



Instrucciones generales



- Utiliza únicamente una pluma de tinta negra y la calculadora no programable.
- Este libro del examen teórico contiene **64 páginas**, sin incluir las instrucciones generales.
- Este examen consta de 9 problemas.
- Tienes **5 horas** para resolver el examen
- **Comienza** solo cuando se te de la instrucción de **INICIAR**
- Todos los resultados deben escribirse con pluma de tinta negra en los recuadros correspondientes de las áreas designadas en las **hojas de respuesta**. Usa el reverso de las hojas de examen si necesitas hacer anotaciones adicionales. Recuerda que las respuestas escritas fuera de los cuadros asignados no se calificarán.
- Escribe los cálculos relevantes en los cuadros correspondientes cuando sea necesario. Para obtener todos los puntos por las respuestas correctas debes mostrar tus cálculos.
- El vigilante te avisará **30 minutos** antes de la instrucción de parar.
- **Debes dejar** de escribir al escuchar la instrucción de **PARAR**. Si no dejas de escribir, se anulará tu examen
- La versión oficial en inglés de este examen está disponible bajo petición, solo para aclaración.
- No está permitido abandonar tu lugar de trabajo sin permiso. Si necesitas ayuda (calculadora descompuesta, ir al baño, etc.), levanta la mano y espera hasta que llegue un vigilante

¡BUENA SUERTE! HAZ TU MEJOR ESFUERZO



Problemas e información de evaluación

Problema No	Título	Puntaje Total	% de Puntaje Total
1	Dos bellezas de Turquía: el gato Van y el gato Ankara	24	8
2	Un Cuento de un Intermediario de Reacción	77	10
3	(±)-Coerulescina	51	8
4	¡La simetría importa!	66	10
5	Konya, Zanahoria, Beta-caroteno, Vitamina -A, Sistema Inmune, Visión	100	14
6	La Termodinámica en un viaje interestelar	80	12
7	Ftalocianinas	85	12
8	Compuestos de Boro y Almacenamiento de Hidrógeno	58	14
9	Cuantificación de Iones de Metales Pesados	100	12
	TOTAL	641	100



Autores

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Constantes físicas y ecuaciones

Número de Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante Universal de los gases	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Velocidad de la luz	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa del electrón	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Presión estándar	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión Atmosférica	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Cero de la escala Celsius	273.15 K
1 picómetro (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanómetro (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ uma} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Carga de un electrón	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ecuación de los gases ideales	$PV = nRT$



Ecuaciones y Constantes físicas

Entalpía	$H = U + PV$
Energía libre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Cambio de entropía	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, donde q_{rev} es calor para el proceso reversible
Cambio de entropía	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (para la expansión isotérmica de un gas ideal)
Ecuación de Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energía de un fotón.	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Ley de velocidad integrada	
Orden cero	$[A] = [A]_0 - kt$
Primer orden	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Segundo orden	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Ecuación de Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Ecuación de la recta de la curva de calibración	$y = mx + n$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$



Tabla periódica de los elementos

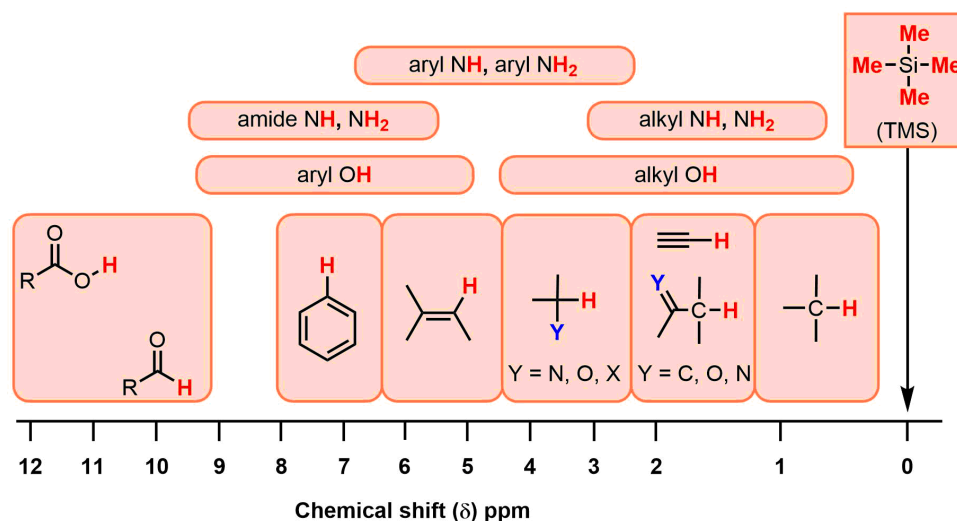
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

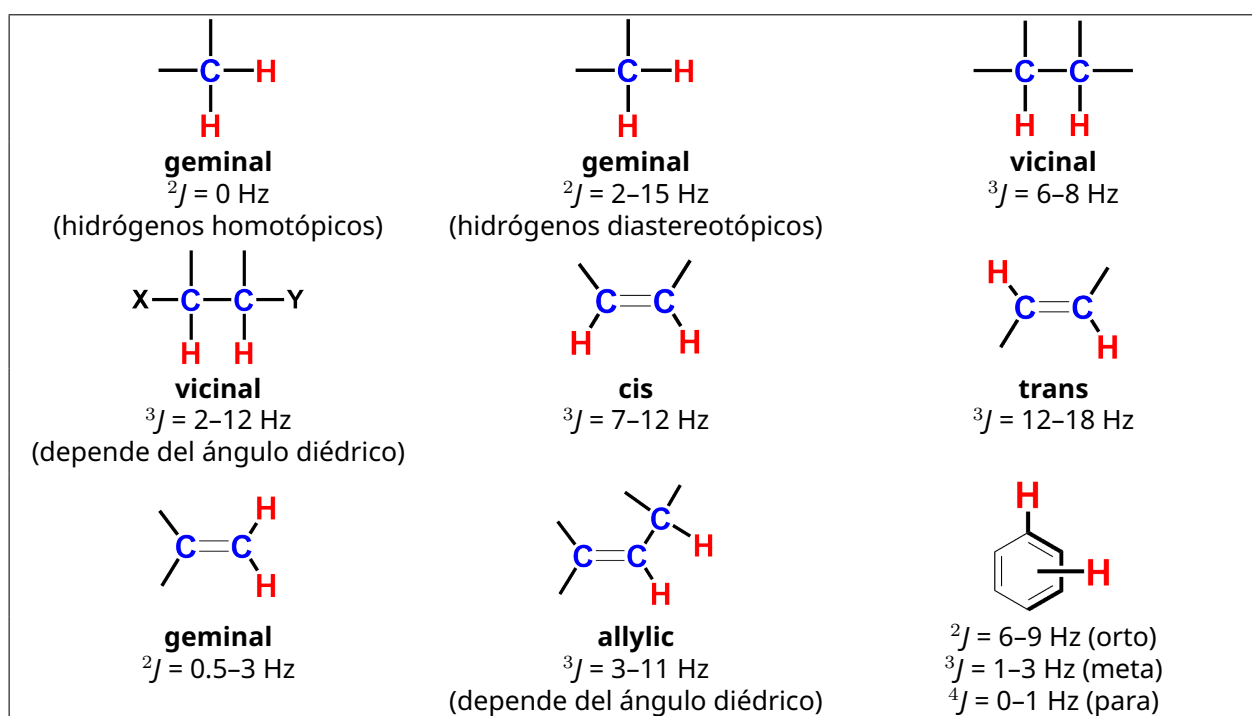




Desplazamientos químicos en RMN de



Constantes de acoplamiento típicas





Desplazamientos químicos de RMN de

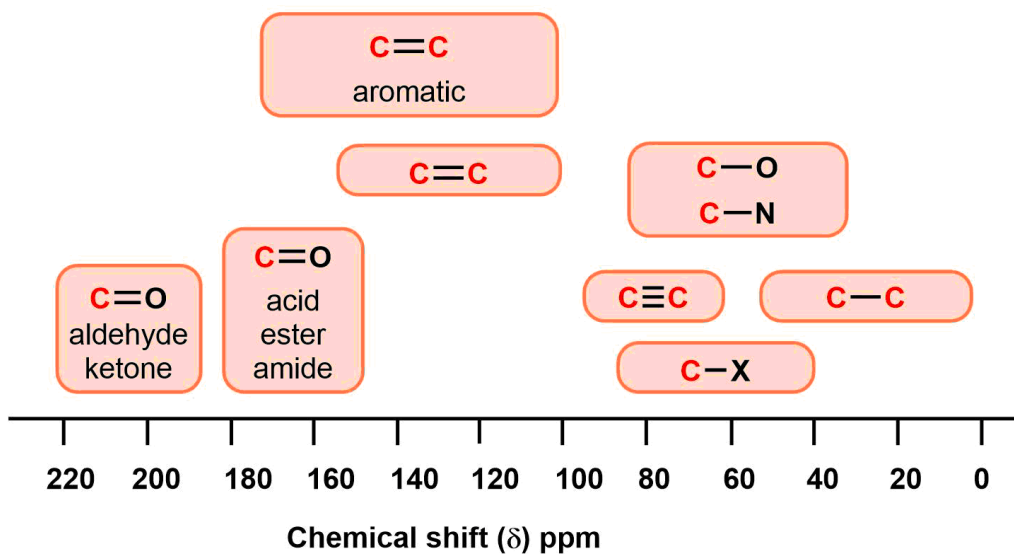




Tabla de frecuencia de absorción IR

Grupo funcional	Tipo de vibración	Región de frecuencia de absorción (cm^{-1})	Intensidad
Alcohol			
O-H	(estiramiento, puente de H)	3600-3200	fuerte, amplia
	(estiramiento, libre)	3700-3500	fuerte, aguda
C-O	(estiramiento)	1150-1050	fuerte
Alcano			
C-H	estiramiento	3000-2850	fuerte
	flexión	1480-1350	variable
Alqueno			
=C-H	estiramiento	3100-3010	media
	flexión	1000-675	fuerte
C=C	estiramiento	1680-1620	variable
Haluro de alquilo			
C-F	estiramiento	1400-1000	fuerte
C-Cl	estiramiento	800-600	fuerte
C-Br	estiramiento	600-500	fuerte
C-I	estiramiento	500	fuerte
Alquinos			
C-H	estiramiento	3300	fuerte, aguda
$\text{C}\equiv\text{C}$	estiramiento	2260-2100	variable, no presente en alquinos simétricos



Tabla de frecuencia de absorción IR

Amina			
N-H	estiramiento	3500-3300	media (las aminas primarias tienen dos bandas; las aminas secundarias tienen una banda, a menudo muy débil)
C-N	estiramiento	1360-1080	media-débil
N-H	flexión	1600	media
Aromático			
C-H	estiramiento	3100-3000	media
C=C	estiramiento	1600-1400	media-débil, múltiples bandas
Carbonilo			
C=O	estiramiento	1820-1670	fuerte
Ácido			
C=O	estiramiento	1725-1700	fuerte
O-H	estiramiento	3300-2500	fuerte, muy amplia
C-O	estiramiento	1320-1210	fuerte
Aldehído			
C=O	estiramiento	1740-1720	fuerte
C-H	estiramiento	2850-2820 & 2750-2720	media, dos picos
Amida			
C=O	estiramiento	1690-1640	fuerte
N-H	estiramiento	3500-3100	No sustituidos tienen dos bandas
	flexión	1640-1550	

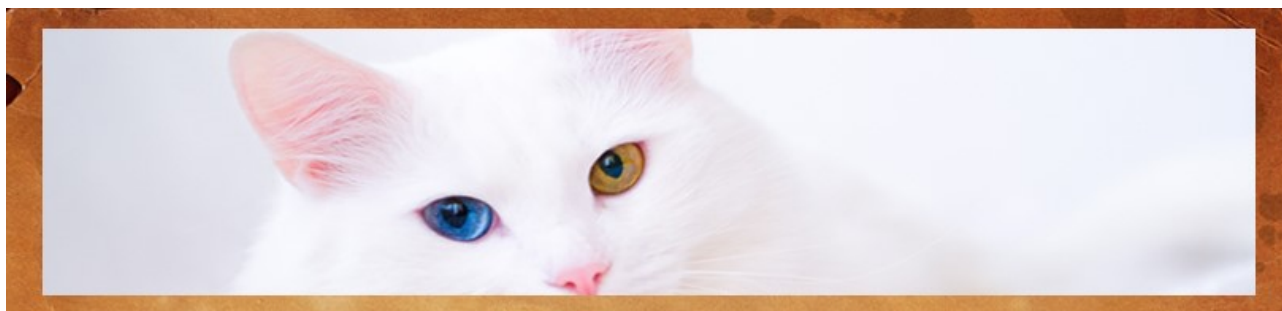


Tabla de frecuencia de absorción IR

Anhídrido			
C=O	estiramiento	1830–1800 & 1775–1740	dos bandas
Éster			
C=O	estiramiento	1750–1735	fuerte
C–O	estiramiento	1300–1000	dos bandas o más
Cetona			
acíclico	estiramiento	1725–1705	fuerte
cíclico	estiramiento	3 miembros - 1850	fuerte
	estiramiento	4 miembros - 1780	fuerte
	estiramiento	5 miembros - 1745	fuerte
	estiramiento	6 miembros - 1715	fuerte
	estiramiento	7 miembros - 1705	fuerte
α, β -insaturado	estiramiento	1685–1665	fuerte
la conjugación mueve las absorciones a números de onda más bajos			
aril cetona	estiramiento	1700–1680	fuerte
Éter			
C–O	estiramiento	1300–1000 (1150–1070)	fuerte
Nitrilo			
C $\equiv$ N	estiramiento	2260–2210	media
Nitro			
N–O	estiramiento	1560–1515 & 1385–1345	fuerte, dos bandas

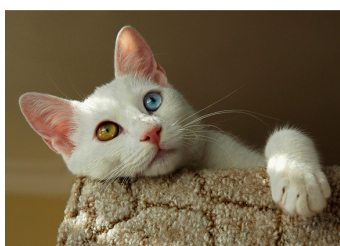


Dos bellezas de Turquía: El gato Van y el gato de Ankara



El gato más bello es el Van de pura raza que vive en el lago Van. Otro gato de la región es el de Ankara. Ambos son llamados gatos de Angora. Su principal característica es tener los ojos de diferente color.

Van cat



Ankara cat

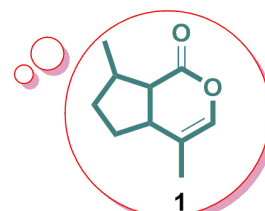
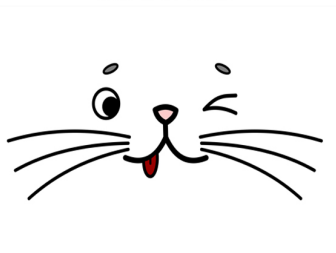
*Nepeta cataria* (catnip)

Igual que las personas a veces los gatos están estresados y enojados. Así como la gente se siente feliz con la melatonina, los gatos pueden ser felices con un producto natural, la Nepetalactona, un compuesto orgánico aislado de la planta catnip (*Nepeta cataria*) que es un atrayente de gatos. La Nepetalactona es un monoterpenoide bicíclico de diez carbonos, derivado del isopreno con dos anillos pegados: un ciclopentano y una lactona.

Cat eating catnip in the garden



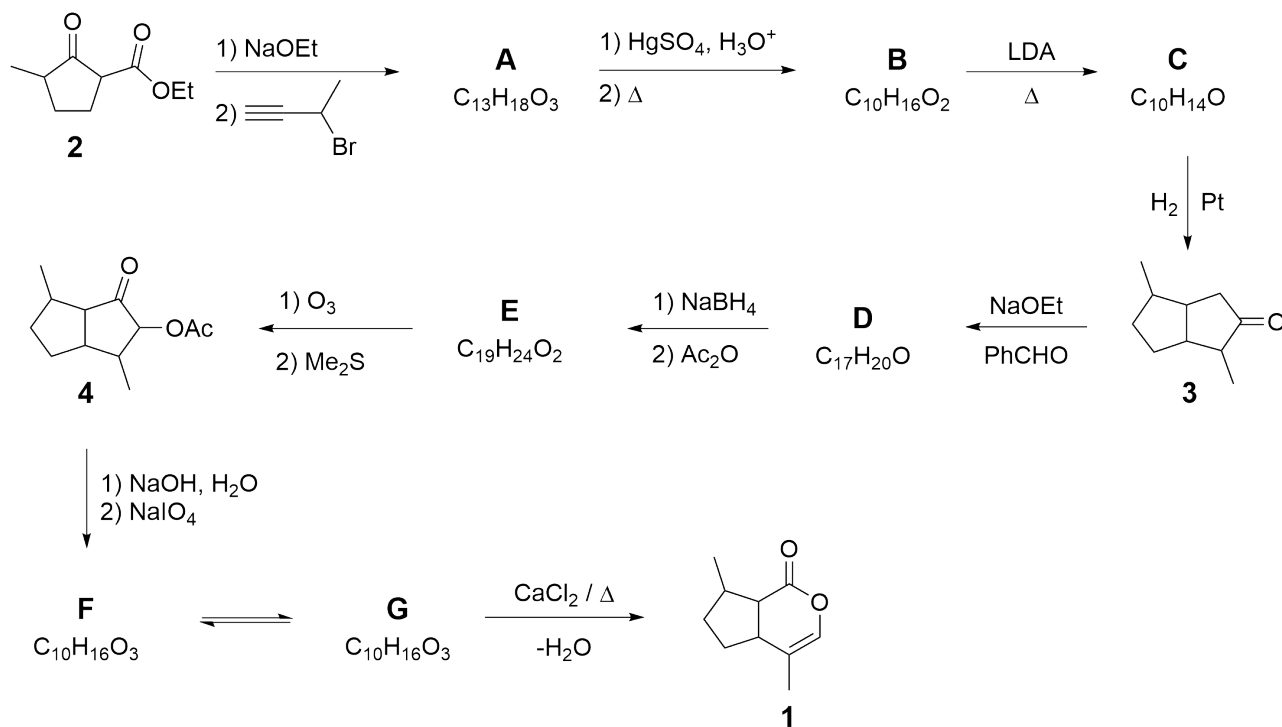
Cat's dream



Nepetalactone



Síntesis total de nepetalactona:



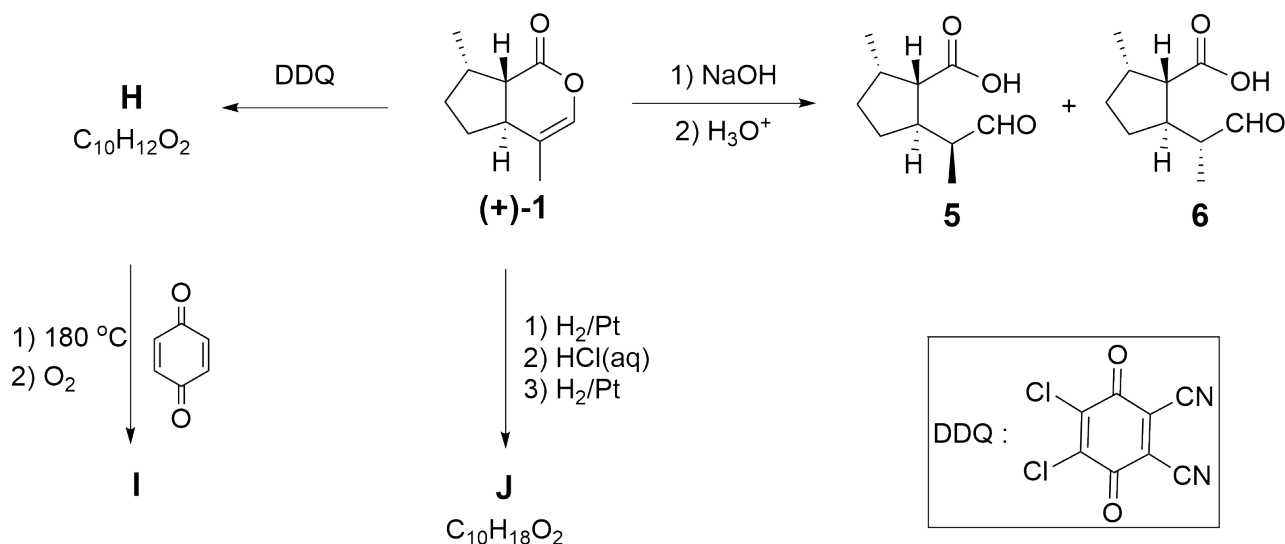
1.1 Este esquema describe la síntesis total de la nepetalactona. **Dibuja** las estructuras desde la **A** hasta la **G**, sin detallar la estereoquímica. 14.0pt

pistas:

- **A** tiene banda aguda y fuerte a 3300 cm^{-1} en espectro IR.
- **A**, **B**, y **F** son monocíclicos, mientras **C**, **D**, **E**, **G** son biciclos.
- **F** tiene un doblete a $\sim 9.8\text{ ppm}$ en el espectro $^1H\text{-NMR}$



Reacciones de nepetalactona:



Estas son algunas reacciones de uno de los isómeros enantiopuros de la nepetalactona **1**. Tres de estos productos, (**5**, **6**, y **J**) son repelentes de insectos en la industria.

1.2 Para la relación entre **5** y **6**, ¿cuál o cuales frases son verdaderas ? **Marca** la o las casilla(s) de la o las respuestas correctas en tu hoja de respuestas. 4.0pt

La reacción de **1** con DDQ da un compuesto con alta conjugación **H**. Además, la reacción térmica de **H** con *p*-quinona da **I** (masa molar 226.28 g/mol.)

1.3 Dibuja las estructuras de **H**, **I**, y **J** indicando estereoquímica. 6.0pt

pistas:

- Durante la formación de **I**, ocurre una secuencia de reacciones pericíclicas, una reacción de oxidación (por la presencia de O_2) y se produce un gas muy conocido.
- **J** tiene una fuerte y muy amplia banda entre 3300 y 2500 cm^{-1} en espectro de IR.



Dos bellezas de Turquía: El gato Van y el gato de Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Español (Mexico)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiómeros
- ☐ Diastereómeros
- ☐ Idénticos
- ☐ Estereoisómeros

1.3 (6.0 pt)

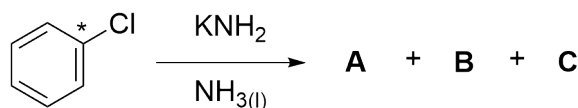
H	I
J	



Un Cuento de un Intermediario de Reacción

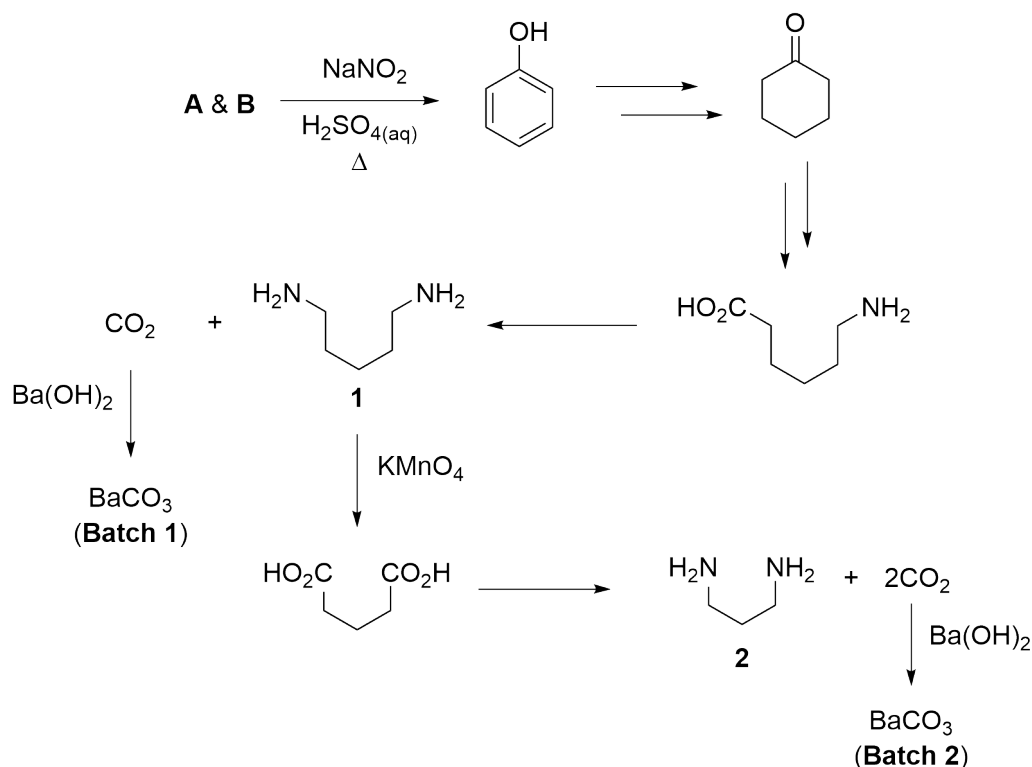
Los arinos constituyen una clase especial de intermediarios de reacción. La primera evidencia experimental de la estructura de un arino (bencino) se demostró en 1953 a través de los elegantes experimentos de John D. Roberts y colaboradores.

En uno de esos experimentos, el clorobenceno, cuyo carbono en la posición 1 estaba marcado con ^{14}C radioactivo, reaccionó con KNH_2 en NH_3 líquido para dar cantidades casi iguales de isómeros isotópicos **A** y **B** junto con la sal inorgánica **C**. Esta reacción procede a través de la formación de un intermediario arino **D**.



- 2.1 Dibuja** las estructuras de **A**, **B** y **D**, y proporciona la fórmula de **C**. Indica la(s) posición(es) de carbono(s) marcado(s) con ^{14}C con un asterisco (*) cuando corresponda. 7.0pt

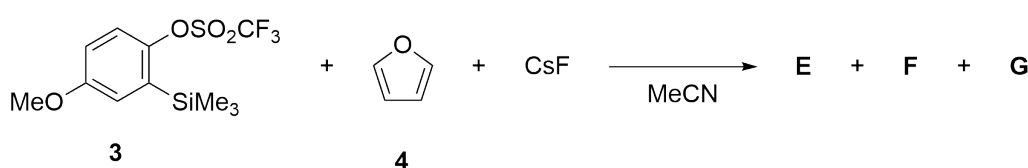
El análisis de el o los producto(s) marcados con ^{14}C se logró mediante experimentos de degradación (los carbonos marcados con ^{14}C no se muestran en las estructuras). Se examinaron las radioactividades de los productos intermedios y finales.





2.2 **Marca** las casillas apropiadas en la hoja de respuestas para los intermediarios y productos que esperas que exhiban radiactividad. 9.0pt

Con el objetivo de facilitar la formación de arinos, Kobayashi y sus colegas desarrollaron un protocolo de generación de arinos inducido por fluoruro. Con este método, el derivado de benceno **3** se hace reaccionar con furano (**4**) en presencia de CsF, lo que resulta en la formación de **E**, **F** y **G**.



- El análisis de combustión de **E** reveló el siguiente contenido de átomos: 75.8% de carbono, 5.8% de hidrógeno y 18.4% de oxígeno
- **E** no tiene un protón que sea intercambiable con D₂O en espectroscopía de RMN de ¹H.
- **F** es un compuesto iónico.

2.3 **Determina** las estructuras de **E**, **F** y **G** (sin detalles estereoquímicos) 8.0pt

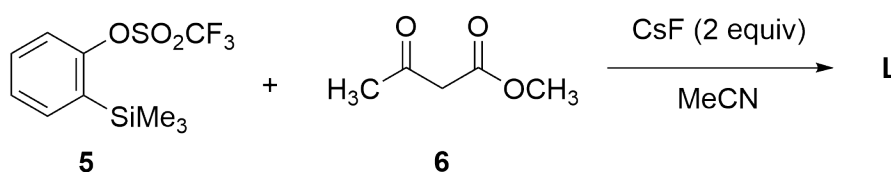
En ausencia de un nucleófilo o un agente de captura, los arinos pueden sufrir una ciclodimerización de tipo [2 + 2] o una ciclotrimerización de tipo [2 + 2 + 2] en condiciones adecuadas. El derivado de arino que se obtiene cuando **3** se trata con un equivalente de CsF en MeCN puede dar, en principio, cuatro productos diferentes de dimerización y trimerización (**H** – **K**).

- **H** tiene dos planos de simetría
- **I** se espera que exhiba 21 señales en su espectro de RMN de ¹³C.
- Tanto **I** como **J** exhiben un valor *m/z* de 318.1 en sus espectros de masas.

2.4 **Determina** las estructuras de la **H** a la **K**. 16pt

Cuando **5** se hace reaccionar con el β-cetoéster **6** en presencia de 2 equivalentes de CsF a 80 °C, se obtiene **L** como el producto principal. Los datos de ¹H-NMR y ¹³C-NMR para **L**, registrados en CDCl₃, son:

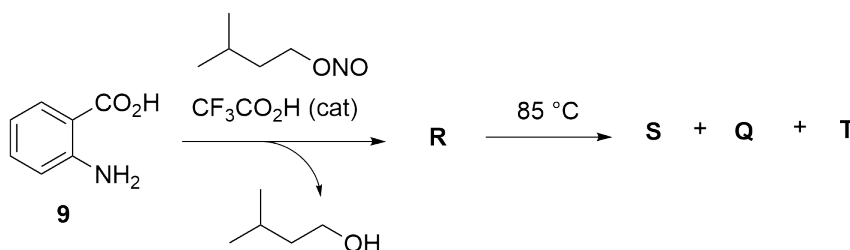
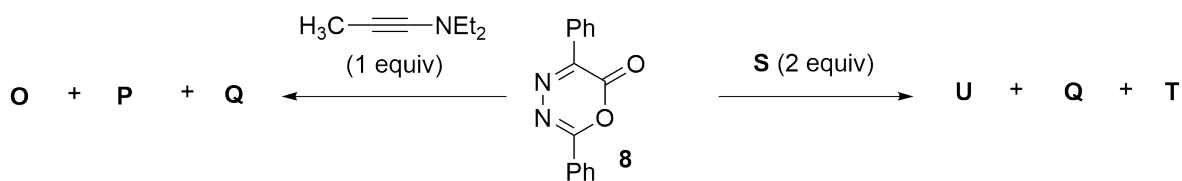
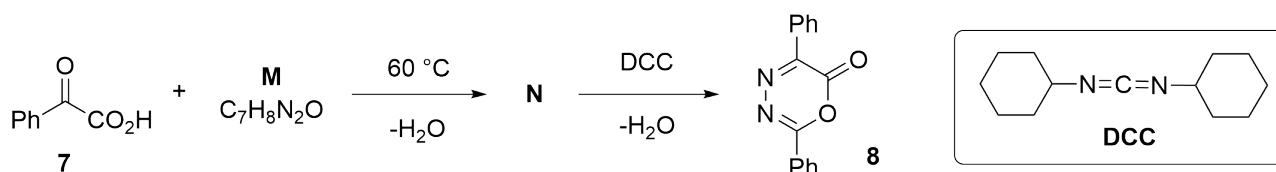
- RMN de ¹H: δ 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- RMN de ¹³C: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



5.0pt

4.0pt

- **Q** y **T** son gases en condiciones ambientales.
- **O** y **P** son isómeros constitucionales.
- **Q** no tiene ninguna señal en su espectro IR.
- El calentamiento de 1 mol de **R** a 85 ° C genera 1 mol de intermediario de reacción **S**.
- La reacción de **8** con dos equivalentes de **S** da **U**, **Q** y **T**.



cat = catalizador

28.0pt

**Un Cuento de un Intermediario de Reacción****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Considerando solo **A**:

- ☐ Compuesto 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1)
- ☐ Compuesto 2
- ☐ BaCO₃ (Batch 2)

Considerando solo **B**:

- ☐ Compuesto 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1)
- ☐ Compuesto 2
- ☐ BaCO₃ (Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ El F^- hidroliza el grupo trifluorometanosulfonato (O_3SCF_3) de **5**.
- ☐ El F^- ataca al grupo $-\text{SiMe}_3$ de **5**.
- ☐ El F^- actúa como base para desprotonar de **6**.
- ☐ F^- actúa como nucleófilo y ataca al grupo éster de **6**.



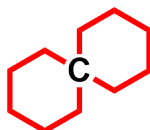
2.7 (28.0 pt)

M	N
O y P	Q
R	S
T	U



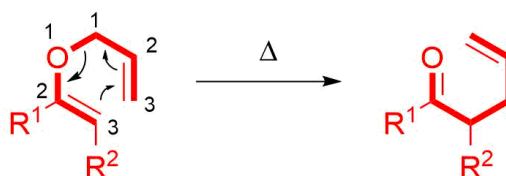
(±)-Coerulescina

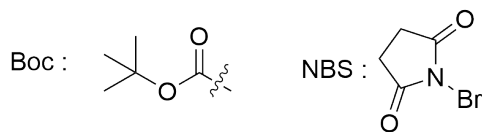
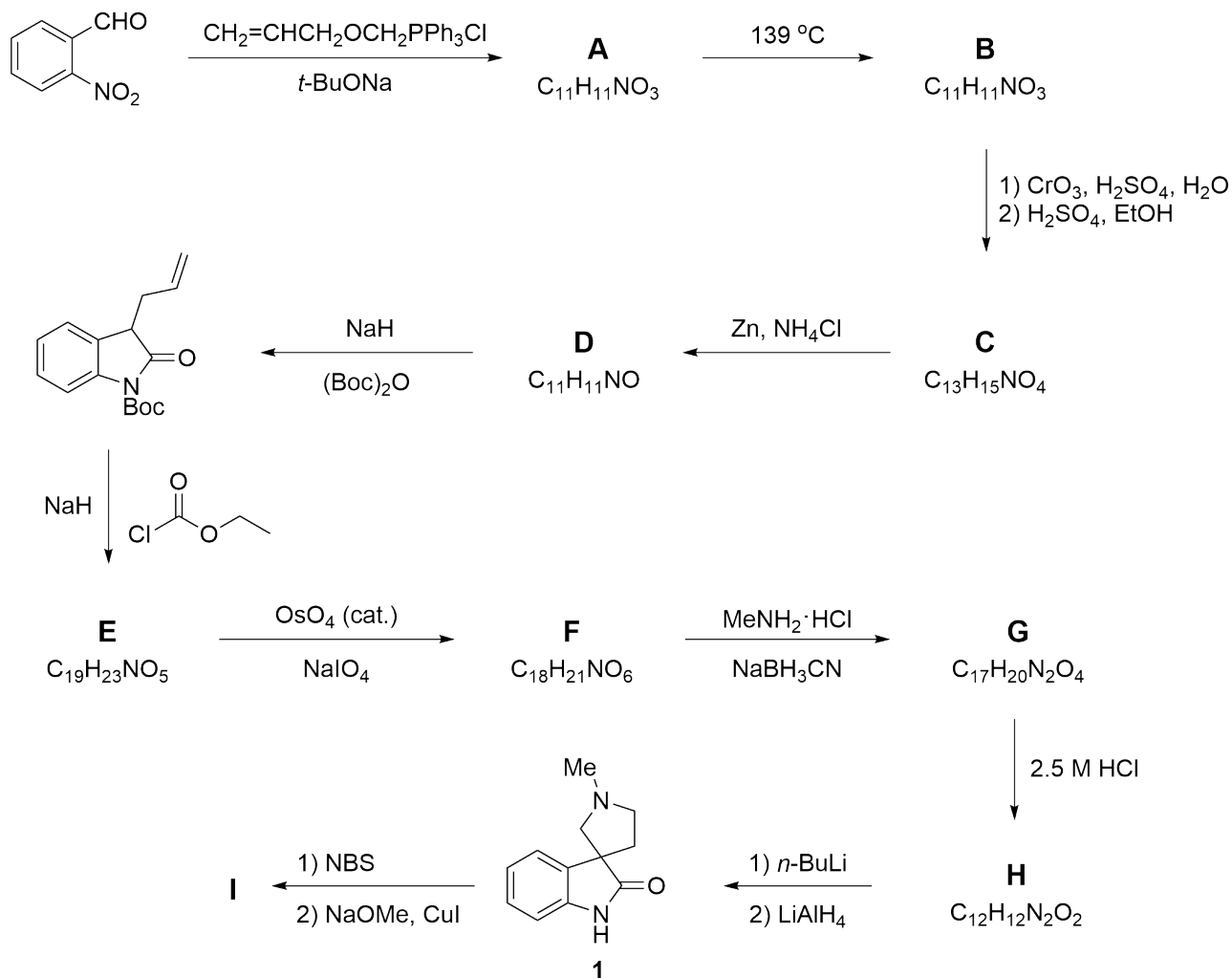
Un compuesto espiro es típicamente un compuesto orgánico que contiene anillos unidos por un átomo en común (espiroátomo), como el átomo de carbono en negritas de la figura de abajo. El sistema de anillos espiro[pirrolidin-3,3'-oxindol] es una estructura que se encuentra en diferentes alcaloides citostáticos y compuestos no naturales. La coerulescina y la horsfilina son los miembros prototipos más simples de esta subfamilia que muestran una actividad biológica diversa y pueden sintetizarse por la ruta que se muestra abajo.



El rearrreglo de Claisen, el cual es un rearrreglo sigmatrópico [3,3], es una poderosa reacción para la formación de enlaces carbono-carbono en el cual un alil vinil éter se convierte térmicamente en un compuesto carbonílico insaturado como se muestra en el esquema siguiente. Cuando el compuesto **A** se calienta, se convierte en el compuesto carbonílico **B** mediante un rearrreglo de Claisen.

Para todo este problema, tus respuestas no requieren detalles estereoquímicos.







3.1 Dibuja las estructuras de **A** y **B**.

8.0pt

- **A** es una mezcla inseparable de los isómeros *cis/trans*.
- **B** tiene una absorción en el IR a 1726 cm^{-1} .

3.2 Dibuja las estructuras para **C**, **D**, **E**, y **F**.

16.0pt

- Los compuestos **D** a **F** tienen una estructura bicíclica.

3.3 Elige el orden correcto de los pasos para la transformación de **F** a **G**.

4.0pt

3.4 Dibuja las estructuras de **G** y **H** (ambos son compuestos espiro).

8.0pt

3.5 Dibuja la estructura del intermediario producido por el tratamiento con *n*-BuLi en el paso de **H** → **coerulescina (1)**.

5.0pt

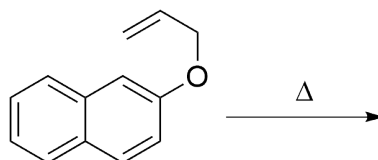
La **Coerulescine (1)**, al ser tratada con *N*-bromosuccinimida (NBS), produce un derivado bromado, el cual al calentarse con metóxido de sodio en la presencia de yoduro cuproso genera la **horsfilina (I)** con un 60% de rendimiento.

3.6 Elige la estructura correcta para el compuesto **I** que sea consistente con los siguientes datos de RMN de ^1H : δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

5.0pt

3.7 Cuando el alil éter del 2-naftol se calienta, se inicia un rearrreglo sigmatrópico. **Escribe** la estructura del producto principal aislado de esta reacción

5.0pt





(±)-Coerulescina

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Formación de imina, luego reducción, después amidación
- ☐ Amidación, luego formación de imina, después reducción
- ☐ Reducción, luego amidación, después formación de imina

3.4 (8.0 pt)

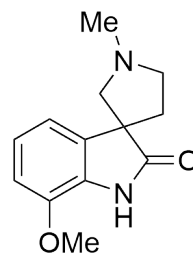
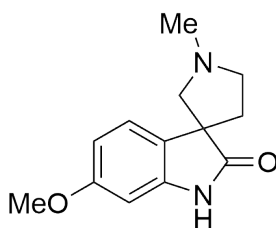
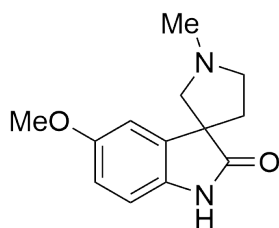
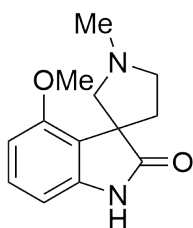
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

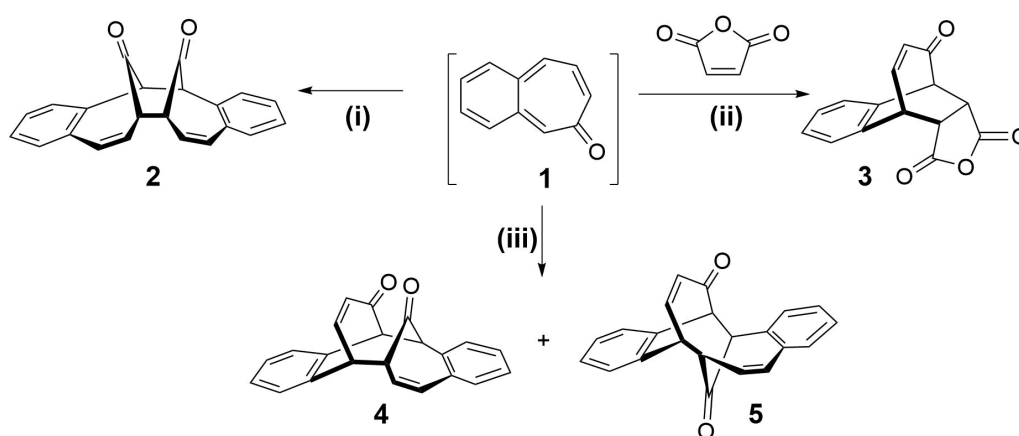


3.7 (5.0 pt)



¡La simetría importa!

Hay numerosas reacciones en química orgánica que se llevan a cabo a través de estados de transición cíclicos y éstas se clasifican como reacciones pericíclicas. Las reglas de Woodward–Hoffmann, desarrolladas por Robert B. Woodward y Roald Hoffmann, se utilizan para racionalizar los aspectos estereoquímicos y la energía de activación de las reacciones pericíclicas.



Reglas de Woodward–Hoffmann				
	Reacciones electrocíclicas		Cicloadiciones	
Número de electrones	Térmico (Δ)	Fotoquímico ($h\nu$)	Térmico (Δ)	Fotoquímico ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatorio (con)	Disrotatorio	Desfavorecido	Favorecido
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorio (dis)	Conrotatorio	Favorecido	Desfavorecido

4.1 Llena en la tabla para las reacciones (i) a (iii) o los productos 2 a 5:

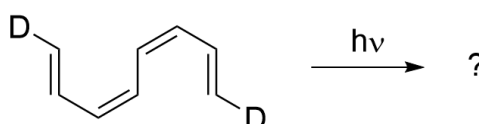
12.0pt

Hay tres isómeros posibles de la benzotropona. Aunque dos de los isómeros de la benzotropona fueron aislados, la 3,4-benzotropona (**1**) no ha sido aislado. Su inestabilidad se atribuye a la estructura *o*-quinoidal de **1** debido a que no tiene un sexteto en el sistema de electrones en el anillo del benceno.

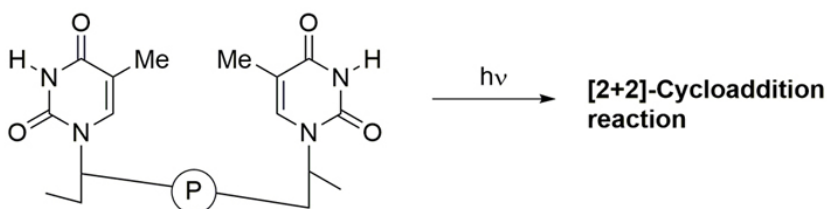
4.2 Dibuja las estructuras de los isómeros estables de la benzotropona **A** (con 6 señales en su espectro de RMN de ^{13}C) y **B** (con 11 señales en su espectro de RMN de ^{13}C). 6.0pt



- 4.3** Cuando el siguiente tetraeno se hace reaccionar bajo condiciones fotoquímicas, se pueden formar productos permitidos por simetría con anillos de tres diferentes tamaños de acuerdo con las reglas de Woodward-Hoffmann. **Marca** la respuesta correcta en cada fila. 6.0pt

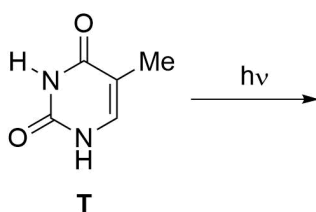


Prof. Dr. Aziz Sancar



El premio Nobel de Química del 2015 fue entregado en conjunto al científico Turco Aziz Sancar, al científico Sueco Tomas Lindahl, y al científico Norteamericano Paul Modrich por sus "estudios mecanísticos de la reparación del ADN". La bases pirimidina que se encuentran en el ADN pueden realizar un **reacción de cicloadición [2+2]** fotoquímica (ve la figura anterior) con luz UV que llega a la piel de una persona, lo que causa daño en el ADN, y puede causar cáncer de piel en última instancia. La investigación del profesor Aziz Sancar se enfocó en el mecanismo de reparación del ADN para este tipo de daño.

La timina (**T**) es una de las nucleobases que puede presentar una reacción fotoquímica con luz UV. Supongamos que tenemos una solución de timina libre la cual fue sometida a radiación UV.

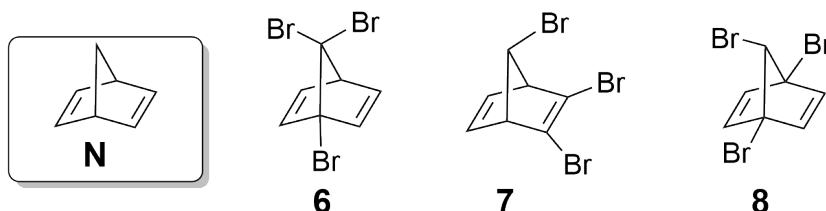


- 4.4** Considera la estereoquímica y **dibuja** las estructuras de **todos los productos posibles** de esta reacción entre dos moléculas de timina libre (**T**). **Encierra** el(los) compuesto(s) que es(son) quiral(es). Sólo dibuja un enantiómero de par enantiomérico. Por favor nota que sólo los enlaces C=C participan en esta reacción. 16.0pt

Un amplio intervalo de derivados halogenados del norbornadieno (**N**) se conocen en la literatura. El



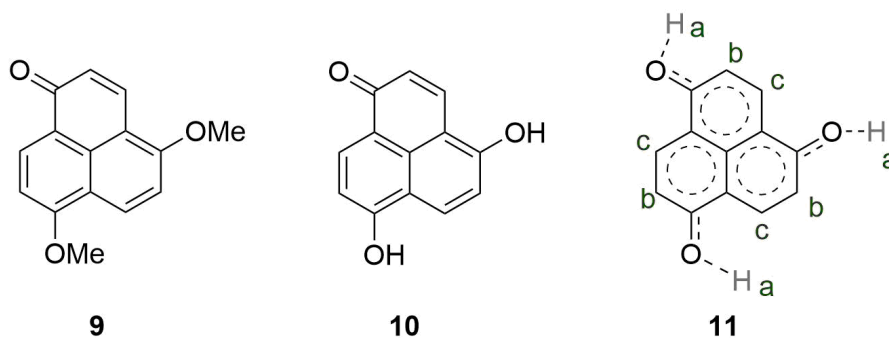
tribromo-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) tiene seis isómeros aquirales (meso). Tres de esos isómeros (**6**, **7**, y **8**) que se muestran a continuación.



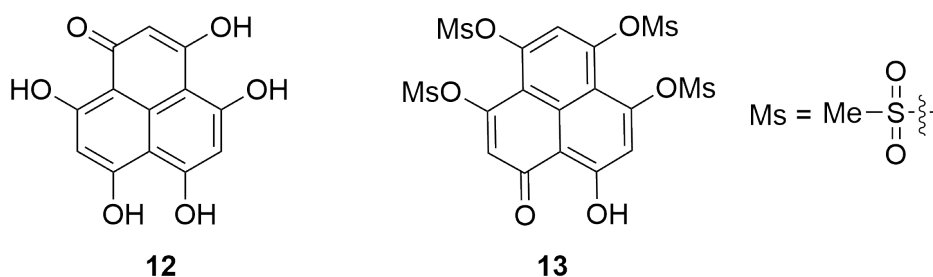
4.5 ¿Cuántas señales esperarías en el espectro de RMN de ^{13}C para los isómeros **6**, **7**, y **8**? Llena en el recuadro correspondiente en la hoja de respuestas. 9.0pt

4.6 **Dibuja** las estructuras de los isómeros aquirales (meso) restantes del tribromo-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D**, y **E**) además dibuja los compuestos **6** al **8**, apoyándote en las estructuras que ya están en los recuadros. 9.0pt

El espectro de RMN del éter **9** es complejo. Los dos grupos $MeO-$ son diferentes, así como todos los átomos de hidrógeno de los anillos. Sin embargo, el difenol **10** tiene un espectro de RMN muy simple y solo hay tres tipos de protones (marcados como a, b y c). Una estructura promedio razonable responsable de todas las estructuras de resonancia y su simetría se muestra como **11**.



4.7 ¿Cuántas señales esperarías para el espectro de RMN de ^{13}C y 1H para **12** y **13**? 8.0pt





¡La simetría importa!

4.1 (12.0 pt)

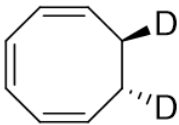
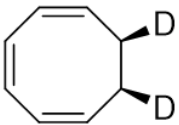
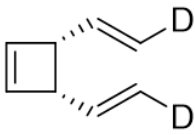
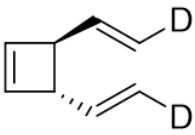
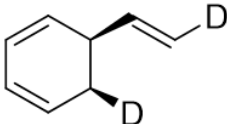
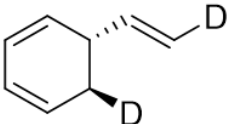
Reacción	Producto	[? + ?] cicloadición	Δ o $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

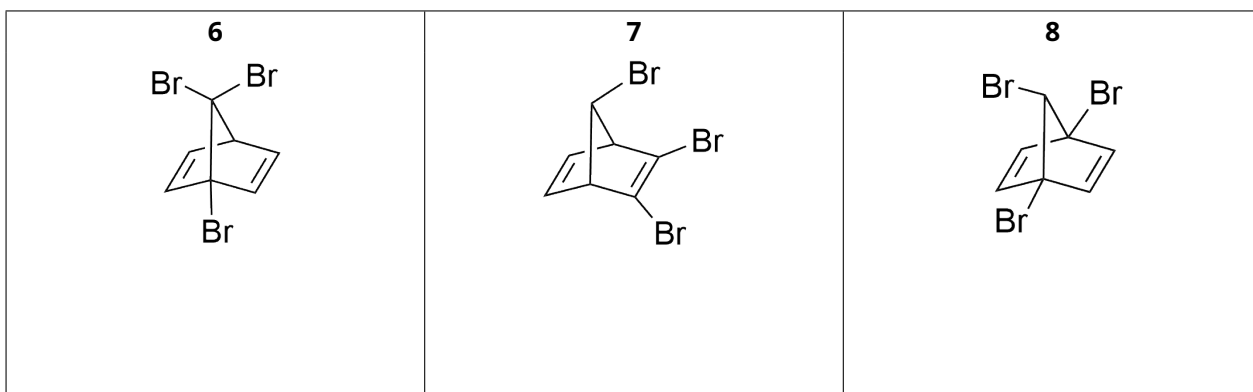
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

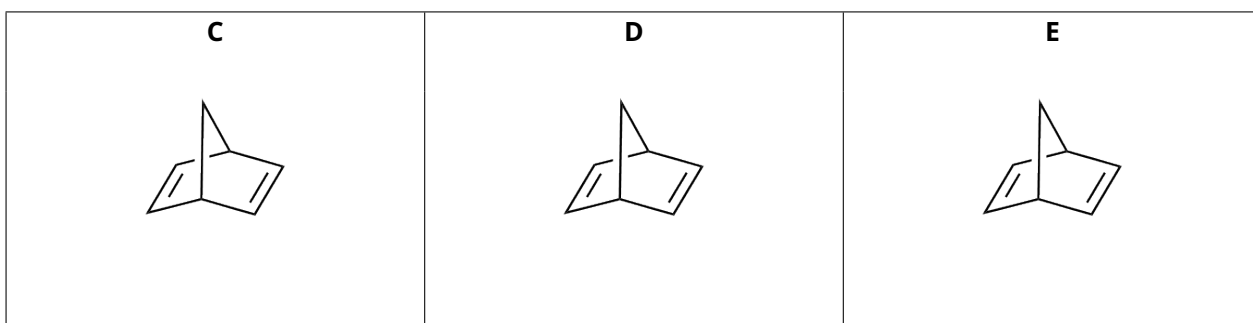
4.4 (16.0 pt)



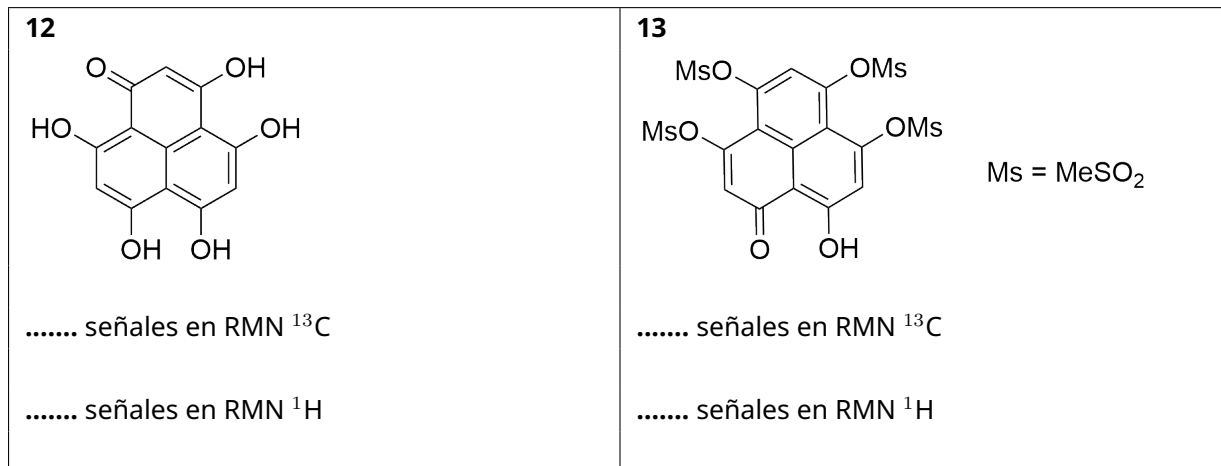
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

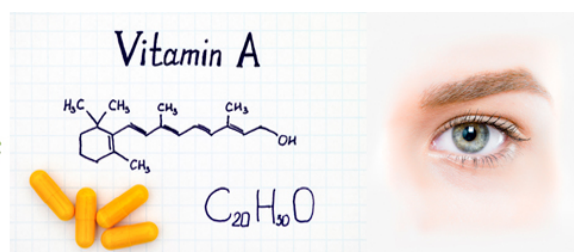


4.7 (8.0 pt)





Konya, Zanahoria, Beta-Caroteno, Vitamina-A, Sistema Inmune, Visión



Mevlana (Rumi) fue un gran místico y Poeta Sufí quién vivió sus días en Konya en el siglo 13^{ro}. La relevancia indirecta para la química de Konya es que la ciudad provee un 65% de la producción de zanahoria del país, de la cual se obtiene una de las vitaminas esenciales (vitamina A).

La zanahoria es una fuente importante de β -caroteno, el cual da su color anaranjado a los vegetales. Esta molécula es un pigmento rojo-anaranjado que se encuentra de forma natural en plantas y frutas y es un carotenoide provitamina A. Este se convierte en vitamina A, la cual es esencial para el crecimiento y desarrollo normal, el sistema inmune y el funcionamiento de la visión.

El β -Caroteno tiene una cadena polieno extendida de 22 átomos de carbono. Es un sistema π conjugado, que tiene enlaces dobles y sencillos alternados. La longitud de onda del máximo de absorción (λ_{max}) es 455 nm. Asumiremos que todos los enlaces entre C_1 y C_{22} están conjugados. Hay 22 electrones π en la molécula (Figura 1).

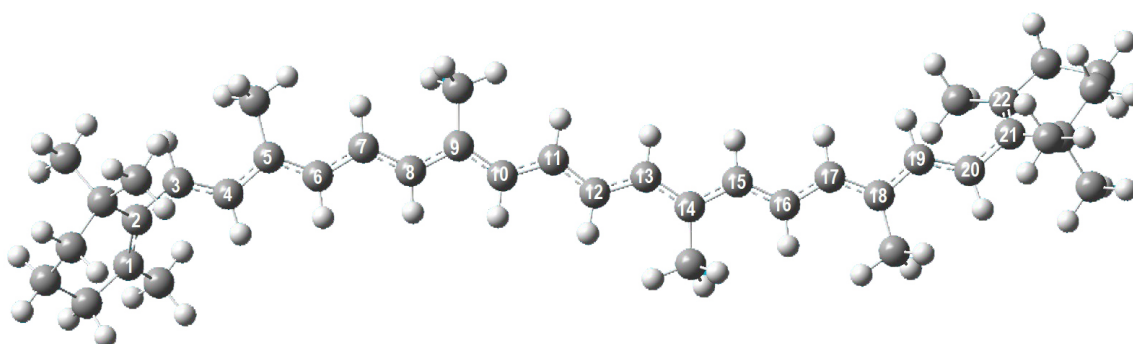


Figura 1. Representación de bolas y varillas de la estructura del β -caroteno. Las esferas grises y blancas representan a los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente. Los átomos de carbono numerados pertenecen al segmento lineal π conjugado de la molécula.

En una aproximación, los electrones en los orbitales $C-2p_z$, los cuales son perpendiculares al plano molecular, se asume que se mueven a lo largo de toda la molécula sin interactuar entre sí. Son como partículas independientes confinadas en una molécula a lo largo del eje x en una dimensión. Estas características de los electrones π los hacen elegibles para ser tratados mediante el modelo más simple, el cual se llama la **partícula en una caja de una dimensión**.



Q5-2

Español (Mexico)

La función de onda y las energías de los niveles cuantizados para un electrón en movimiento en una caja de una dimensión con paredes de potencial infinito están dadas por:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Ec.1})$$

donde n es el número cuántico, $n=1,2,3,4,\dots \infty$, y L es la longitud de la caja.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Ec.2})$$

En dos dimensiones, dentro del mismo marco de aproximaciones, la función de onda se expresa como un producto de las funciones de onda en una dimensión y la energía se expresa como la suma de las energías en una dimensión. Los niveles de energía de una caja recta de dos dimensiones están dados por:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Ec.3})$$

donde n_x, n_y son los números cuánticos y son valores positivos y enteros. L_x, L_y son las dimensiones de la caja en el modelo 2D. Los valores son números positivos.

5.1 ¿Cuáles dos de las oraciones siguientes son correctas? **Marca** solo una respuesta que incluya las oraciones correctas en la hoja de respuestas. 13.0pt

La molécula de β -caroteno es de color naranja porque:

- i) absorbe en la región visible del espectro electromagnético.
- ii) la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO ocurre por absorción de fotón IR.
- iii) la separación entre los niveles de energía 22^{do} y 23^{ro} es igual a la energía del fotón IR en la longitud de onda naranja.
- iv) absorbe luz verde/azul y transmite color rojo/amarillo.
- v) absorbe en la región UV-Vis ya que la molécula no tiene un momento dipolar neto.

Aunque es muy poco realista, supongamos que el segmento conjugado de la molécula es lineal y se trata con el modelo de la partícula en una caja unidimensional como se muestra en la figura 2. En este caso, la longitud de la caja puede aproximarse como $L=1.40 \times n_C$ (en Å), donde n_C es el número de átomos de carbono en el segmento conjugado.

Usa esta información para responder las preguntas 5.2 a la 5.6.

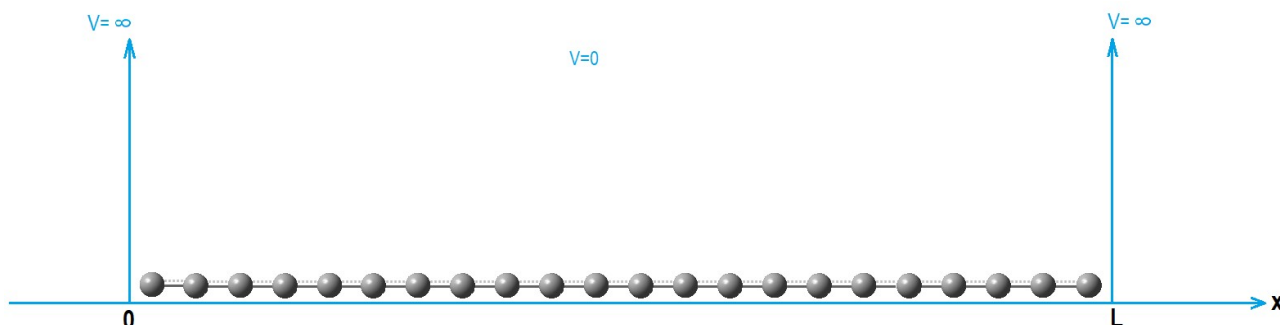


Figura 2. Representación esquemática del segmento lineal conjugado formado por átomos de carbono de β -caroteno en una caja unidimensional de longitud L .



- | | | |
|-----|--|--------|
| 5.2 | Calcula las energías (en J) de los dos niveles de energía más bajos | 13.0pt |
| 5.3 | Dibuja las funciones de onda de los dos niveles de energía más bajos con el etiquetado adecuado del eje x. | 15.0pt |
| 5.4 | Dibuja el diagrama de nivel de energía hasta $n = 4$ mostrando el espaciado relativo. | 8.0pt |
| 5.5 | ¿Cuál es la energía π total (en J) de la molécula? | 12.0pt |
| 5.6 | Calcula la longitud de onda (en nm) a la cual se produce la transición entre el nivel de energía más alto ocupado y el más bajo desocupado. | 10.0pt |

Usa el modelo de la partícula en una caja bidimensional para responder las preguntas 5.7–5.8.

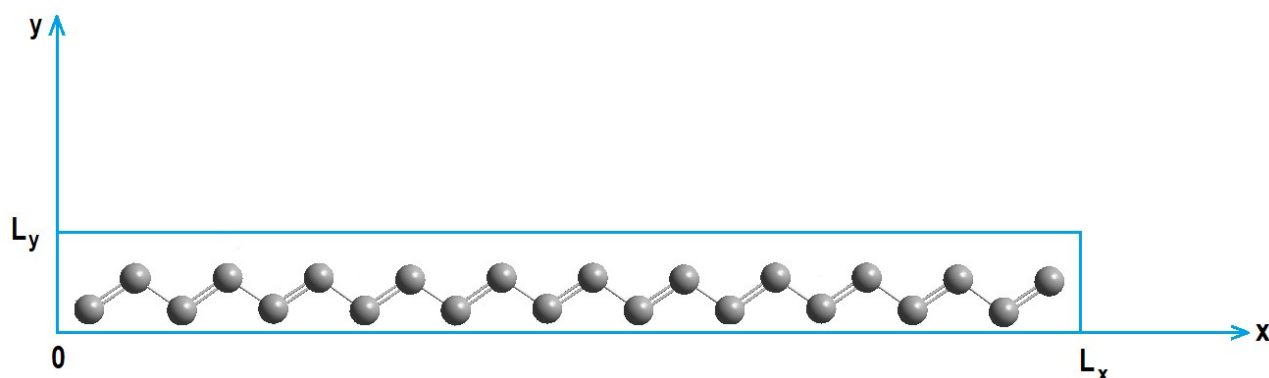


Figura 3. Representación esquemática de los átomos de carbono conjugados de β -caroteno en una caja bidimensional.

Suponga que el segmento conjugado está formado por átomos de carbono que son todos *trans* entre sí. El movimiento de los electrones π se estudia en la caja rectangular bidimensional con las dimensiones $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Figura 3).

- | | | |
|-----|---|--------|
| 5.7 | Calcula las energías (en J) de los niveles de energía más alto ocupado y más bajo desocupado y la longitud de onda (en nm) a la que se produce la transición entre estos niveles de energía. | 17.0pt |
| 5.8 | ¿Cuál debería ser el valor de L_x (en $\text{\AA}$) para que la molécula absorba luz a λ_{max} experimental = 455 nm si L_y se mantiene constante a 3.0 $\text{\AA}$. (Suponga que los números cuánticos para homo y lumo son los mismos que en la pregunta 5.7.) | 12.0pt |



Konya, Zanahoria, Beta-Caroteno, Vitamina-A, Sistema Inmune, Visión

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i y ii | ☐ b) i y iii | ☐ c) i y iv | ☐ d) i y v |
| ☐ e) ii y iii | ☐ f) ii y iv | ☐ g) ii y v | ☐ h) iii y iv |
| ☐ j) iii y v | ☐ k) iv y v | | |

5.2 (13.0 pt)

Cálculos:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Cálculos:

5.7 (17.0 pt)

Cálculos:



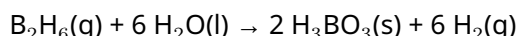
5.8 (12.0 pt)



La Termodinámica en un viaje interestelar

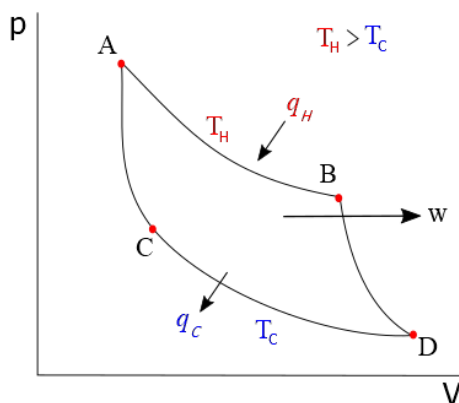
Part 1

En un universo hipotético, una cantidad desconocida de diborano participa en la siguiente reacción:



Supón que en este universo hipotético, el $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenido en esta reacción se sublima completamente a 300 K. La energía necesaria para la sublimación, se obtiene del trabajo que se produce en **un ciclo** de una máquina térmica ideal, en la que un mol de un gas monoatómico ideal fluye a través del ciclo de cuatro procesos descrito en el siguiente diagrama presión (p) – volumen (V):

- A → B; expansión isotérmica reversible donde entran al sistema 250 J por transferencia de calor (q_H) desde una fuente de calor, a una temperatura de 1000 K (T_H).
- B → D; expansión adiabática reversible.
- D → C; compresión isotérmica reversible a una temperatura de 300 K (T_C) que libera una cierta cantidad de calor (q_C) hacia una zona fría.
- C → A; compresión adiabática reversible.

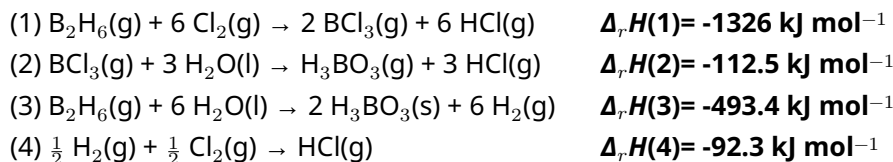


Después de las dos transferencias de calor, la energía que resta se libera en forma de trabajo work (w). Los valores q_H y q_C se relacionan con T_C y T_H así:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

La eficiencia del ciclo se calcula con el trabajo liberado en el ciclo (w) dividido entre el calor absorbido en el ciclo (q_H).

A continuación se te dan los cambios de entalpía de varias reacciones a 300 K :



6.1 Calcula la entalpía molar de sublimación (en kJ mol^{-1}) para H_3BO_3 a 300 K. 5.0pt

6.2 Calcula la $\Delta_r U$ (cambio de energía interna) en kJ mol^{-1} a 300 K para las reacciones (2) y (4) mencionadas anteriormente (supón comportamiento de gas ideal en todas las reacciones). 12.0pt

6.3 Calcula la cantidad total de trabajo que produce la máquina térmica ($|w|$) en J y la cantidad total de calor liberada hacia la zona fría ($|q_c|$) en J. 6.0pt

6.4 Calcula la eficiencia de la máquina térmica descrita anteriormente. 3.0pt

6.5 Calcula el cambio de entropía (ΔS) para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en la máquina térmica en J K^{-1} . 6.0pt

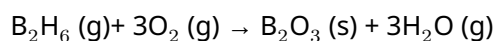
6.6 Calcula el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) en J para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en la máquina térmica. 6.0pt

6.7 Calcula la relación entre la presión en el punto A y la presión en el punto B en el ciclo (presión estándar 1 bar) 5.0pt

6.8 Calcula la cantidad de $\text{H}_2(\text{g})$ (en moles) producidas en la reacción indicada al inicio del problema para un ciclo de la máquina térmica. 3.0pt

Part 2

Se puede usar diborano como combustible de cohetes para hacer viajes interestelares. La combustión del diborano es:



Se hace esta reacción de combustión del diborano en un recipiente cerrado de 100 L a diferentes temperaturas y se registran las condiciones de equilibrio.

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol



La presión parcial del O_2 (g) se estabilizó a 1 bar y se mantuvo constante en todas las condiciones. Supón que en este universo hipotético, $\Delta_r S^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$ son independientes de T y que la entropía molar estándar (S°) del B_2O_3 (s) no cambia con la presión, todos los gases son ideales y todas las especies se mantienen en la misma fase, sin ninguna descomposición antes o después de reaccionar a todas las temperaturas, así:

6.9 Calcula K_p (cte. de equilibrio basada en la presión) a 8930 K y 9005 K. 8.0pt

6.10 Calcula $\Delta_r G^\circ$ de la reacción en kJ mol^{-1} a 8930 K y 9005 K. (Si no pudiste calcular K_p , usa K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5) 6.0pt

6.11 Calcula $\Delta_r G^\circ$ (en kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (en kJ mol^{-1}), y $\Delta_r S^\circ$ ((en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) para la reacción de combustión a 298 K. (si no pudiste encontrar K_p , usa K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5) 6.0pt

6.12 Marca la casilla correcta en la tabla para indicar si las reacciones de combustión están o no favorecidas a la T indicada a una P estándar de 1 bar. 8.0pt

6.13 Calcula la $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) y S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) del H_2O (g) con los valores de la tabla siguiente ($\Delta_f H$ = entalpía de formación, S° = entropía estándar) (Si no pudiste encontrar $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ de la combustión, usa $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O_2 (g)	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
B_2O_3 (s)	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



La Termodinámica en un viaje interestelar

6.1 (5.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.2 (12.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.3 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:



6.4 (3.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.5 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.6 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:



6.7 (5.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.8 (3.0 pt)

Muestra tus cálculos:



6.9 (8.0 pt)

Muestra tus cálculos:



6.10 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:

6.11 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:

**6.12** (8.0 pt)

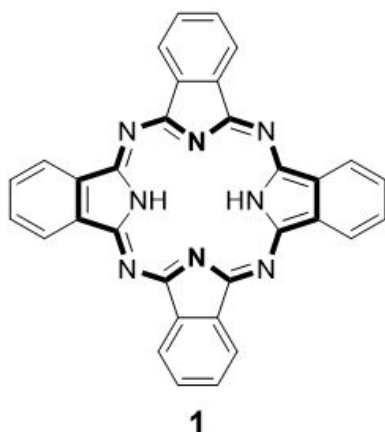
	favorecida	no favorecida
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:



Ftalocianinas

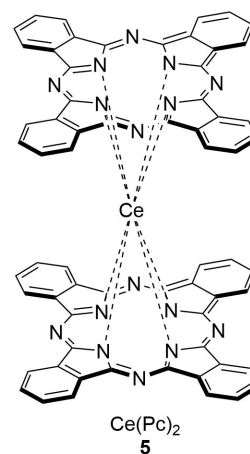
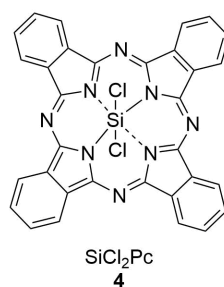
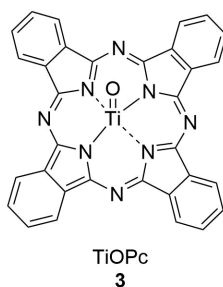
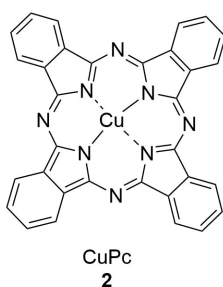


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

El termino ftalocianina (Pc) toma su origen del Griego “nafta”, que significa aceite de roca y “cianina”, que significa azul oscuro. El científico Turco Özer Bekaroğlu puede considerarse como el pionero de la química de las Pc en Turquía.

La ftalocianina sin metal (**1**, H_2Pc) es un compuesto macrocíclico plano grande con la fórmula $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 ¿Cuántos electrones π hay en la región **resaltada** de la molécula de H_2Pc en el compuesto **1** que se muestra arriba? 4.0pt





Las Pcs que contienen uno o dos iones metálicos se llaman metaloftalocianinas (MPcs) y exhiben diferentes geometrías como se muestra arriba.

7.2 Determina el número de coordinación del ion central en los compuestos **2** al **5** y **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas 8.0pt

7.3 Determina el número de oxidación de cada uno de los metales (Cu, Ti, y Ce) en **2, 3, y 5** y **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas. 6.0pt

7.4 Determina la geometría de los compuestos **2-5** y **completa** la tabla en tu hoja de respuestas 8.0pt

7.5 Determina las propiedades magnéticas de los compuestos **2** al **5** y **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas 8.0pt

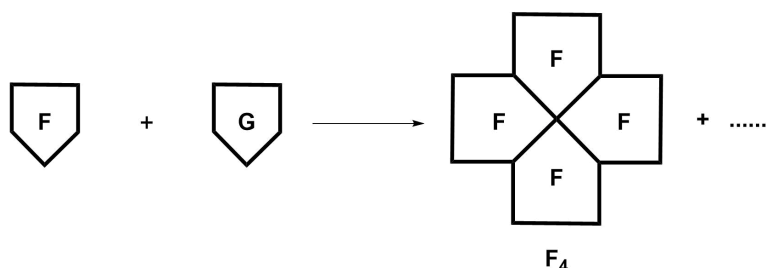
- Usa la letra "**p**" para un comportamiento paramagnético y la letra "**d**" para un comportamiento diamagnético.

7.6 **Escribe** la configuración electrónica en estado basal para el ion silicio (Si) en el compuesto **4**, y **determina** todos los números cuánticos para los electrones 2p en su estado basal. 14.0pt

La ftalocianina libre de metal (**1**, H_2Pc) se forma comunmente mediante la ciclotetramerización de ftalonitrilos. Por otro lado, a las Pcs que tienen diferentes sustituyentes se les llama asimétricas, las cuales pueden prepararse por la ciclización estadística de dos diferentes ftalonitrilos. Este método no presenta selectividad y el producto es una mezcla de todos los isómeros posibles.

7.7 **Dibuja** los posibles productos que pueden formarse en el método de ciclización estadística mediante el uso de **F** y **G**. Si hay algún estereoisómero étiquétalo como *cis-* o *trans-*. 19.0pt

- **F** y **G** representan dos diferentes ftalonitrilos simétricos.
- Uno de los productos es **F₄** como se muestra abajo.
- Dibuja otros productos similares al formato en **F₄**.



Las Pcs son usadas como fotosensibilizadores en terapia fotodinámica (PDT) contra el cáncer debido a



su fuerte absorción en el espectro visible y su alto coeficiente de absortividad molar. La PDT consiste de tres componentes esenciales: **fotosensibilizador**, luz y oxígeno. Ninguno de ellos es tóxico de manera individual, pero en conjunto ellos inician una reacción fotoquímica que resulta en la generación de oxígeno singlete citotóxico ($^1\text{O}_2$) que puede destruir células cancerosas.

(multiplicidad) $^1\text{O}_2$

- La multiplicidad de un nivel de energía esta definida por $2S+1$
- Si los dos espines son paralelos ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, y si los dos espines son antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Dibuja** el diagrama de orbital molecular (MO) para el dioxígeno en su estado de menor energía, singlete ($^1\text{O}_2$) y calcula el orden de enlace.
 • ¡No hay electrones desapareados en ese estado!

12.0pt

7.9 Si la longitud de onda de la luz necesaria para excitar un oxígeno triplete en uno singlete es 1270 nm, **calcula** la energía (en kJ por mol) necesaria para esta transición.

6.0pt



Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

El número de electrones π en un H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Ion Central	Ion cobre	Ion titanio	Ion silicio	Ion cerio
Número de coordinación				

7.3 (6.0 pt)

Metal en los compuestos	2	3	5
Número de oxidación			

7.4 (8.0 pt)

Geometría	Compuesto
Octaédrica	
Prisma cuadrado	
Piramidal base cuadrada	
Plana Cuadrada	

7.5 (8.0 pt)

Compuesto	Propiedad magnética
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Productos:



A7-4
Español (Mexico)

7.8 (12.0 pt)

MO diagrama:

Orden de enlace:

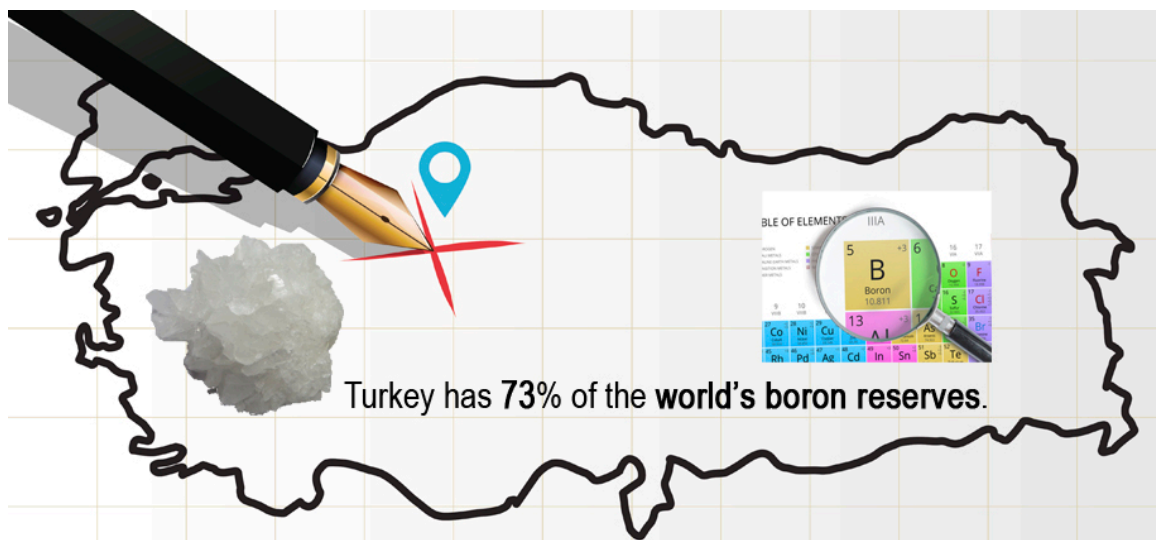
7.9 (6.0 pt)

Muestra tu cálculo:

Energía = kJ/mol



Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno



El borohidruro de sodio (NaBH_4) y el borano de amoníaco (BNH_6) son las especies químicas más estudiadas para almacenamiento de hidrógeno. En esta pregunta, explorarás la química del boro y el uso de compuestos de boro como especies de almacenamiento de hidrógeno.

El bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un mineral de boro producido en Turquía por "ETI Mining Company". El NaBH_4 se puede sintetizar mediante la reducción de bórax anhidro con sodio metálico en atmósfera de hidrógeno gaseoso a alta presión y presencia de dióxido de silicio (sílice) a 700°C , proceso llamado Bayer. En este proceso, todo el hidrógeno se almacena en el NaBH_4 . Por otro lado, el borano de amoníaco (BNH_6) puede sintetizarse mediante la reacción de NaBH_4 y sulfato de amonio en tetrahidrofurano seco (THF) a 40°C (**Pista:** La síntesis de BNH_6 debe llevarse a cabo en una campana extractora bien ventilada porque se genera un gas inflamable como uno de los subproductos). Si bien el NaBH_4 es un compuesto iónico, el borano de amoníaco es un aducto ácido-base de Lewis.

8.1 **Escribe** una ecuación química balanceada para la síntesis del NaBH_4 a partir de bórax anhidro. 3.0pt

8.2 **Escribe** una ecuación química balanceada para la síntesis del borano de amoníaco a partir de NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Dibuja** la geometría molecular para el ion de BH_4^- y la molécula de BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Calcula** el contenido de hidrógeno en el NaBH_4 y el BNH_6 como porcentaje de masa (wt%). 4.0pt

El hidrógeno almacenado en ambos compuestos se puede liberar mediante reacciones de hidrólisis en presencia de un catalizador adecuado a temperatura ambiente. Tras las respectivas reacciones de hidróli-



sis, cuando se hidroliza 1 mol de NaBH_4 y de BNH_6 , se liberan 4 y 3 moles de H_2 gaseoso, respectivamente, junto con el anión metaborato que incluye enlaces B-O.

- 8.5** Escribe las ecuaciones químicas balanceadas para la hidrólisis del NaBH_4 y el BNH_6 . 4.0pt

Uno de los boratos estables más simples es el trióxido de diborano (B_2O_3). Se pueden formar boratos superiores como el $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ que tienen estructuras cíclicas con enlaces B-O. Ya que el B_2O_3 es un compuesto ácido, reacciona fácilmente con agua para producir ácido bórico (H_3BO_3). Por otro lado B_2O_3 puede reaccionar con amoníaco a alta temperatura y presiones elevadas para producir nitruro de boro bidimensional, que consiste en láminas planas de tipo grafito de átomos B y N alternados.

- 8.6** Escribe las ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis del ácido bórico y del nitruro de boro 4.0pt

- 8.7** Dibuja las estructuras moleculares del ion $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, el ácido bórico, y una lámina bidimensional de nitruro de boro (**Pista:** muestra al menos 10 átomos B en la estructura del nitruro de boro) 6.0pt

Además, los compuestos B-H, llamados boranos, son una clase importante de compuestos de boro. El borano estable más simple es el diborano (B_2H_6) y muchos de los boranos superiores pueden prepararse mediante la pirólisis del diborano. El diborano puede sintetizarse mediante la metátesis de un haluro de boro y una fuente de hidruro.

- 8.8** Escribe la ecuación química balanceada para la síntesis del diborano a partir de la reacción entre BF_3 y LiBH_4 . (**Pista:** ambos productos son compuestos de boro) 3.0pt

- 8.9** Dibuja la geometría molecular de la molécula de diborano. (**Pista:** no hay enlace B-B en la molécula) 2.0pt

BH_3 (borano) es una molécula inestable y muy reactiva. Por lo tanto, no es posible aislarlo como BH_3 en condiciones ordinarias. Sin embargo, se puede estabilizar a través de su reacción con monóxido de carbono para producir el compuesto de borano-carbonilo (BH_3CO), que es un aducto de borano. La preparación de BH_3CO juega un papel importante en la exploración de la química de los boranos, ya que indica la probable presencia de la molécula de borano.

- 8.10** Dibuja la estructura de Lewis de la molécula BH_3CO con sus cargas formales. 3.0pt

- 8.11** ¿Cuál de las afirmaciones que se dan en la hoja de respuestas se observa en el enlace C-O de una molécula de CO tras la formación del enlace entre BH_3 y CO? **Marca** el recuadro correcto. 2.0pt

La borazina es un compuesto cíclico que contiene unidades B-N con enlaces sencillos y dobles. Además contiene átomos de hidrógeno unidos a estos átomos con la fórmula molecular $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, y es isoestructural al benceno. La borazina se puede sintetizar mediante un procedimiento de dos pasos que incluye



la síntesis de derivados clorados de la borazina simétricamente trisustituidos ($B_3N_3H_3Cl_3$) a partir de la reacción del cloruro de amonio y el tricloruro de boro, para después reducir el $B_3N_3H_3Cl_3$ con $LiBH_4$ en THF.

8.12 **Escribe** las ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis de dos pasos de la borazina a partir de cloruro de amonio en THF (tetrahidrofurano). (**Pista:** THF estabiliza a uno de los productos con la formación de un aducto ácido-base de Lewis) 4.0pt

8.13 **Dibuja** las estructuras moleculares de la borazina y su derivado de cloro simétricamente trisustituido. 4.0pt

Los catalizadores son sustancias que aceleran la rapidez de las reacciones al permitir que ocurran por una ruta de menor energía. La actividad catalítica de los catalizadores es determinada generalmente por la frecuencia de recambio (TOF), que se calcula dividiendo la cantidad molar del producto entre los moles de catalizador activo y el tiempo ($TOF = \text{moles de producto} / (\text{moles de catalizador} \times \text{tiempo})$). Se llevó a cabo una hidrólisis típica de BNH_6 en 10.0 mL de agua usando BNH_6 100.0 mM y 5.0 mg de catalizador CuPt/C (nanopartículas de aleación CuPt soportadas en carbón negro que contenía un 8.2% en peso de átomo de Pt). Se generaron 67.25 mL de hidrógeno gaseoso en 5 minutos.

8.14 Suponiendo que la reacción catalítica se realiza en condiciones estándar (1 atm y 273.15 K), **calcula** el TOF (min^{-1}) del catalizador CuPt/C **en términos de átomos de Pt solamente** en la hidrólisis de BNH_6 considerando el volumen de gas hidrógeno generado. 4.0pt

Como resultado del análisis detallado de los cristales de las nanopartículas de aleación de Cu_xPt_y sintetizada (los subíndices indican porcentajes molares de los átomos en la estructura de la aleación), se determinó que la celda unitaria cúbica centrada en las caras (fcc) estaba formada por átomos Pt, y los átomos Pt que están en la caras de las celdas unitarias fcc deberían poder reemplazarse con átomos de Cu para formar las nanopartículas de la aleación de desplazamiento Cu_xPt_y . De acuerdo con esta información, responde las siguientes preguntas.

8.15 **Determina** la composición de las nanopartículas de aleación encontrando x y y en la composición de la aleación de Cu_xPt_y 2.0pt

8.16 **Dibuja** la forma de la celda unitaria descrita de las nanopaticulas de aleación de Cu_xPt_y mostrando la posición de los átomos en la celda unitaria 2.0pt

8.17 Otra aleación tiene la composición Cu_2Pt_1 . Supón que está aleación también tiene una celda unitaria de tipo fcc y que la longitud de la celda es de 380 pm, pero los átomos de Cu y Pt están distribuidos de manera aleatoria en las posiciones atómicas. **Calcula** la densidad de esta aleación en g/cm^3 . 4.0pt



Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Ácido Borico	Nitruro de Boro



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Se alarga porque habrá una retrodonación π del BH_3 al CO.
- ☐ Se alarga debido a que el CO dona electrones enlazantes π al BH_3
- ☐ Habrá un cambio pequeño o ninguno en él debido a que el CO dona principalmente sus electrones no enlazantes al BH_3
- ☐ Se acorta porque el CO dona electrones π^* antienlace al BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)





Cuantificación de iones de metales pesados

Para el análisis cuantitativo de iones de metales pesados en el tanque de aguas residuales de una fábrica, un analista aplicó el siguiente procedimiento a 298 K:

Paso 1) Dividió el tanque en cinco zonas diferentes y obtuvo alícuotas de 10 mL de cada una de ellas; con ayuda de un agitador magnético, mezcló por 5 minutos todas las alícuotas en un vaso de precipitados de 100 mL, obteniendo la disolución muestra.

Paso 2) De la disolución muestra tomó 10 mL, añadió 142 mg de Na_2SO_4 , agitó y transfirió a una celda de tres electrodos, (ver celda Figura 1a) . En esta celda electroquímica, el alambre de Pt, Ag/AgCl (KCl 3 M) y la lámina de Pt, funcionaron como electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, respectivamente.

Paso 3) Conectó la celda a un potenciostato y le aplicó un potencial constante de -0.50 V frente a Ag/AgCl durante 14 minutos, (línea horizontal) en el diagrama de la Figura 1b. Supuso que 14 min son suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

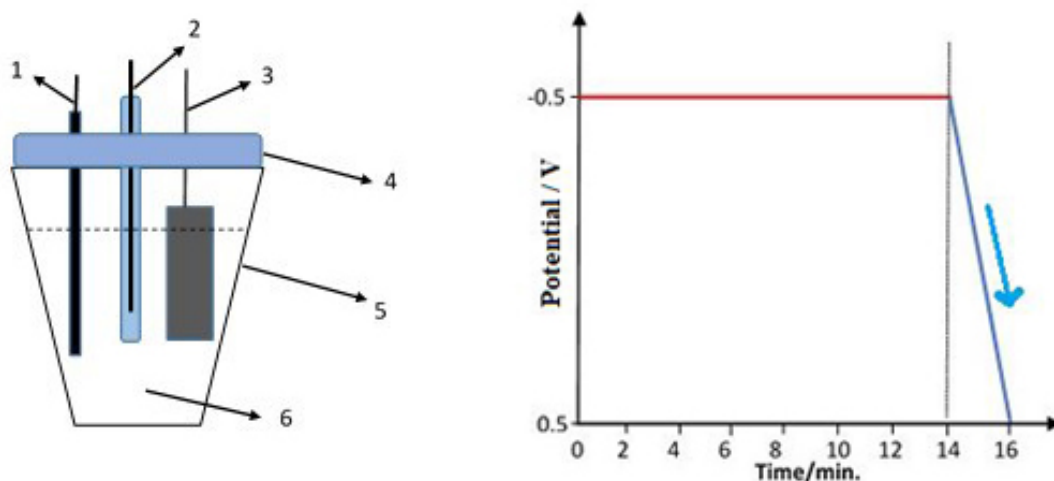


Figura 1. a) Diseño de la celda electroquímica; 1) Electrodo de trabajo (alambre de Pt), 2) electrodo de referencia (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) electrodo auxiliar (lámina de Pt), 4) tapa de la celda, 5) celda electroquímica, 6) 10 mL de disolución muestra. **b)** Cambio de potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. eje y : potencial (V) vs Ag/AgCl, eje x : tiempo (min).

Paso 4) Transcurridos los 14 minutos enjuagó los electrodos con agua destilada, los colocó en otra celda electroquímica, adicionó 10 mL de disolución $0.1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ y varió el potencial desde -0.50 hasta $+0.50\text{ V}$, como se ve en el diagrama de la Figura 1b (línea a los 2 min, inclinada hacia abajo) . Los datos de la corriente obtenida como función del potencial aplicado, se presentan en la Figura 2a, que parece una excelente vista del *Monte Ararat (Ağrı Dağı)*, la montaña más alta de Turquía (Figura 2b).

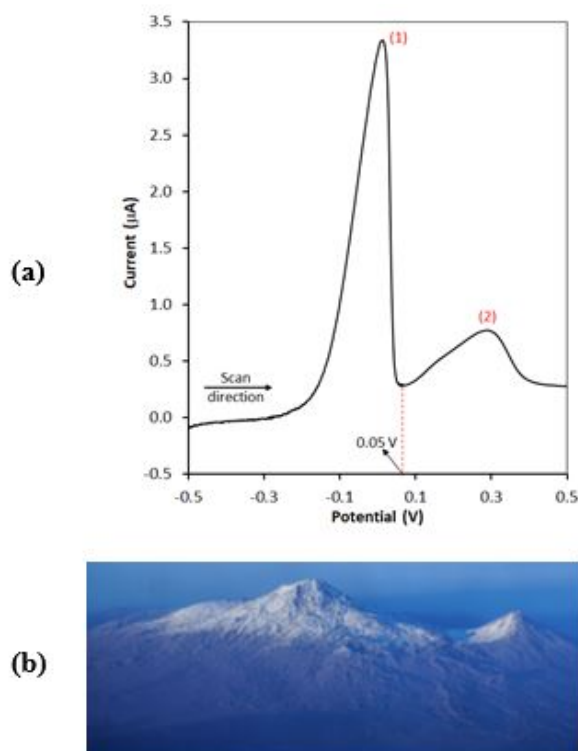


Figura 2. a) Corriente en función del cambio del potencial aplicado al electrodo de trabajo en una solución de 0.1 M H_2SO_4 (después de mantenerlo a un potencial constante de -0.50 V, 14 minutos) (línea horizontal de la Fig. 1b) en 10 mL de muestra de aguas residuales. eje y: corriente (μA), eje x: potencial (V), b) Una vista de los picos Gran y pequeño Ararat.

Paso 5) Tomó otra alícuota de 10 mL de la disolución de muestra preparada en el

y repitió los *pasos* 2 y 3. Los electrodos se enjuagaron con agua destilada y se colocaron en 10 mL de disolución de H_2SO_4 0.1 mol/L, mantuvo constante el potencial del electrodo de trabajo a $+0.05$ V durante 14 min. Supuso que 14 min fueron suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

Paso 6) Concluido el *paso* 5, colocó la disolución de la celda electroquímica en una estufa para evaporar a 150°C hasta obtener un sólido seco

Paso 7) Añadió 5 mL de disolución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) al sólido obtenido en el paso 6 y agitó hasta disolver. Se sabe que 1 mL de disolución de EDTA es equivalente a 3.85 mg/mL de BaCO_3 . Posteriormente ajustó el pH de la disolución a 10.0. Tituló el exceso de EDTA con disolución estándar de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0010 mol/L gastando 95.60 mL de la disolución estándar en el punto final.

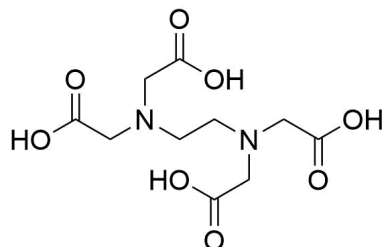


Figura 3. Estructura química del EDTA (H_4Y).

- En agua saturada con H_2S , la concentración del equilibrio $[H_2S]$ es 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reacción	E° (V) (a 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 ¿Cuál de las opciones indica las reacciones respectivas para el pico 1 y el pico 2 en la Figura 2a? **Marca** la casilla correcta en la hoja de respuestas. 5.0pt

9.2 Para el primer paso (línea horizontal) en la Figura 1b ¿Cuál de las afirmaciones es correcta si en vez de un potencial de -0.5 V se aplicara un potencial de -1.2 V? **Marca** la casilla correcta en la hoja de respuestas. 5.0pt

9.3 **Calcula** la velocidad de cambio de potencial en unidades de mV/s para los datos presentados en la Figura 2a, a 298 K. 8.0pt

El potencial de la siguiente celda fue medido como 0.437 V.

$Pt, H_2(0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(sat) | Ag$

9.4 **Calcula** el valor de potencial estándar de reducción para $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ a 298 K
Nota: Debes anotar tus cálculos. 16.0pt

9.5 ¿Cuál de las afirmaciones describe el propósito principal del paso 5 en este análisis? **Marca** la casilla correcta en la hoja de respuestas. 5.0pt



9.6 **Escribe** en la hoja de respuestas las ecuaciones iónicas netas para la reacción de complejación y la reacción de titulación inversa del *paso 7*. 6.0pt

9.7 **Calcula** la concentración de Ni^{2+} en *mg/L* en las aguas residuales de la fábrica. 25.0pt
Nota: Debes anotar tus cálculos.

9.8 **Calcula** el pH mínimo para iniciar la precipitación de iones Ni^{2+} en la disolución obtenida en el *paso 5* al saturar con gas H_2S la disolución. Si no puedes resolver la pregunta **9.7**, usa 20 *mg/L* de concentración de Ni^{2+} para esta pregunta. *Nota:* Debes anotar tus cálculos. 30.0pt



Cuantificación de iones de metales pesados

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: reducción electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Cu / Pico 2: reducción electroquímica de Ni
- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidación electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidación electroquímica de Cu / Pico 2: oxidación electroquímica de Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ formación de NO
- ☐ formación de NO₂
- ☐ formación de Nitrógeno
- ☐ formación de Oxígeno
- ☐ formación de Hidrógeno

9.3 (8.0 pt)

Muestra tus calculos:

Velocidad de cambio del potencial =mV/s



9.4 (16.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Potencial estándar de reducción =V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modificación del alambre de Pt con película de aleación de Ni-Cu.
- ☐ Modificación del alambre de Pt con película de Ni.
- ☐ Decapado electroquímico de Cu y Ni del alambre de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución.
- ☐ Decapado electroquímico de Cu desde el alambre de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución.
- ☐ Decapado electroquímico de Ni desde el alambre de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución

9.6 (6.0 pt)

Complejación:

Titulación por retroceso:



9.7 (25.0 pt)

Muestra tus calculos:

Concentración de Ni^{2+} :mg/L



9.8 (30.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Valor de pH mínimo.....