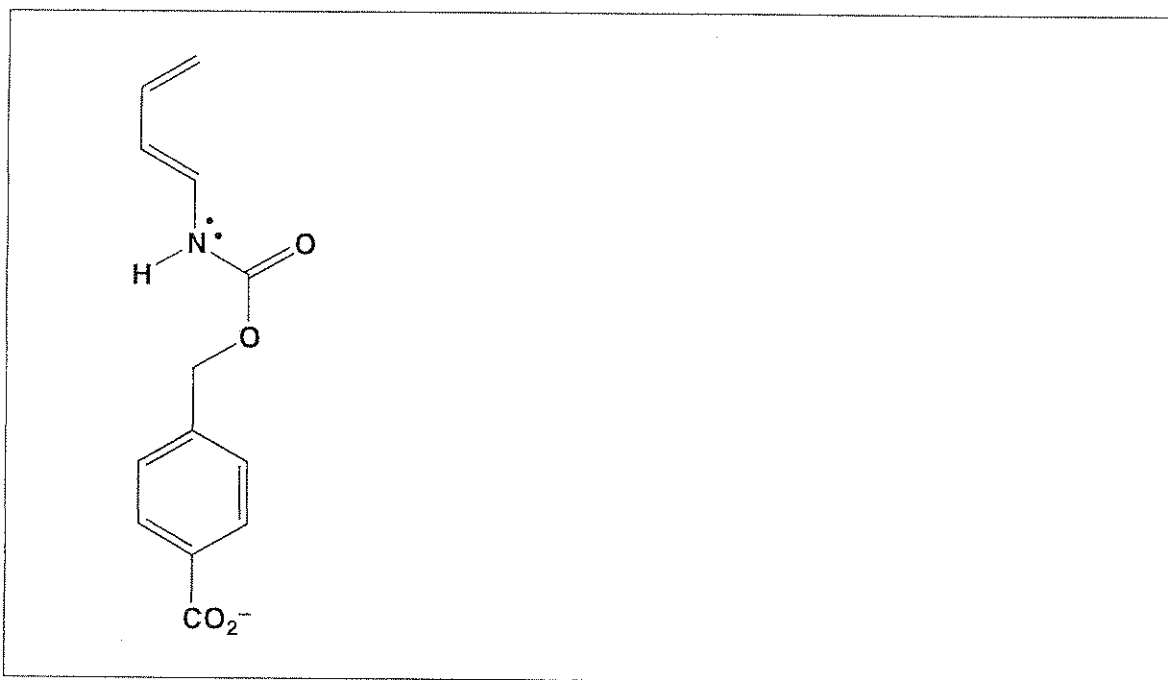
--	--

Nombre:

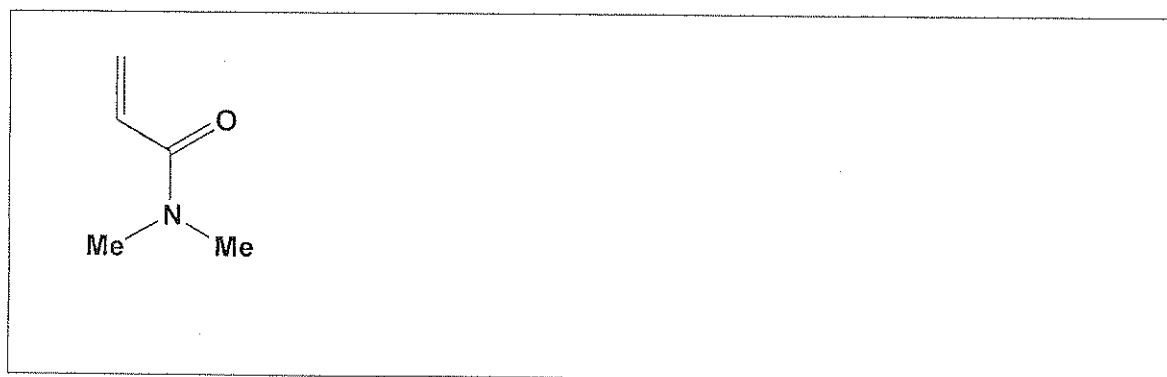
Código: **PER**

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

i. Para el dieno, encierre en un círculo el átomo de carbono que tiene la densidad electrónica incrementada y que, por lo tanto, puede actuar como donador de electrones durante la reacción. Para justificar su respuesta, escriba una estructura resonante del dieno en el recuadro proporcionado. Para la estructura resonante que escribió, indique en los átomos todas las cargas formales que sean diferentes de cero.



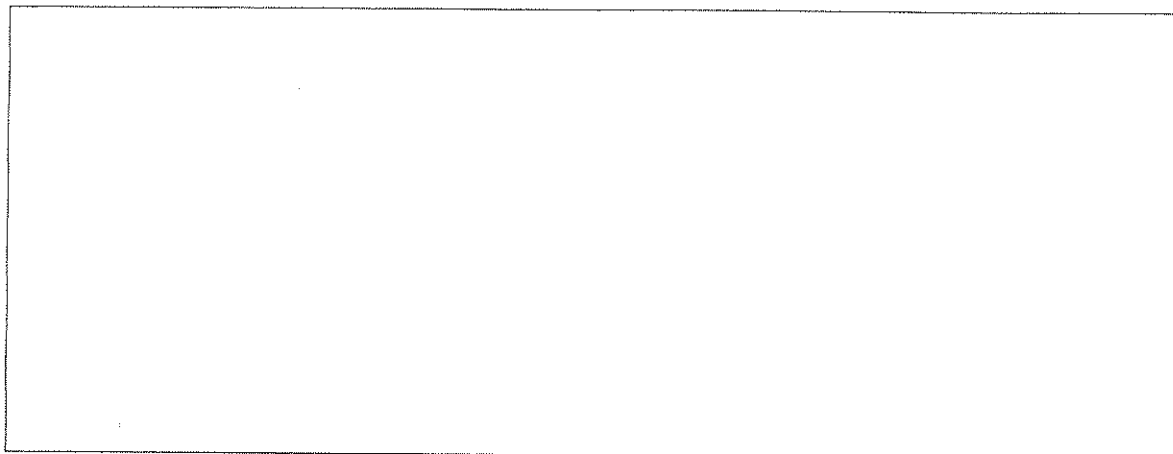
ii. Para el dienófilo, encierre en un círculo el átomo de carbono que tiene la densidad electrónica disminuida y que, por lo tanto, puede actuar como aceptor de electrones durante la reacción. Para justificar su respuesta, escriba una estructura resonante del dienófilo en el recuadro proporcionado. Para la estructura resonante que escribió, indique en los átomos todas las cargas formales que sean diferentes de cero.



Nombre:

Código: **PER**

iii. Basándose en las asignaciones que hizo en las partes (i) y (ii), prediga la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo, escribiendo la estructura del producto mayoritario. No es necesario que muestre la estereoquímica del producto en su estructura.

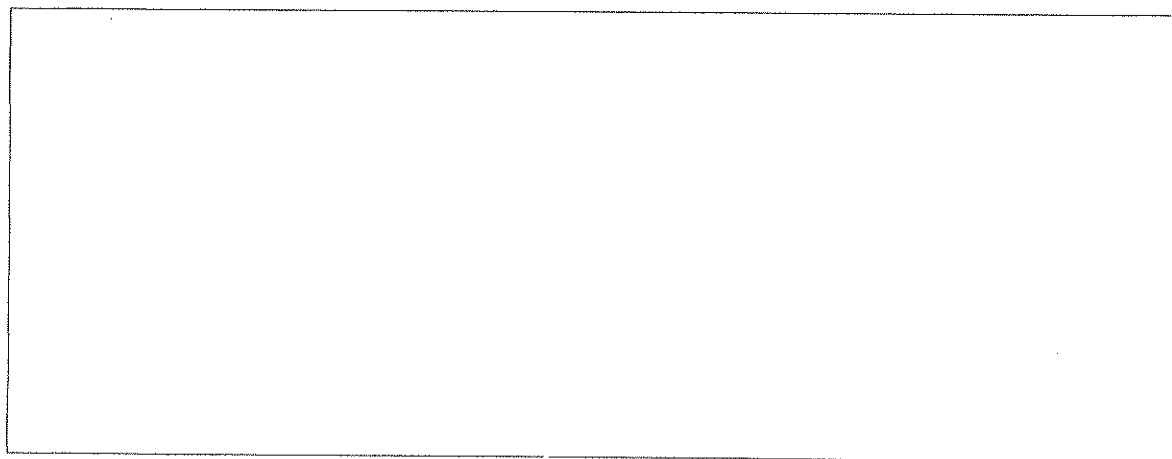
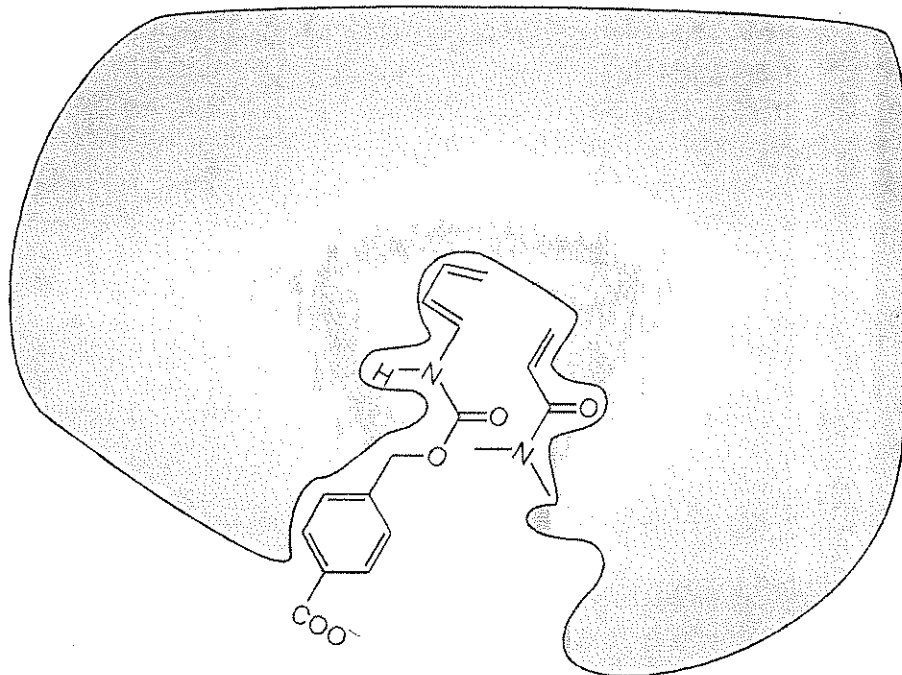


Nombre:

Código: PER

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

En el recuadro proporcionado, escriba la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima. Muestre en la estructura la estereoquímica del producto y utilice **R** y **R'** tal como en la parte a.



Nombre:

Código: **PER**

**d.** Considere los siguientes enunciados sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada enunciado, indique si el mismo es Verdadero o Falso (encierre en un círculo “Verdadero” o “Falso”).

**i.** Las enzimas se unen más fuertemente al estado de transición que a los reactantes 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**

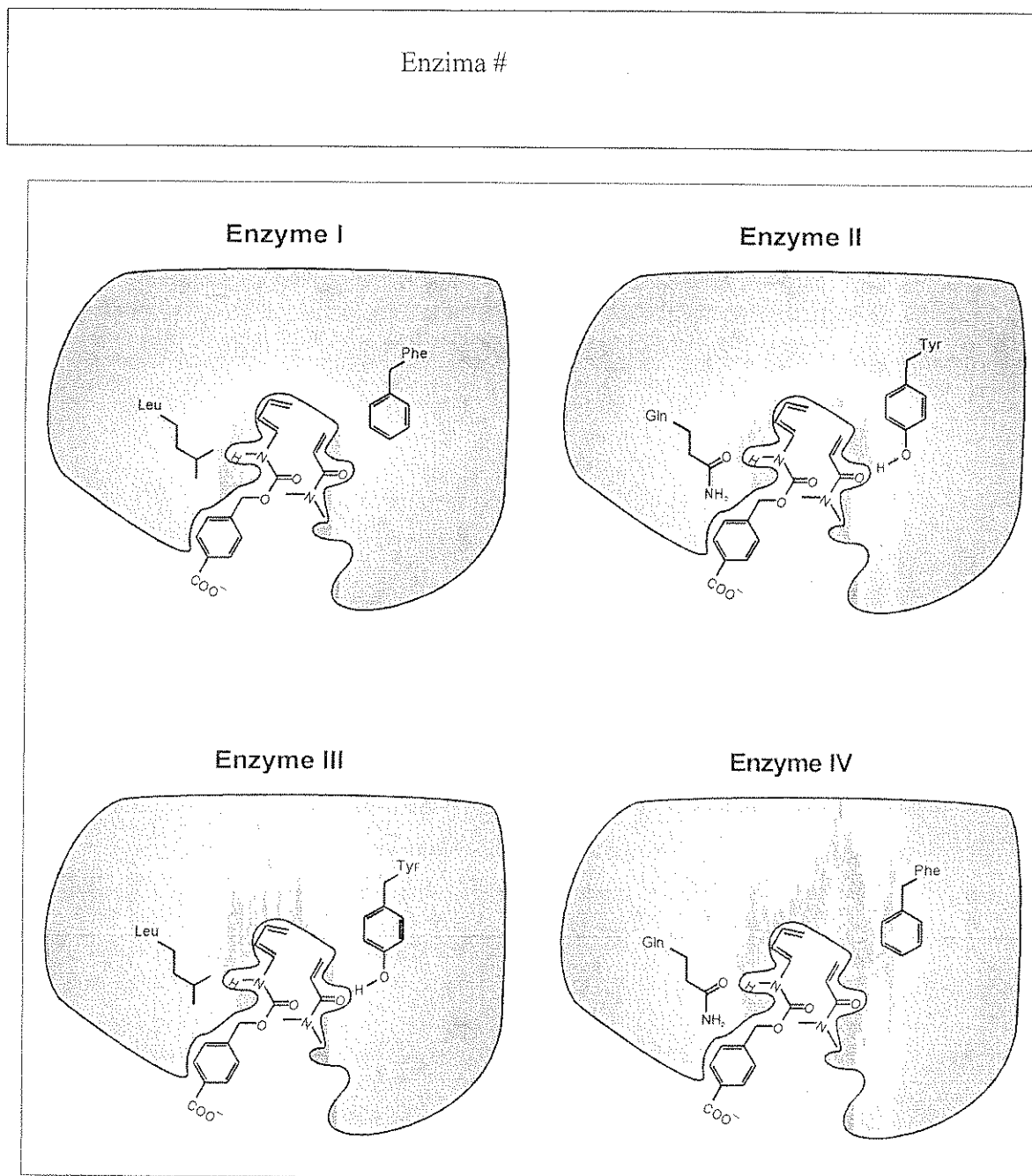


Nombre:

Código: PER

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 son distintos en las diferentes enzimas. Asuma que los grupos funcionales de la enzima mostrados están localizados muy cerca de los fragmentos correspondientes de los reactivos cuando están formando el estado de transición en el sitio activo de la enzima.

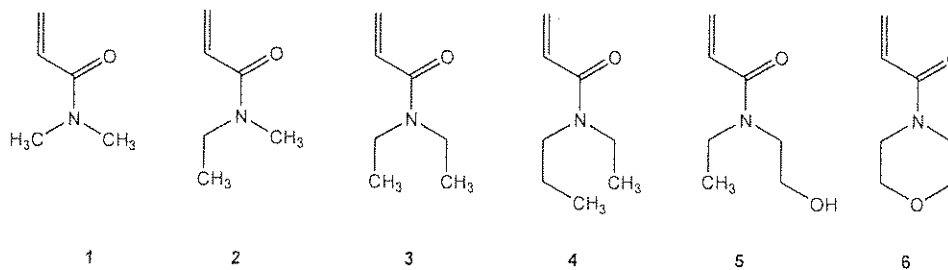
De estas cuatro enzimas, ¿cuál de ellas causaría el mayor aumento en la velocidad de la reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?



Nombre:

Código: **PER**

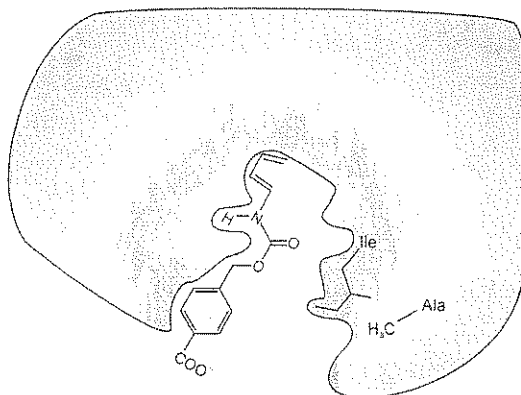
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales **V** y **VI** (ver debajo) fue probada utilizando los dienófilos **1 – 6** mostrados a continuación.



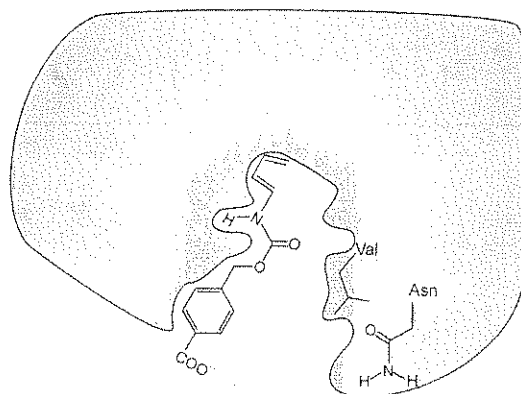
El dienófilo **#1** reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver debajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, ¿cuál de ellos reaccionaría más rápidamente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

Dienófilo #

**Enzyme V**



**Enzyme VI**

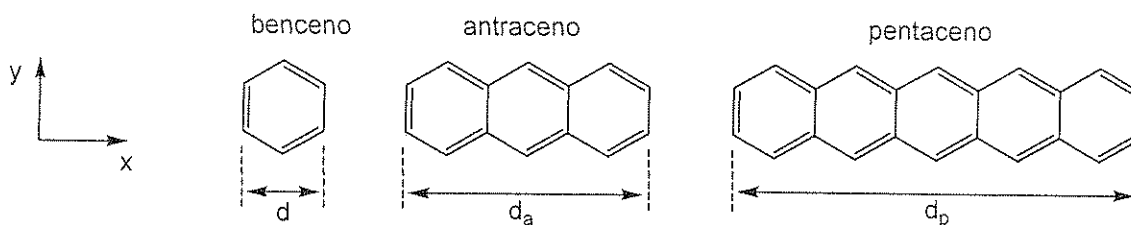


## PROBLEMA 8

8.3% del Total

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

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y también componentes del medio interestelar. Este problema trata sobre los llamados PAH lineales, es decir, aquellos que tienen de ancho un solo anillo bencénico, mientras que la longitud es variable. Ejemplos específicos de esto son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se muestran abajo. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen del grado de deslocalización de la nube de electrones  $\pi$  en la molécula.



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

Para el antraceno,  $d_a =$

Para el pentaceno,  $d_p =$

- b. Para simplificar el problema, asuma que los electrones  $\pi$  del benceno pueden modelarse como si estuvieran confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones  $\pi$  conjugados de los PAH pueden considerarse como partículas libres en una caja rectangular en bidimensional, en el plano  $x$ - $y$ .

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

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

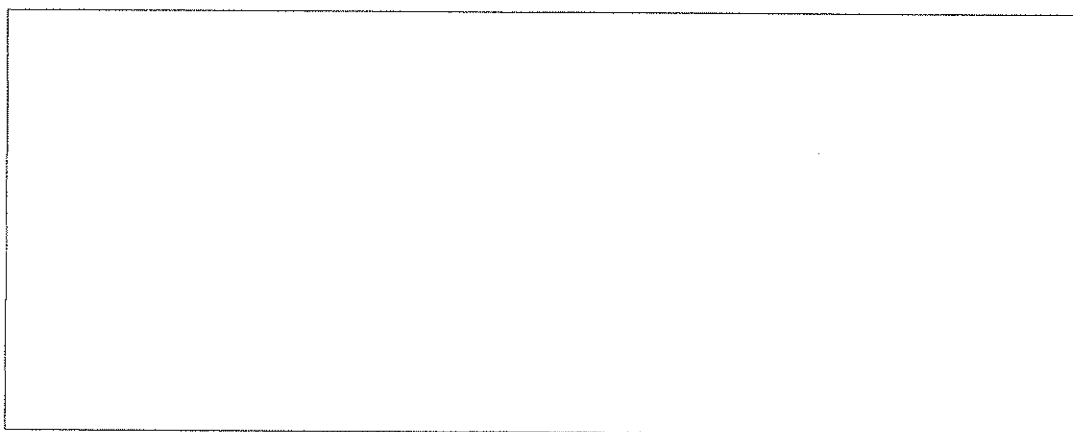
Nombre:

Código: **PER**

En esta ecuación,  $n_x$  y  $n_y$  corresponden a los números cuánticos para el estado de energía, y son 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, considere a los electrones  $\pi$  de los PAH como partículas en una caja bidimensional. En este caso, los números cuánticos  $n_x$  y  $n_y$  son **independientes**.

i. Para este problema, asuma que tanto el largo ( $x$ ) como el ancho ( $y$ ) en la unidad de benceno tienen una longitud  $d$ . Derive una fórmula general para las energías cuantizadas en los PAH 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. Los electrones de espines opuestos están representados como flechas hacia arriba y hacia abajo. Los niveles se encuentran rotulados con los números cuánticos que les corresponden ( $n_x; n_y$ ).

Pentaceno:

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

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se presenta a continuación. 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 a los electrones  $\pi$  en el antraceno. Además, deberá completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos ( $n_x$ ;  $n_y$ ). 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 desocupado más bajo.

Antraceno:

\_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )    \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )  
 \_ ( \_ ; \_ )

iii. Utilice este modelo para crear un 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 desocupado más bajo. Identifique cada nivel de energía en su diagrama con los correspondientes  $n_x$ ,  $n_y$ . No asuma que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí proporciona los mismos niveles de energía que otros modelos.

Nombre:

Código: **PER**

iv. Con frecuencia, la reactividad de los PAH está relacionada de manera 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. Calcule 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 el benceno, el antraceno y el pentaceno. Utilice sus resultados de las partes ii) y iii) para antraceno o el benceno, respectivamente. En el caso de 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 (estos pueden no ser los valores reales).

$\Delta E$  para el benceno:

$\Delta E$  para el antraceno:

$\Delta E$  para el pentaceno:

Nombre:

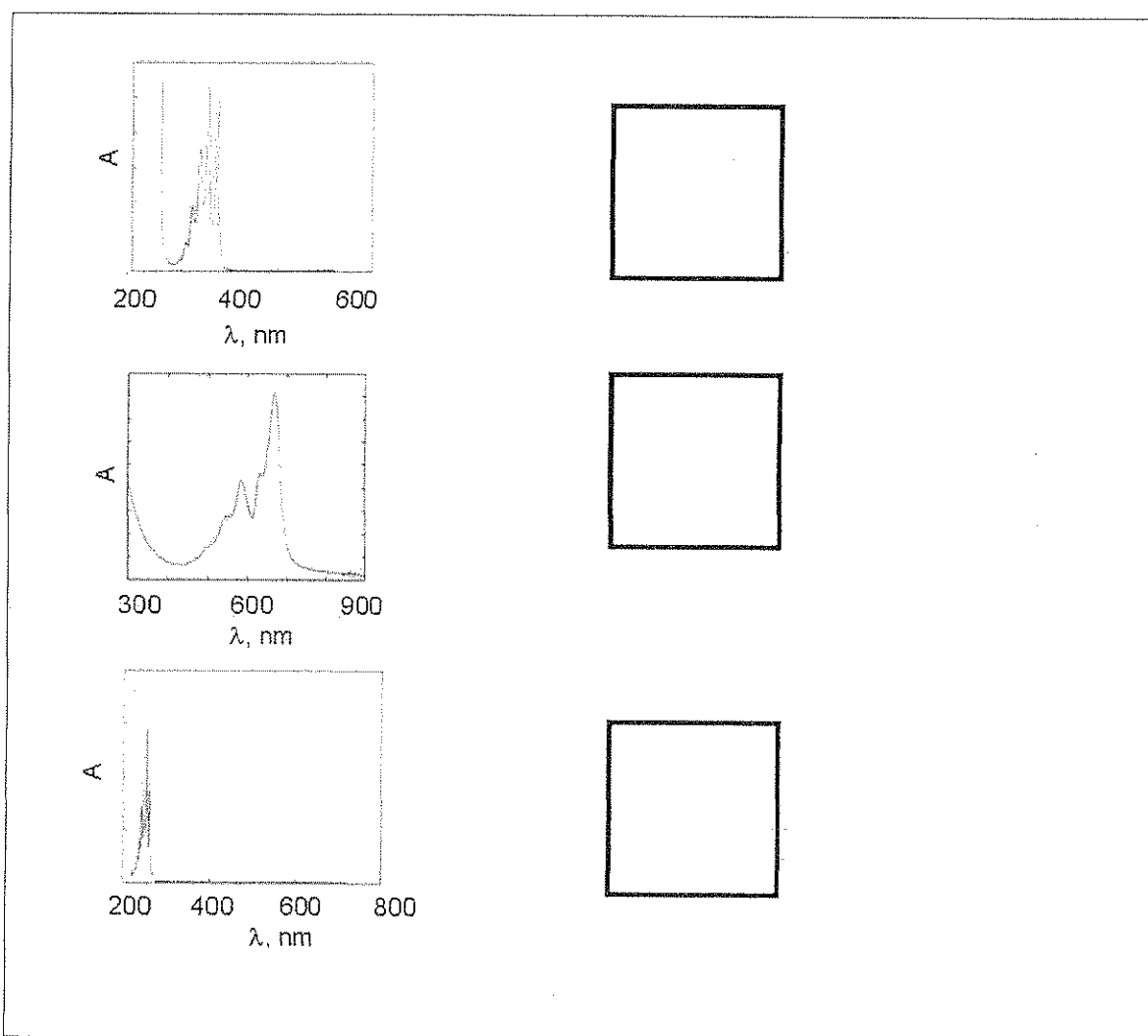
Código: PER

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

Menos reactivo -----> Más reactivo

v. A continuación se muestran los espectros de absorción electrónica (absortividad molar vs. longitud de onda) para el benceno (**B**), el antraceno (**A**) y el pentaceno (**P**).

Realizando un análisis cualitativo del modelo de la partícula en una caja, indique a qué molécula corresponde cada espectro (escriba la letra apropiada en el recuadro a su derecha).



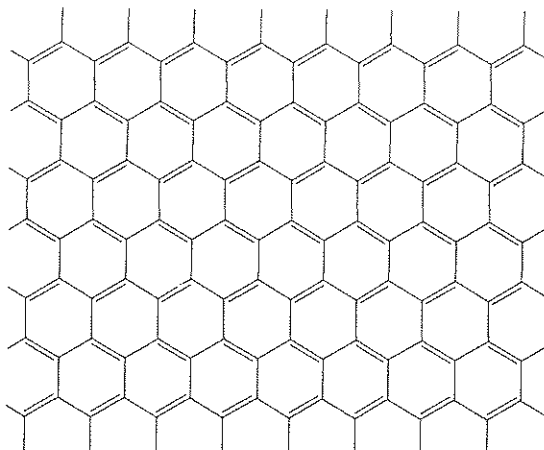
c. El grafeno es una lámina de átomos de carbono, organizados en un arreglo bidimensional de tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con, esencialmente, una longitud infinita en las dos

Nombre:

Código: **PER**

dimensiones. Andrei Geím y Konstantin Novoselov fueron galardonados en 2010 con el Premio Nobel en Física, por sus innovadores experimentos sobre el grafeno.

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.

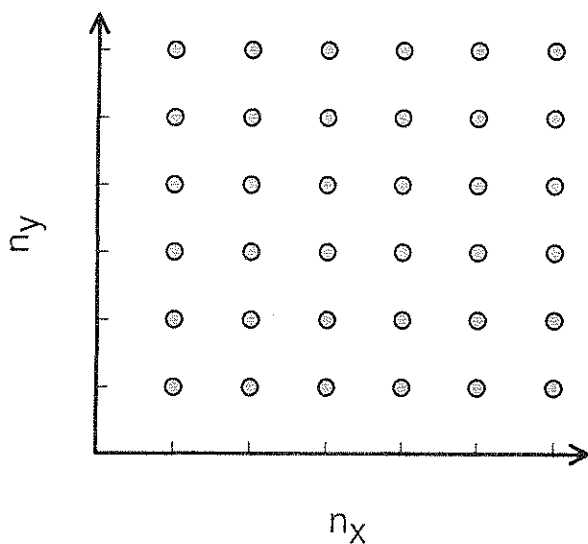


- i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Calcule el número de electrones  $\pi$  en una lámina de grafeno (25 nm x 25 nm). Para este problema, puede ignorar los electrones de borde (es decir, aquellos que están por fuera de los hexágonos completos en la figura).



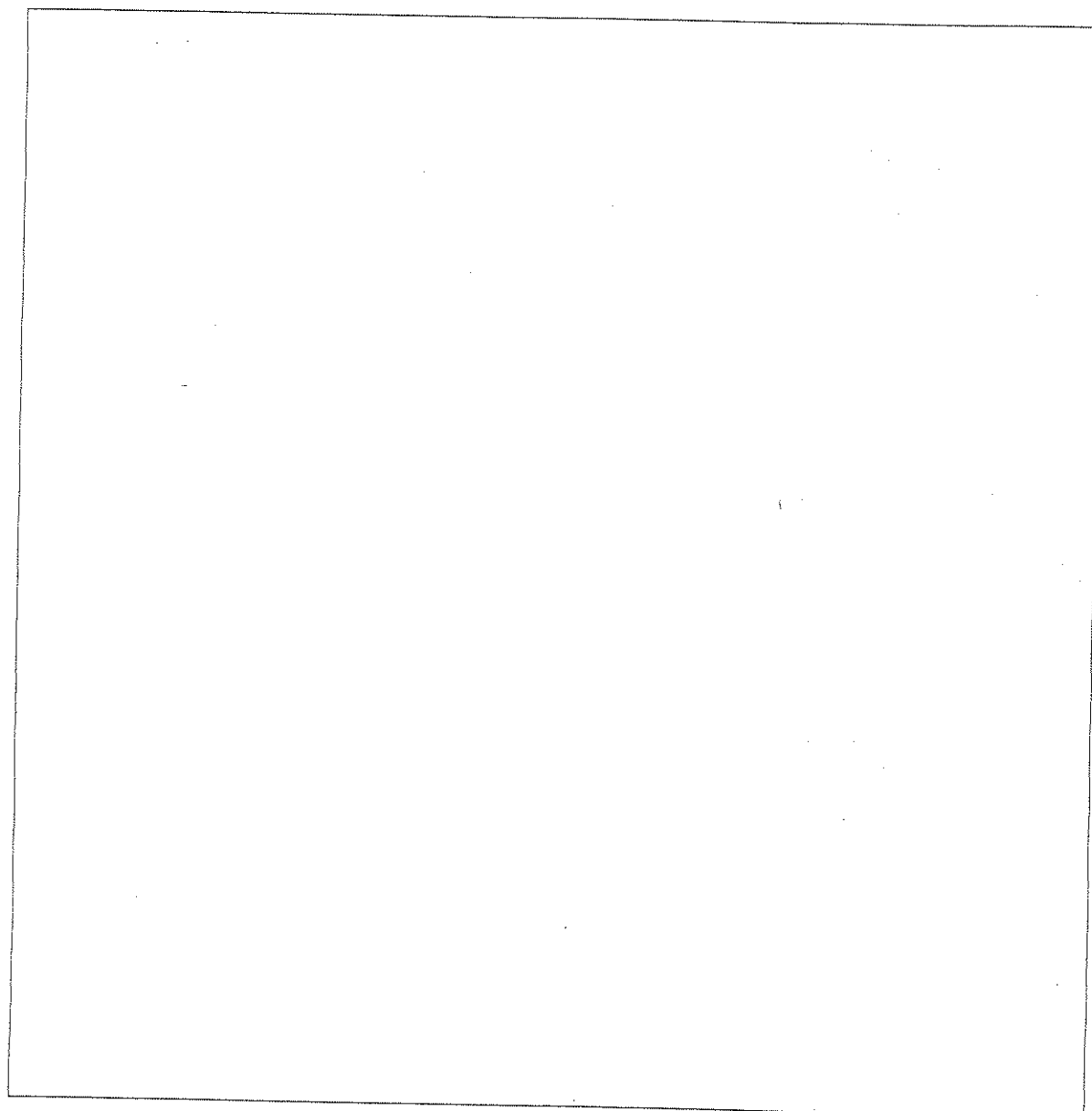
ii. Podemos considerar a los electrones  $\pi$  en el grafeno como electrones libres en una caja bidimensional.

En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel de energía más alto ocupado. En lugar de esto, hay muchos estados de aproximadamente la misma energía y, por encima de ellos, los niveles 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; sin embargo, el valor 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 de la parte (i) o utilice un valor de 1000 (el cual puede no ser el valor real).



Nombre:

Código: PER



iii. La conductividad de los materiales como el grafeno se relaciona de manera inversa con la diferencia de energía entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utilice su análisis y conocimientos acerca de los electrones  $\pi$  en los PAH y en el 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 en un círculo la respuesta correcta:

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