



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

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

Nombre:

Código: VEN

# Instrucciones

- Escriba su nombre y código en cada página.
- Este examen tiene **8** problemas y una tabla periódica en 49 páginas.
- Tiene 5 horas para resolver los problemas del examen. **Empiece** solo cuando le den la orden de comenzar (**START**).
- Use solo el bolígrafo y la calculadora proporcionada.
- Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escriba por fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utilice la parte posterior de las hojas como papel de borrador.
- Escriba los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Recibirá la máxima calificación solo si muestra el procedimiento para obtener el resultado final.
- Cuando haya terminado el examen, introduzca todas las hojas del examen en el sobre. No selle el sobre.
- Debe **parar de trabajar** cuando le den la orden de terminar (**STOP**).
- No abandone su sitio hasta que le autoricen los supervisores.
- Si tiene alguna duda del examen, puede pedir la versión oficial en inglés. Solo para clarificar

# Constantes Físicas, Fórmulas y Ecuaciones

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

Constante de Boltzmann,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

Cero de la escala Celsius, 273.15 K

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

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:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

## Tabla Periódica

		Periodic Table																	
		Periodic Table																	
		Periodic Table																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
6.941 Li	9.01218 Be	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
22.9898 Na	24.3050 Mg	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
39.0983 K	40.078 Ca	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
85.4678 Rb	87.62 Sr	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
132.905 Cs	137.327 Ba	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
(223.02) Fr	(226.03) Ra	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74
138.906 La	140.115 Ce	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
(227.03) Ac	232.038 Th	1.87	1.83	1.82	1.81	1.80	1.79	1.78	1.77	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.71	1.70	1.69	1.68	1.67

Nombre:

Código: VEN

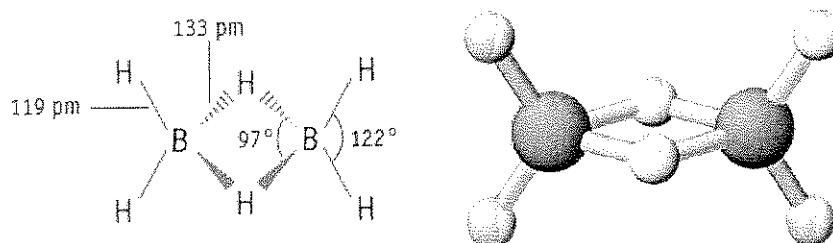
## PROBLEMA 1

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



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

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 = \_\_\_\_\_

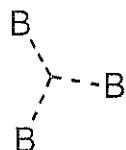
Nombre:

Código: VEN

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

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

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



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

$x$  = número de grupos  $BH_2$  en la molécula

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

Nombre:

Código: VEN

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

Estructura:

Nombre:

Código: VEN

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

Estime la entalpía de disociación de un enlace simple B–B en el  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  usando la siguiente información:

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

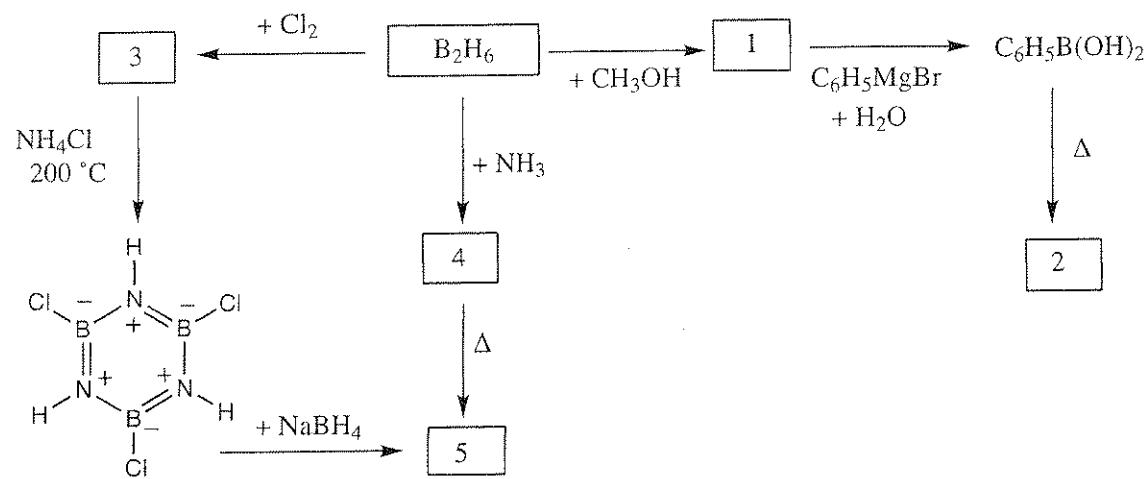
Compuesto	$\Delta_fH^\circ$ (kJ/mol)
$\text{BCl}_3(\text{g})$	–403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	–489

Nombre:

Código: VEN

c. Química del Diborano

Proponga una estructura para cada compuesto numerado en el esquema a continuación. Cada compuesto numerado es un compuesto que contiene boro.



NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto 5 es 55 °C.
- En todas las reacciones se usa un exceso de reactivos.
- La disminución del punto de congelación para 0,312 g del compuesto 2 en 25,0 g de benceno es de 0,205 °C. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es 5.12 °C/molal

Nombre:

Código: VEN

Número	Estructura Molecular del Compuesto
1	
2	
3	
4	
5	

Nombre:

Código: VEN

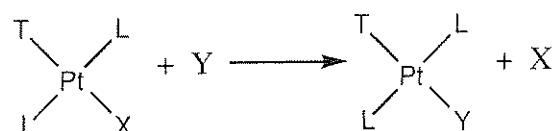
## PROBLEMA 2

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 el Efecto *Trans*

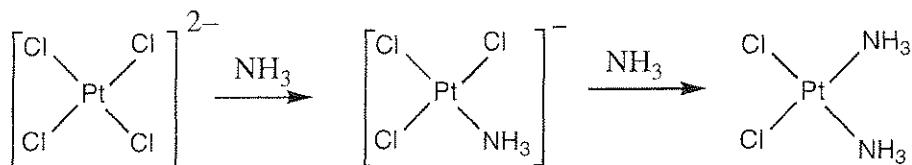
El Platino y otros metales del Grupo 10 forman complejos planar cuadrados cuyos mecanismos de reacción han sido estudiados extensivamente. Por ejemplo, se sabe que las reacciones de sustitución de estos complejos proceden con retención de la estereoquímica.



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



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



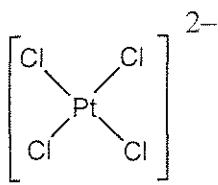
Nombre:

Código: VEN.

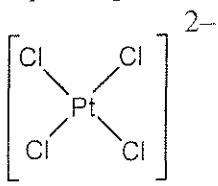
- i. Dibuje todos los estereoisómeros posibles de compuestos planar cuadrados de platino (II) con la fórmula  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (donde py = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

- ii. Escriba los esquemas de reacción para la preparación en solución acuosa de cada uno de los estereoisómeros del  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ . Utilice como reactivos,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{NO}_2^-$ . Incluya intermediario(s) en caso de que existan y tome en cuenta que las reacciones son cinéticamente controladas por el efecto *trans*.

Esquema para el *cis*-isomero:



Esquema para el *trans*-isomero:

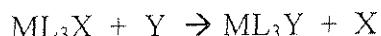


Nombre:

Código: VEN

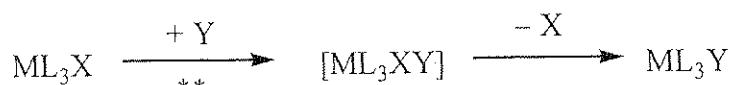
**b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Substitución en Complejos Planar Cuadrados**

La substitución del ligando X por Y en complejos planar cuadrados



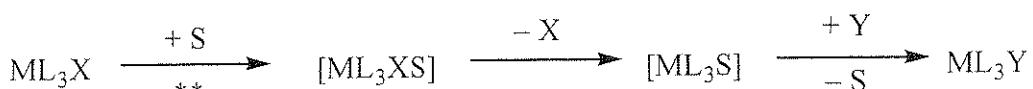
puede ocurrir por una o ambas de las siguientes vías:

- *Substitución Directa*: El ligando entrante Y se une al metal central, formando un complejo con cinco coordinantes, que luego elimina rápidamente al ligando X para dar el producto  $ML_3Y$ .



$\ast\ast$  = paso determinante de rapidez (rate determining step), constante de rapidez =  $k_Y$

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



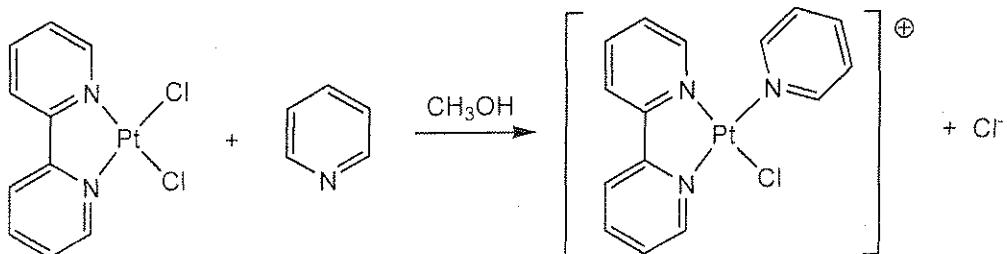
$\ast\ast$  = paso determinante de rapidez (rate determining step), constante de rapidez =  $k_S$

La ley de rapidez para tales 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 solvente involucrado. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando  $Cl^-$  por piridina ( $C_5H_5N$ ) en un complejo planar cuadrado de platino (II),  $ML_2X_2$ . (El esquema de  $ML_3X$  mostrado anteriormente aplica para  $ML_2X_2$ )



La data para la reacción a 25 °C en metanol cuando [piridina]  $\gg$  concentración del complejo de platino se presenta en la siguiente tabla.

Nombre:

Código: VEN

Concentración de piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}} (s^{-1})$
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  $k_Y$ . De las unidades apropiadas para cada constante. Se proporciona una cuadrícula en caso de que usted la desee usar.


Nombre:

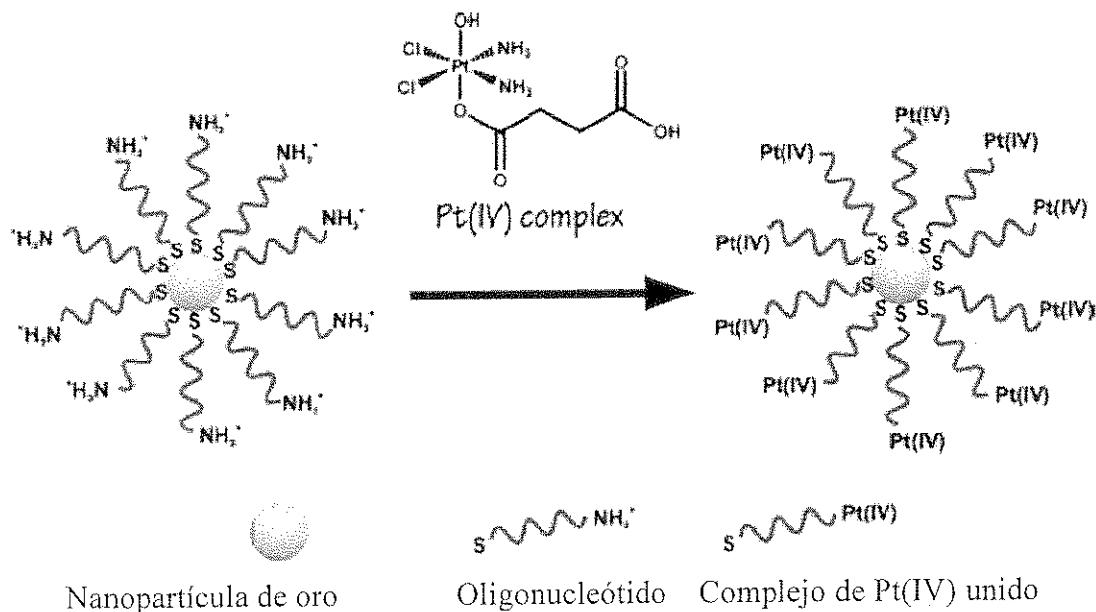
Código: VEN

ii. Cuando  $[piridina] = 0,10 \text{ mol/L}$ , ¿cuál de las siguientes frases es verdadera?  
(Marque con una X el recuadro que corresponda a la respuesta correcta)

<input type="checkbox"/>	La mayoría del producto es formado a través de substitución asistida por el solvente ( $k_s$ )
<input type="checkbox"/>	La mayoría del producto es formado a través de substitución directa ( $k_Y$ )
<input type="checkbox"/>	Las cantidades de producto formado a través de los dos mecanismos son comparables.
<input type="checkbox"/>	No se puede concluir nada sobre las cantidades relativas de producto formado a través de los dos mecanismos.

### c. Un agente de quimioterapia

En un esfuerzo para mejorar el ataque a células cancerígenas con cisplatino, el grupo del Profesor Stephen Lippard en MIT unió un complejo de platino(IV) a oligonucleótidos enlazados a nanopartículas de oro



Los experimentos usan nanopartículas de oro con un diámetro de 13 nm. Unido a cada nanopartícula hay 90 grupos de oligonucleótidos, con un 98% de ellos enlazados a un complejo de Pt(IV). Suponga que el recipiente de reacción utilizado para tratar 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. **Calcule la masa de oro y de platino utilizada en este experimento.** (La densidad del oro es  $19,3 \text{ g/cm}^3$ )

Nombre:

Código: VEN

**Masa de platino**

**Masa de oro**

Nombre:

Código: VEN

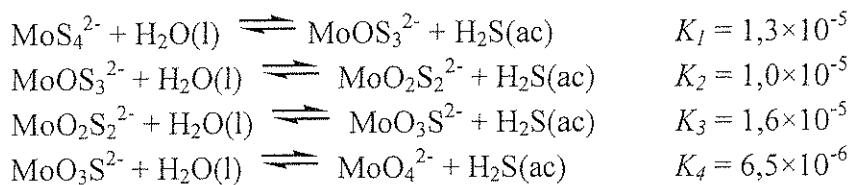
## PROBLEMA 3

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 del los iones molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , al reemplazar los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolybdato se encuentran en lugares como las aguas profundas del Mar Negro, donde la reducción biológica de sulfatos produce  $\text{H}_2\text{S}$ . La transformación de molibdato a tiomolibdato resulta en una rápida pérdida de Mo disuelto en agua de mar hacia sedimentos, agotando así el Mo de los océanos, siendo un elemento esencial para la vida.

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



a. Si en equilibrio una solución 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: VEN

Soluciones que contienen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$  generan picos de absorción a longitudes de onda de 395 y 468 nm, las cuales se encuentran en el rango luz visible. Los otros iones, así como el  $\text{H}_2\text{S}$ , absorben de forma despreciable en el rango de longitudes de onda visible. Las absorptividades molares ( $\epsilon$ ) a estas dos longitudes de onda se presentan 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 no equilibrada 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  $6,0 \times 10^{-6}$  M. En una celda de absorción de 10,0 cm de longitud, la absorbancia de una solución a 468 nm es 0,365 y a 395 nm es 0,213. Calcule las concentraciones de los aniones de las tres especies que contienen Mo en esta mezcla.

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: VEN

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  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignore la posibilidad de que el  $\text{H}_2\text{S}$  pueda ionizarse a  $\text{HS}^-$  bajo ciertas condiciones de pH. (Un tercio del puntaje se asignará por escribir las 6 ecuaciones independientes que definen el problema y dos tercios se asignarán por proporcionar las concentraciones correctas.)

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

Nombre:

Código: VEN.

ii. Calcule las seis concentraciones realizando aproximaciones razonables. Presente sus respuestas con dos cifras significativas.

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

Nombre:

Código: VEN

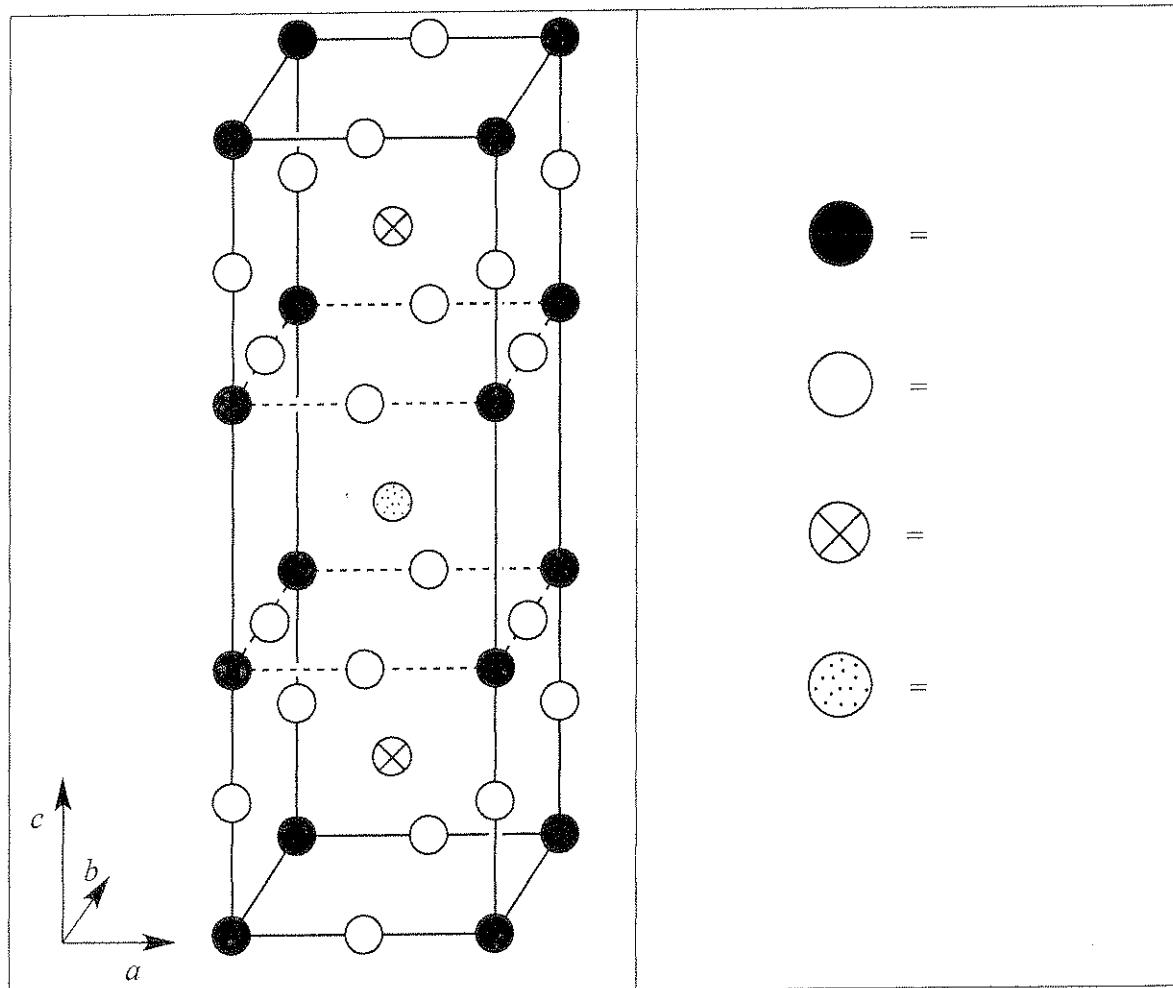
## PROBLEMA 4

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 la década de 1980 fue descubierta una clase de materiales cerámicos que exhiben superconductividad a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Tal material contiene litio, bario, cobre y oxígeno, y es conocido como "YBCO". Dicho material tiene una composición nominal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , pero su composición real es variable de acuerdo con la siguiente fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ).

- a. Una celda unitaria de la estructura cristalina idealizada del YBCO se muestra abajo. Identifique cuáles esferas corresponden a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: VEN

La estructura real es en realidad ortorómica ( $a \neq b \neq c$ ), pero se puede considerar aproximadamente como 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.** Estime la densidad de la 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), use  $a = 500$  pm (las tres cifras son significativas),  $c = 1500$  pm (las cuatro cifras son significativas).

Densidad =

Nombre:

Código: VEN..

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1,0 M, se observa la generación de burbujas de un gas (identificadas como O<sub>2</sub> por cromatografía de gases). Después de ebullir por 10 min para expulsar los gases disueltos, la solución se hace reaccionar con un exceso de KI, tornándose la solución a un color amarillo-marrón. Esta solución se puede titular con una solución de tiosulfato en presencia de almidón (para determinar el punto final). Si el YBCO se añade directamente a una solución de KI y HCl (1,0 M en ambos) bajo Ar, la solución se torna amarillo-marrón pero no se observa la liberación de ningun gas.

- i. Escriba 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. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando la solución de (i) reacciona con un exceso de KI en medio ácido, luego que el oxígeno disuelto ha sido expulsado.

Nombre:

Código: VEN

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

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

Nombre:

Código: VEN.

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>. La muestra se ebullo para expulsar los gases, se enfrió y se le adicionaron 10 ml de solución 0,7 M de KI bajo Ar. La solución resultante se tituló con tiosulfato, utilizando almidón como indicador, y requirió  $1,542 \times 10^{-4}$  moles de tiosulfato. A la segunda muestra de YBCO se le añadieron directamente 7 ml de una solución 1,0 M en KI y 0,7 M en HCl bajo Ar; la titulación de esta solución requirió  $1,696 \times 10^{-4}$  moles de tiosulfato para alcanzar el punto final.

i. 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: VEN

## PROBLEMA 5

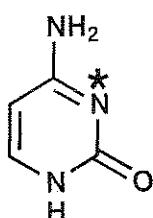
7,0 % del Total

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

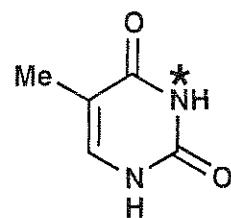
El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Este problema considera las maneras en las que se puede modificar la estructura molecular del ADN, tanto de forma natural como a través de vías diseñadas por la humanidad.

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 una sola cadena de ADN, mientras que el de la otra no lo es.

i. Seleccione (encierre en un círculo) cual base, C o T, tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



C



T

(i)

C

T

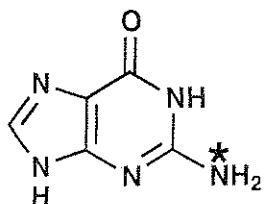
ii. Dibuje dos estructuras de resonancia de la molécula que usted ha seleccionado para justificar su respuesta. Indique todas las cargas formales diferentes de cero sobre los átomos de las estructuras de resonancia que usted ha dibujado.

(ii)

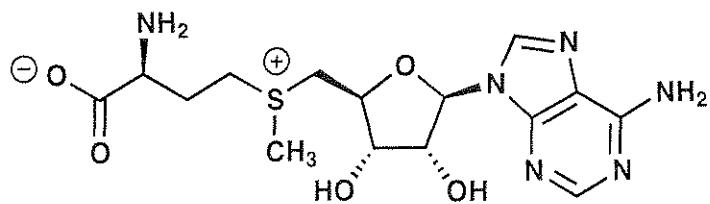
Nombre:

Código: VEN

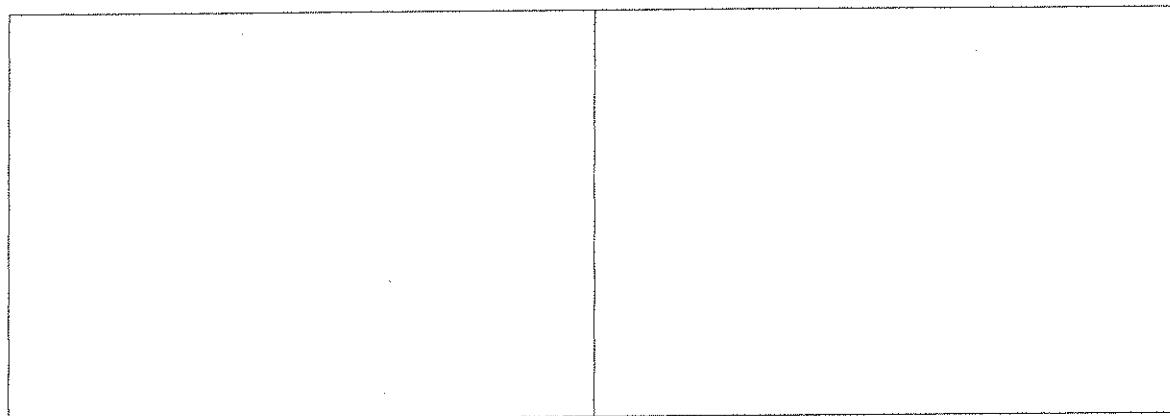
b. Una modificación común del ADN en la naturaleza es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (\*), por la S-adenosil metionina (SAM). Dibuje las estructuras de ambos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



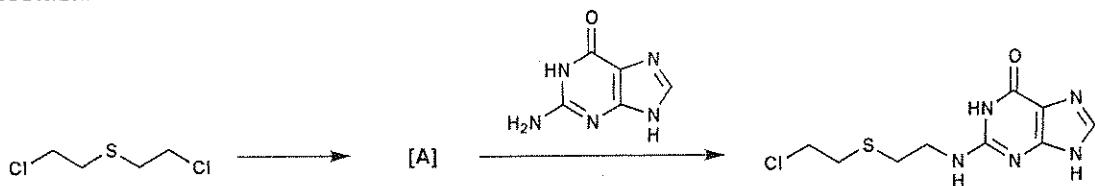
G



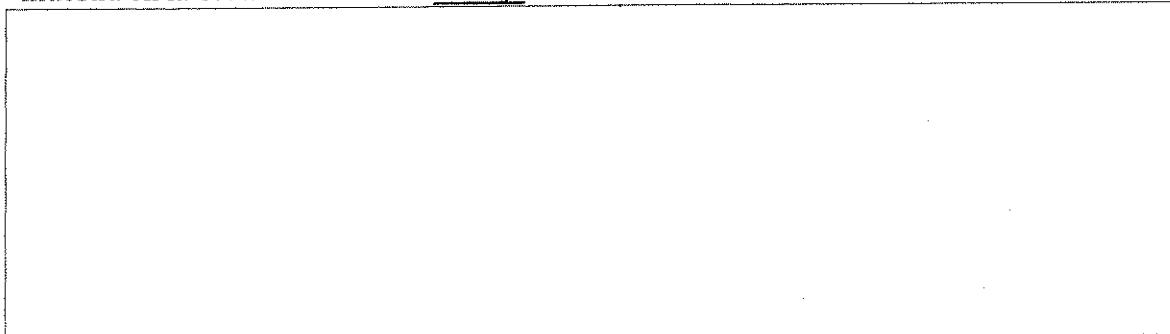
SAM



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 un ácido nucleico que se muestra en la ecuación anterior. Dibuje la estructura del intermediario reactivo A.

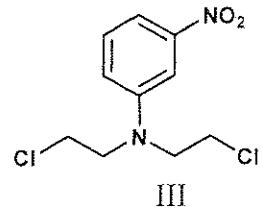
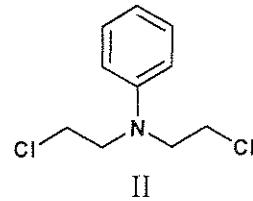
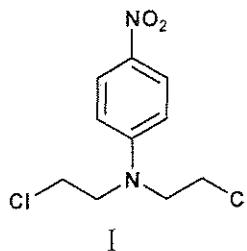


Nombre:

Código: VEN...

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.

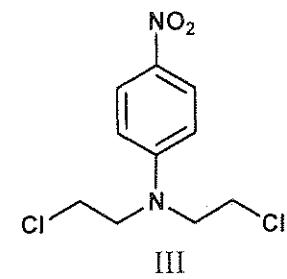
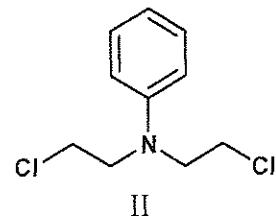
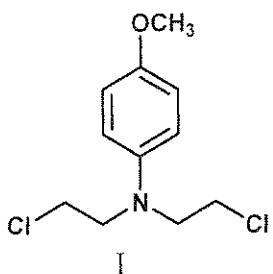
i.



**MÁS REACTIVA:**

**MENOS REACTIVA:**

ii.



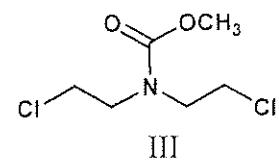
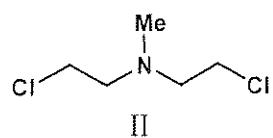
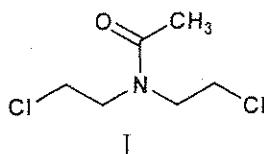
**MÁS REACTIVA:**

**MENOS REACTIVA:**

Nombre:

Código: VEN

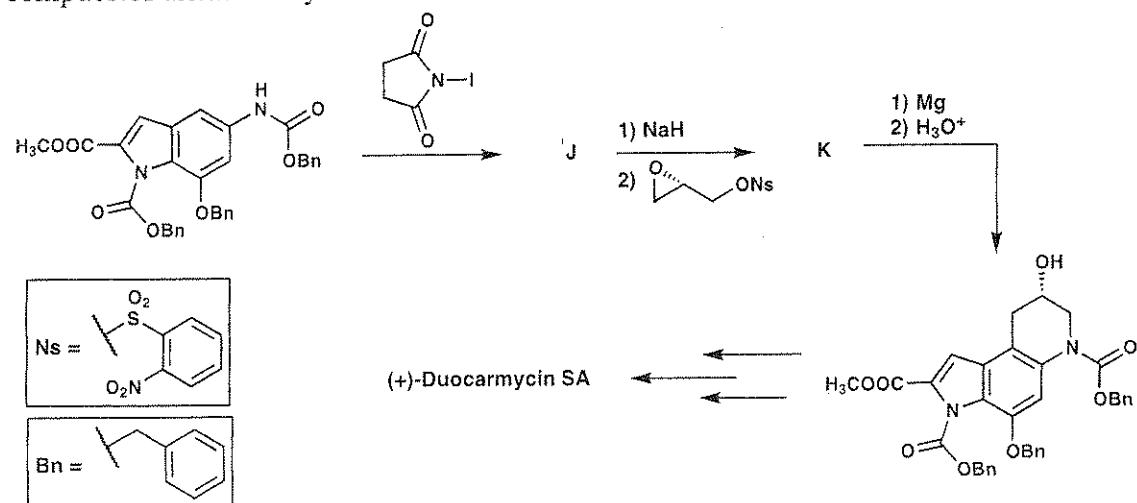
iii.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

e. Algunos tipos de productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN, por ello, tienen el potencial de servir como terapias anticancerígenas debido a su actividad antitumoral. Uno de estos tipos son las duocarmicinas. A continuación se presentan los pasos de la síntesis asimétrica total del producto natural. Dibuje las estructuras de los compuestos aislables J y K.



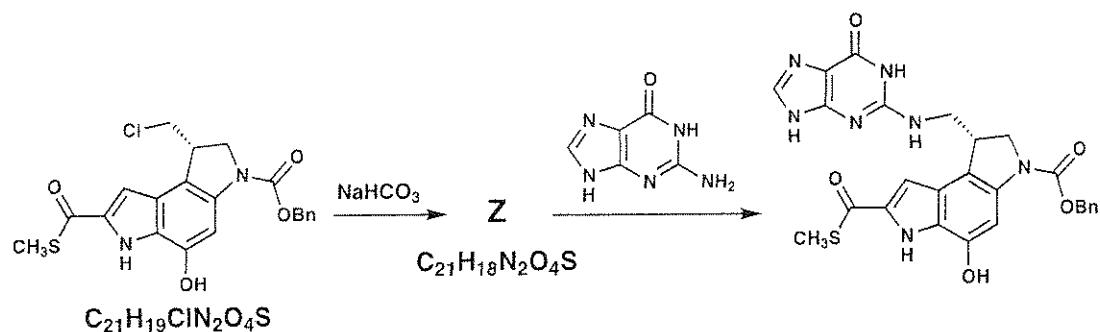
J

K

Nombre:

Código: VEN

f. Moléculas pequeñas relacionadas fueron sintetizadas para estudiar la manera en la que las duocarmicinas funcionan. Un ejemplo es el tioéster que se presenta a continuación. Dibuje la estructura del intermediario reactivo Z.



Nombre:

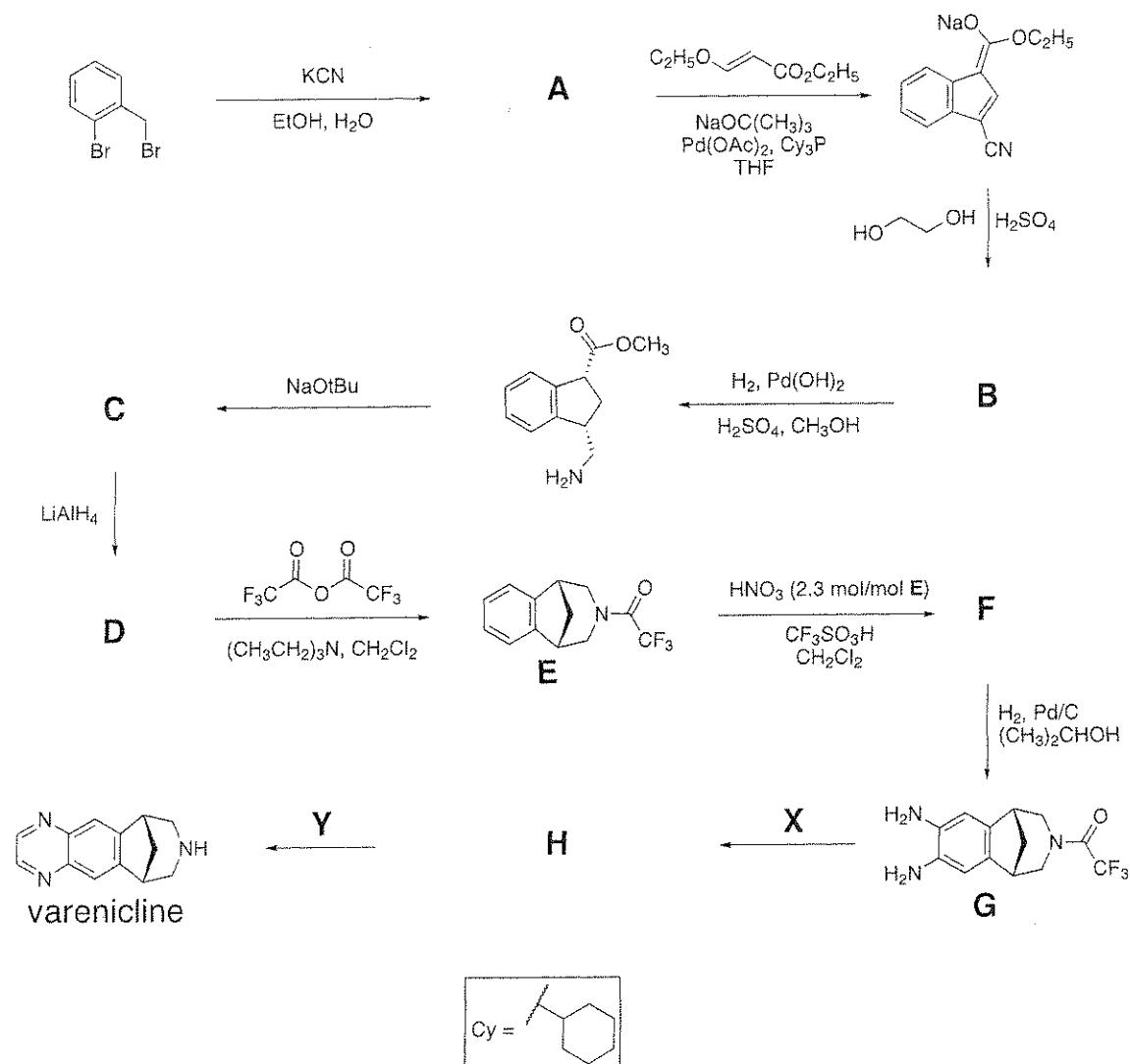
Código: VEN

## PROBLEMA 6

6,6 % del Total

A	b	c	d	Problema 6	
2	4	6	8	20	6,6%

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



Nombre:

Código: VEN.

a. Sugiera una estructura para el compuesto A.

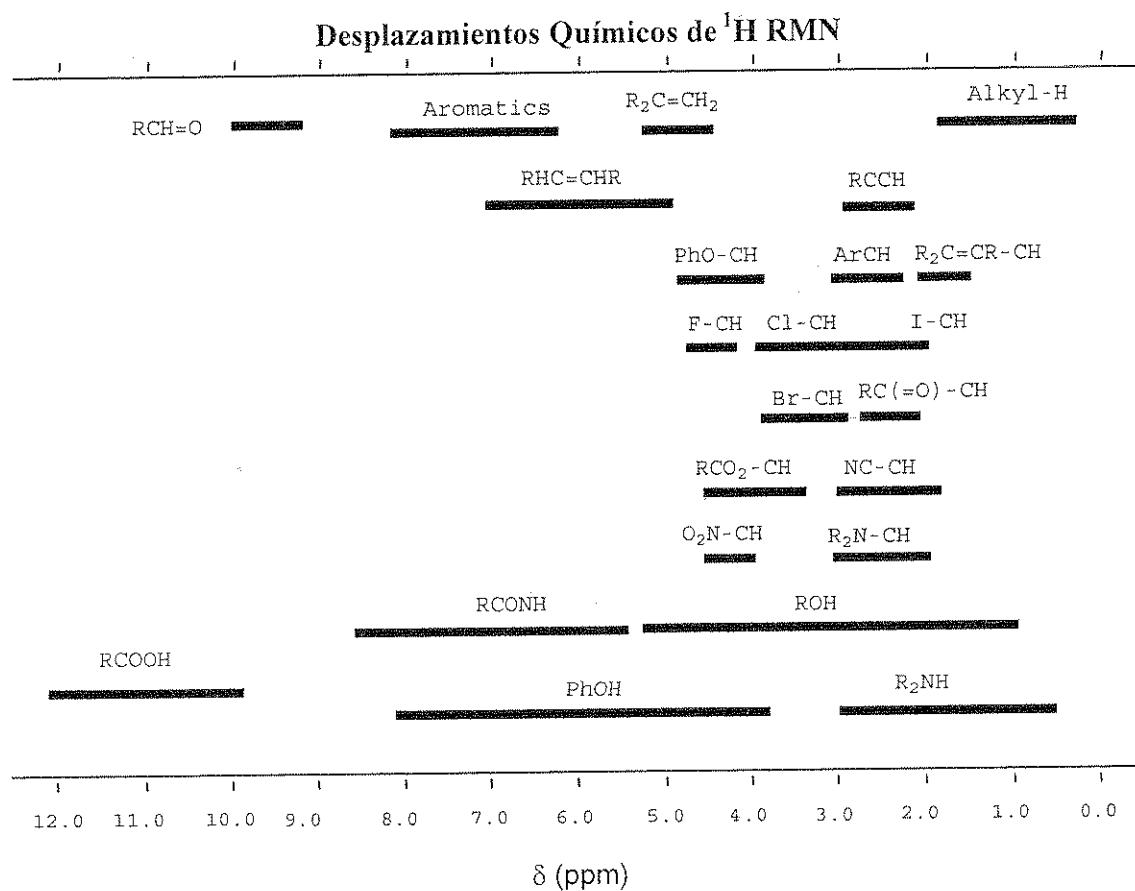
A

Nombre:

Código: VEN .

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

**B**



Nombre:

Código: VEN

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

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

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

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

Nombre:

Código: VEN

## PROBLEMA 7

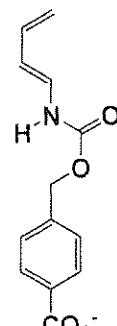
7,5 % del total

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

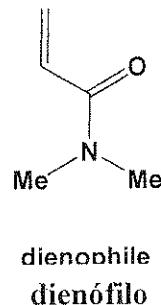
Una enzima artificial fue diseñada para enlazar a las dos moléculas de sustrato que se muestran a continuación (dieno y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

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

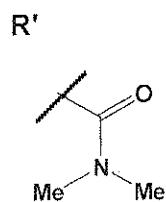
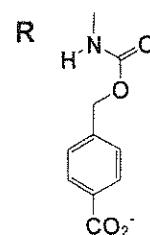
- i. Dibuje en los recuadros a continuación las estructuras de dos de los productos potenciales (**cualquiera de ellos**) que sean **regioisómeros** entre sí. Para mostrar la estereoquímica de los productos en los dibujos, utilice cuñas ((—) y (····)). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucradas directamente en la reacción, utilice **R** y **R'** como se muestra en el diagrama.



dieno  
dieno



dienófilo  
dienófilo



--	--

Nombre:

Código: VEN

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

--	--

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

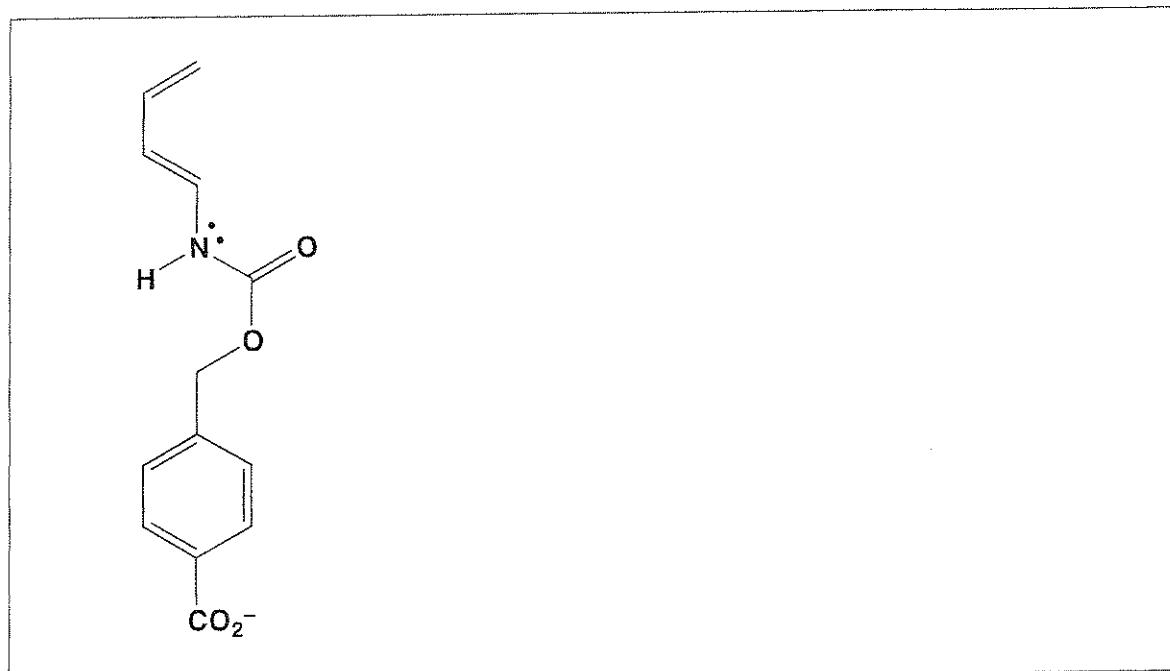
--	--

Nombre:

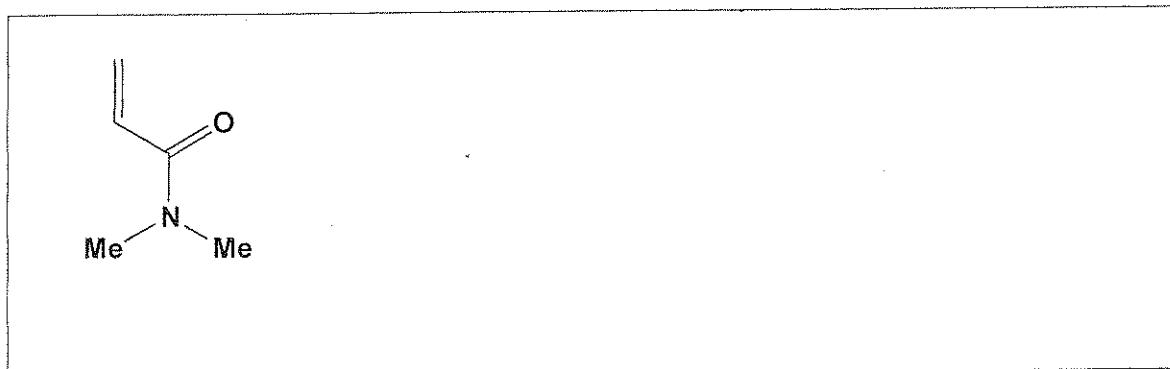
Código: VEN

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 de la parte a están dadas abajo.

i. Marque con un círculo el átomo de carbono en el dieno que tiene la mayor densidad electrónica y que por lo tanto puede actuar como donante de electrones durante la reacción. Dibuje en el recuadro una estructura de resonancia del dieno para justificar su respuesta. Indique en la estructura resonante que dibujó todas las cargas formales en los átomos, siempre que sean diferentes de cero.



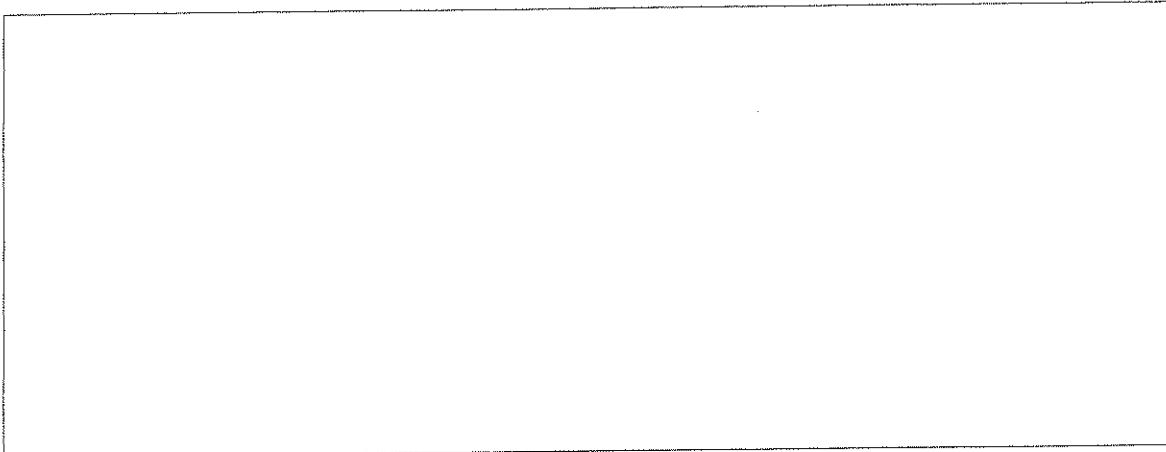
ii. Marque con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene la menor densidad electrónica y que por lo tanto puede aceptar electrones durante la reacción. Dibuje en el recuadro una estructura de resonancia del dienófilo para justificar su respuesta. Indique en la estructura resonante que dibujó todas las cargas formales en los átomos, siempre que sean diferentes de cero.



Nombre:

Código: VEN

**iii.** Basándose en sus respuestas de la parte **b**, **(i)** y **(ii)**, prediga la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo. Para hacer esto, dibuje el producto mayoritario en el recuadro a continuación. No es necesario mostrar en el dibujo la estereoquímica del producto.

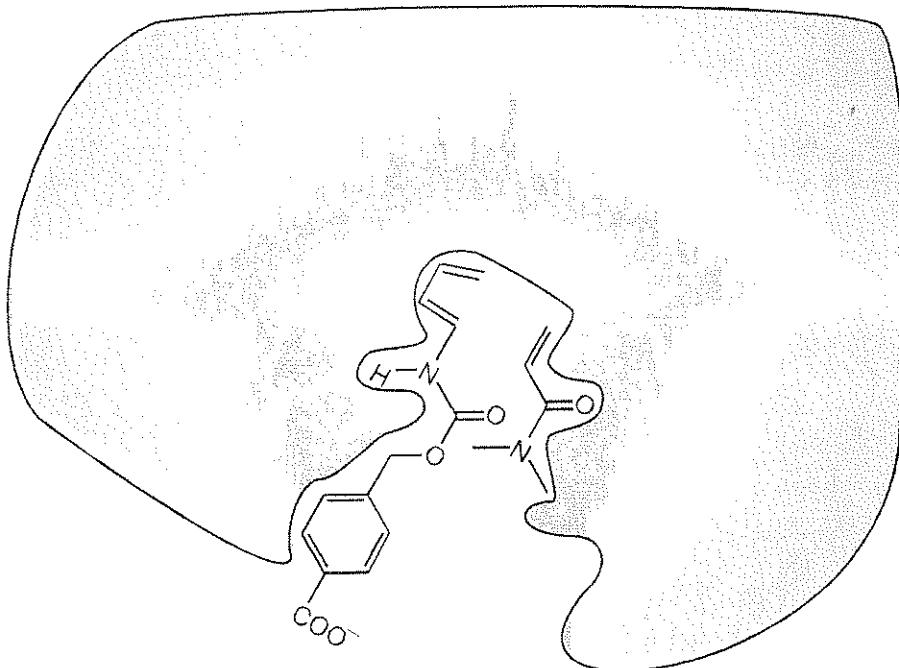


Nombre:

Código: VEN

c. La figura a continuación 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 que resulta en el producto. El área gris representa un corte transversal a través de la enzima. Cuando las dos moléculas se unen al sitio activo, el dienófilo se encuentra **por debajo** del plano del corte, mientras que el dieno se encuentra **por encima** del plano del corte.

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



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

Nombre:

Código: VEN.

**d.** Considere las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación indique si la misma es Verdadera o Falsa (enmarcar en un círculo “Verdadero” o “Falso”).

i. Las enzimas se enlazan 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**

Nombre:

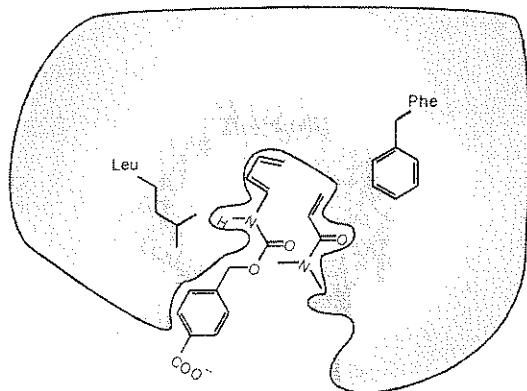
Código: VEN'

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 abajo). Se muestran los dos residuos de aminoácidos que difieren en estas enzimas. Suponga que los grupos funcionales mostrados en la enzima están localizados muy cerca de los fragmentos de unión de los reactivos, cuando ellos forman el estado de transición dentro del sitio activo de la enzima.

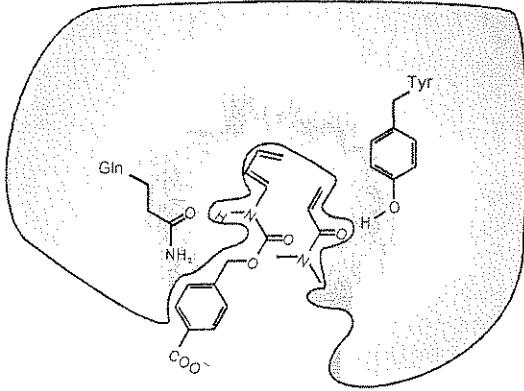
De estas cuatro enzimas, ¿cuál de ellas causaría el mayor aumento en la rapidez de reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?

Enzima #

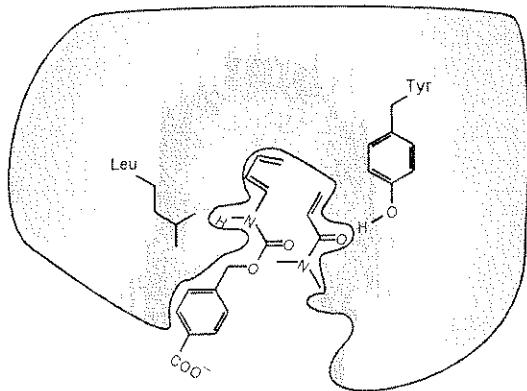
Enzyme I



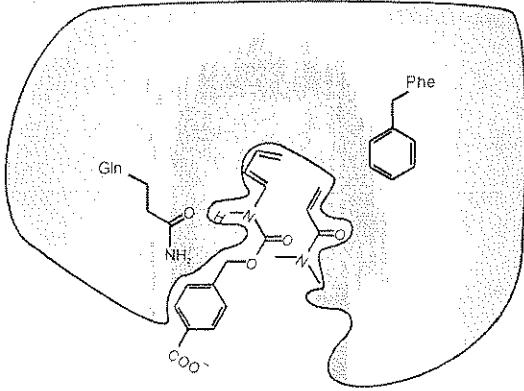
Enzyme II



Enzyme III



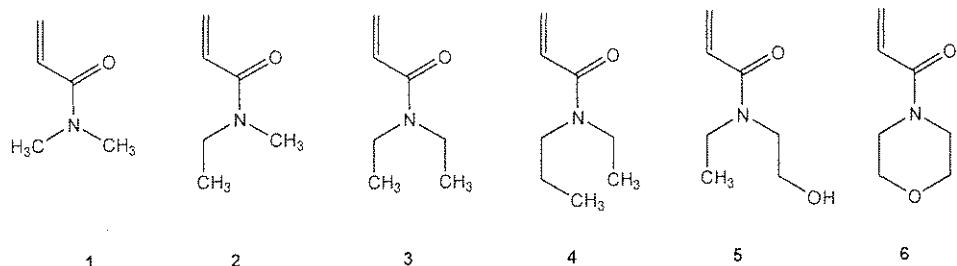
Enzyme IV



Nombre:

Código: VEN

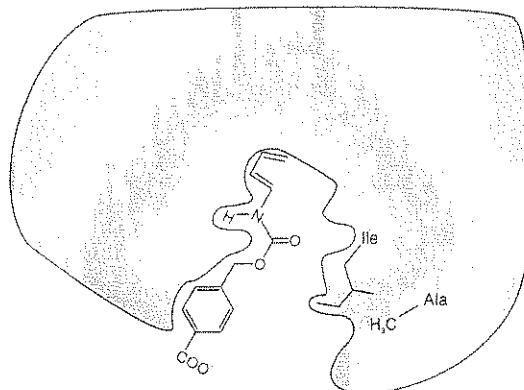
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales **V** y **VI** (mostradas abajo) fue probada usando los dienófilos **1 – 6** que se muestran a continuación.



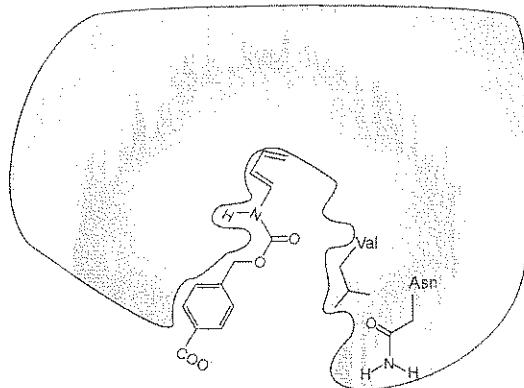
El dienófilo #1 reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (mostrada abajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, ¿cuál reaccionaría más rápidamente en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

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI



Nombre:

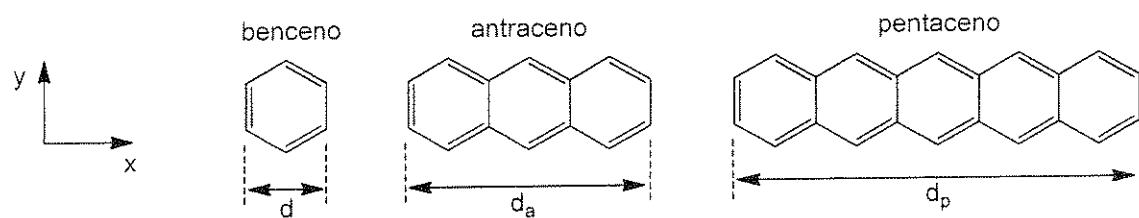
Código: VEN.

## 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 (PAHs) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y del medio interestelar. Este problema trata con los llamados PAHs lineales, es decir, aquellos que son un solo anillo de benceno de ancho mientras que la longitud es variada. Ejemplos específicos son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se presentan a continuación. Sus propiedades físicas y químicas dependen de hasta qué punto la nube de electrones  $\pi$  está deslocalizada sobre la molécula.



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

Para antraceno,  $d_a =$

Para pentaceno,  $d_p =$

- b. Asuma por simplicidad que los electrones  $\pi$  del benceno pueden ser modelados como si estuvieran confinados a un cuadrado. Dentro de este modelo, los electrones conjugados  $\pi$  de los PAHs pueden ser considerados como partículas libres en una caja rectangular de dos dimensiones en el plano  $x-y$ .

Para electrones en una caja bidimensional a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$ , los estados de energía cuantizados de 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: VEN

En esta ecuación,  $n_x$  y  $n_y$  son los números cuánticos para los estados de energía (números enteros entre 1 y  $\infty$ ),  $h$  es la constante de Planck,  $m_e$  es la masa del electron, y  $L_x$  y  $L_y$  son las dimensiones de la caja.

Para este problema, trate 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, asuma que una unidad de benceno tiene dimensiones  $x$  e  $y$  que son cada una de longitud  $d$ . Deduzca una fórmula general para las energías cuantizadas de los 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  $n_x$ ,  $n_y$ , para todos los niveles ocupados por los electrones  $\pi$  y para el nivel de energía desocupado más bajo (lowest unoccupied energy level), con los electrones de espines opuestos representados como flechas apuntando hacia arriba o hacia abajo. Los niveles se encuentran etiquetados 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)

Nombre:

Código: VEN

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se presenta a continuación. Note que algunos niveles pueden tener la misma energía. Llene el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas apuntando hacia arriba y hacia abajo para representar los electrones  $\pi$  en el antraceno. Además, los espacios en blanco entre paréntesis dentro de este diagrama son para los números cuánticos ( $n_x; n_y$ ), que usted debe determinar. Complete esos espacios en blanco con los valores pertinentes de  $n_x, n_y$  para todos los niveles de energía ocupados y para el nivel de energía desocupado más bajo.

Antraceno:

  ;   

  ;         ;   

  ;   

  ;   

  ;   

  ;   

  ;   

  ;   

  ;   

iii. Utilice el modelo trabajado en este problema 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. Etiquete cada nivel de energía en su diagrama con los  $n_x, n_y$  que correspondan. No asuma que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí da los mismos niveles de energía que otros modelos.

Nombre:

Código: VEN

iv. Frecuentemente, la reactividad de los PAHs está relacionada inversamente 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 benceno, antraceno, y pentaceno. Utilice sus resultados de las partes ii) y iii) para antraceno o benceno, respectivamente. En caso de que no haya resuelto las partes ii) y iii), 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 puede que no sean los valores reales).

$\Delta E$  para benceno:

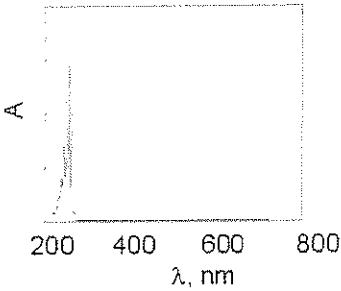
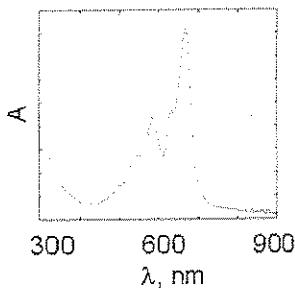
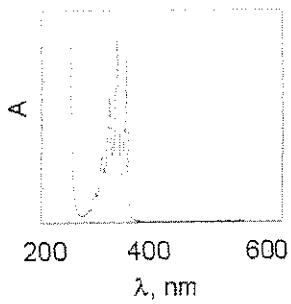
$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  para pentaceno:

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

Menos reactivo -----> Más reactivo

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

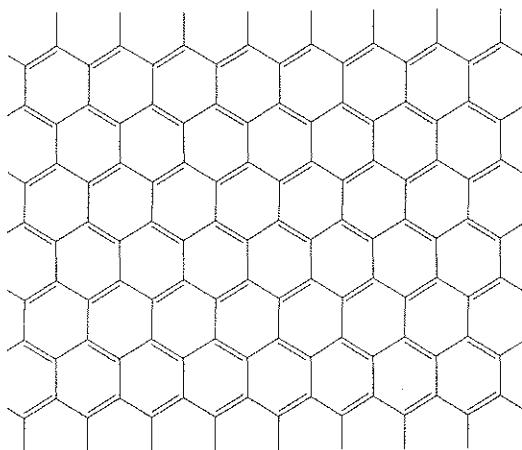


- c. El grafeno es una lámina de átomos de carbono organizados en un patrón bidimensional similar a un “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con esencialmente una longitud infinita en las dos dimensiones. El Premio Nobel de Física fue otorgado en el 2010 a Andrei Geim y Konstantín Novoselov por experimentos revolucionarios con grafeno.

Nombre:

Código: VEN

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



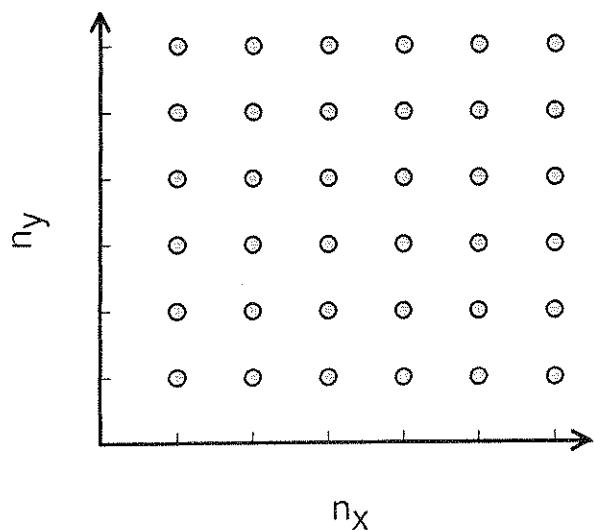
i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Calcule el número de electrones  $\pi$  en una lámina de grafeno (25 nm x 25 nm). En este problema usted puede ignorar los electrones del borde (aquellos que se encuentran por fuera de los hexágonos en la figura).

Nombre:

Código: VEN

ii. Se puede 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 se encuentran los restantes que están vacíos. Esos estados más altos que están 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 la 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 es despreciable y puede asumirse igual a cero. Para resolver este problema, puede ser útil representar los estados cuánticos  $(n_x, n_y)$  como puntos en una cuadricula 2-D (como se presenta a continuación) y considerar que los niveles de energía son llenados con pares de electrones. Para el número de electrones utilice su resultado del apartado (i). En caso de que no haya resuelto el apartado i), utilice un valor de 1000 (este valor puede no ser real).



Nombre:

Código: VEN'

iii. La conductividad de materiales similares al grafeno se relaciona inversamente con la diferencia de energía entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utilice su análisis y conocimiento 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 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:

<input type="radio"/> menor	<input type="radio"/> igual	<input type="radio"/> mayor
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------