



Instrucciones generales



- Utiliza únicamente una pluma de tinta negra y la calculadora no programable.
- Este libro del examen teórico contiene **63 páginas** (versión original), 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!



Problemas y Puntaje de Problemas

Problema N°	Título	Puntaje Total	% del Puntaje Total
1	Dos bellezas de Turquía: el gato Van y el gato Ankara	24	8
2	Un cuento de un intermediario reactivo	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	Termodinámica a través de 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 en 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
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Carga fundamental del electrón	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ecuación de los gases ideales	$PV = nRT$



Constantes físicas y Ecuaciones

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 de un proceso reversible
Cambio de entropía	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (para expansión isotérmica de un gas ideal)
Ecuación Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energía de un fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Leyes cinéticas integradas	
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 lineal de una curva de calibración	$y = mx + n$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$

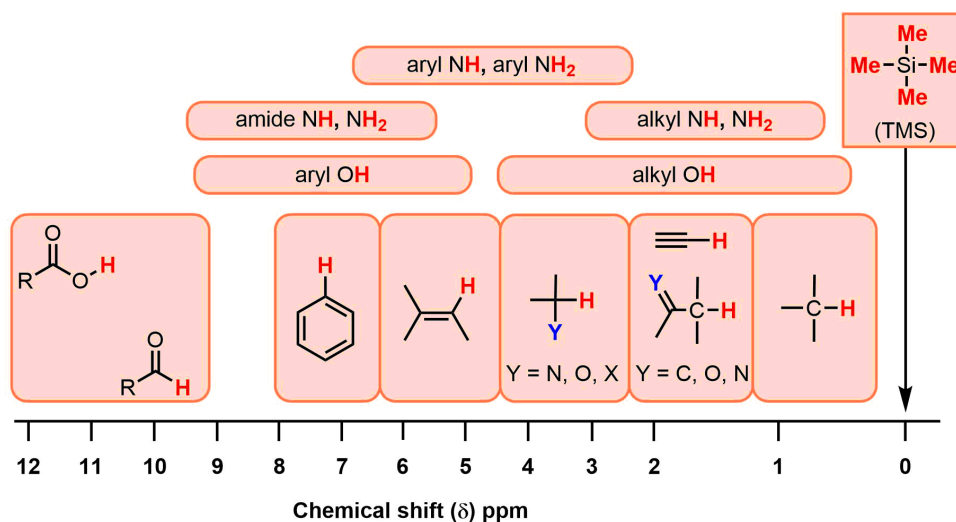


Tabla Periódica de los Elementos

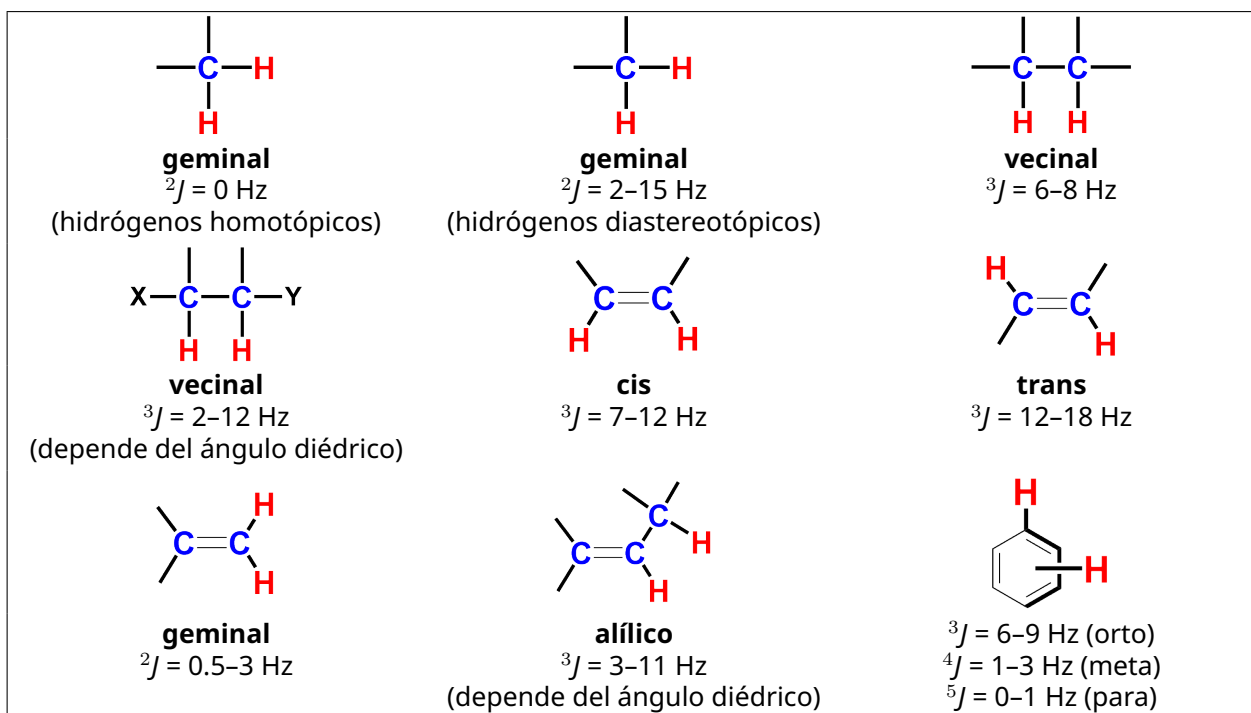
1																																		18	
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight																13		14		15		16		17		2 He 4.003					
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		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 -





Constantes de Acoplamiento Comunes



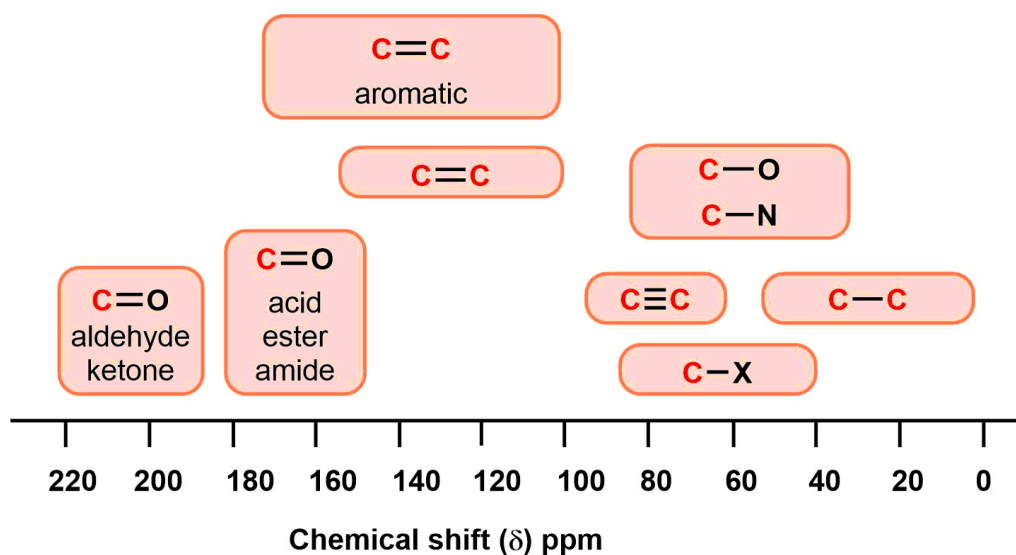




Tabla de Frecuencias de Absorción IR

Grupo Funcional	Tipo de Vibración	Región de frecuencia de absorción (cm^{-1})	Intensidad
Alcohol			
O-H	(estiramiento, H-enlazado)	3600-3200	fuerte, ancha
	(estiramiento, gaseoso o diluido)	3700-3500	fuerte, agudo
C-O	(estiramiento)	1150-1050	estiramiento
Alcano			
C-H	estiramiento	3000-2850	fuerte
	flexión	1480-1350	variable
Alqueno			
=C-H	estiramiento	3100-3010	medio
	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
Alquino			
C-H	estiramiento	3300	fuerte, agudo
$\text{C}\equiv\text{C}$	estiramiento	2260-2100	variable, no presente en alquinos simétricos



Tabla de Frecuencias de Absorción IR

Amina			
N-H	estiramiento	3500-3300	medio (aminas primarias tienen dos bandas; aminas secundarias tienen una banda, frecuentemente muy débil)
C-N	estiramiento	1360-1080	medio-débil
N-H	flexión	1600	medio
Aromáticos			
C-H	estiramiento	3100-3000	medio
C=C	estiramiento	1600-1400	medio-débil, múltiples bandas
Carbonilo			
C=O	estiramiento	1820-1670	fuerte
Ácidos			
C=O	estiramiento	1725-1700	fuerte
O-H	estiramiento	3300-2500	fuerte, muy ancha
C-O	estiramiento	1320-1210	fuerte
Aldehído			
C=O	estiramiento	1740-1720	fuerte
C-H	estiramiento	2850-2820 y 2750-2720	medio, dos picos
Amida			
C=O	estiramiento	1690-1640	fuerte
N-H	estiramiento	3500-3100	no sustituidas tienen dos bandas
	flexión	1640-1550	

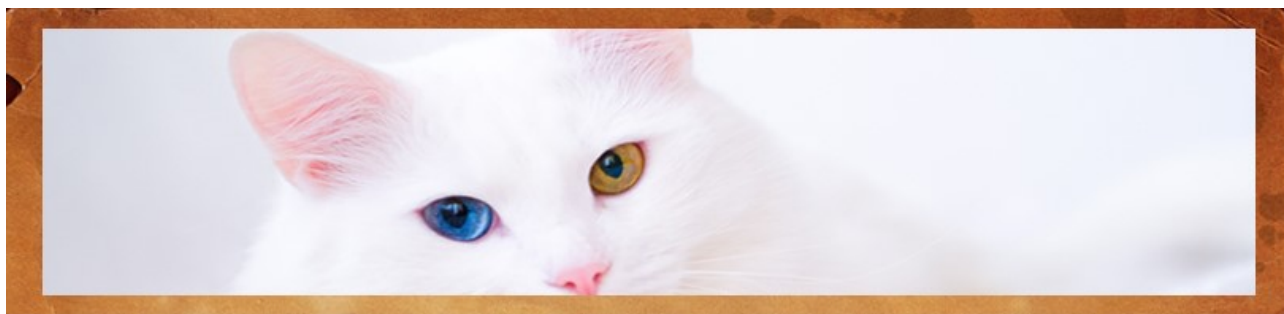


Tabla de Frecuencias de Absorción IR

Anhídrido			
C=O	estiramiento	1830-1800 y 1775-1740	dos bandas
Éster			
C=O	estiramiento	1750-1735	fuerte
C-O	estiramiento	1300-1000	dos bandas o más
Cetona			
acíclica	estiramiento	1725-1705	fuerte
cíclica	estiramiento	3-miembros - 1850	fuerte
	estiramiento	4-miembros - 1780	fuerte
	estiramiento	5-miembros - 1745	fuerte
	estiramiento	6-miembros - 1715	fuerte
	estiramiento	7-fuente - 1705	fuerte
α , β -insaturada	estiramiento	1685-1665	fuerte
la conjugación desplaza las absorciones hacia frecuencias (cm^{-1}) menores.			
aril cetona	estiramiento	1700-1680	fuerte
Éter			
C-O	estiramiento	1300-1000 (1150-1070)	fuerte
Nitrilo			
$C\equiv N$	estiramiento	2260-2210	medio
Nitro			
N-O	estiramiento	1560-1515 y 1385-1345	fuerte, dos bandas



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



El gato más hermoso, el gato Van, es una raza pura que vive solo en la cuenca del lago Van. Otra raza de gato endémica es el gato Ankara. Se llaman gatos de angora. Su característica más importante son sus dos colores de ojos diferentes.

Van cat



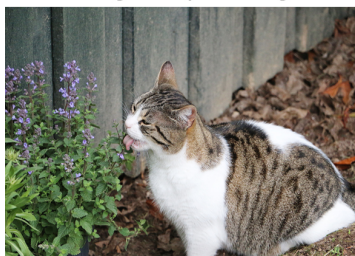
Ankara cat

*Nepeta cataria* (catnip)

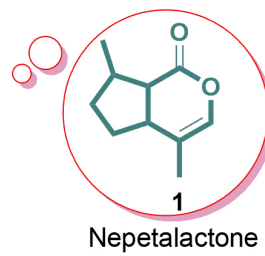
Al igual que las personas, los gatos a veces pueden estar estresados y enojados. Así como la melatonina alegra a las personas, el estrés de los gatos puede reducirse y pueden alegrarse gracias a un producto natural. La nepetalactona es un compuesto orgánico aislado de la hierba gatera (*Nepeta cataria*), que actúa como un atrayente de gatos.

La nepetalactona es un compuesto monoterpenoide bicíclico de diez carbonos derivado del isopreno con dos anillos fusionados: un ciclopentano y una lactona.

Cat eating catnip in the garden

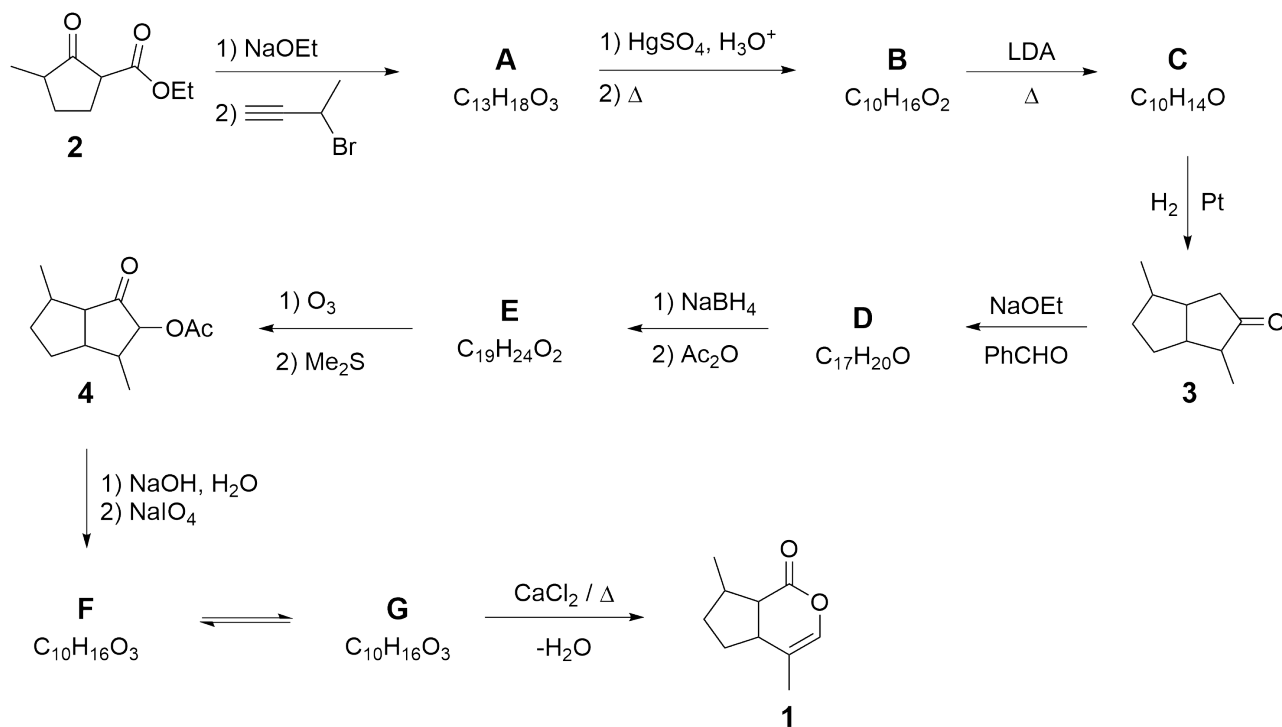


Cat's dream





Síntesis total de la nepetalactona:



1.1 El esquema anterior describe la síntesis total de nepetalactona.
Dibuje estructuras de **A - G**, sin detalles estereoquímicos.

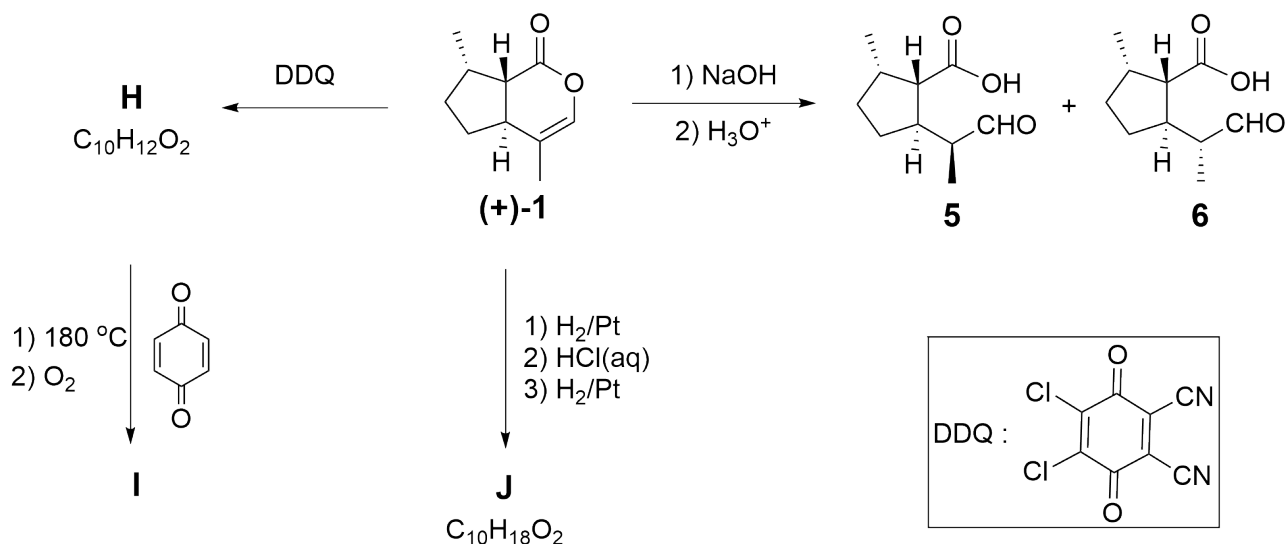
14.0pt

Consejos:

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



Reacciones de la nepetalactona



El esquema anterior incluye algunas reacciones de uno de los isómeros enantiopuros de la nepetalactona **1**. Tres de los productos de reacción (**5**, **6** y **J**), se usan como repelentes de insectos en la industria.

1.2 Para la relación entre **5** y **6**, ¿cuál de las siguientes es/son verdadera(s)? Marque la casilla junto a la(s) respuesta(s) correcta(s) en sus hojas de respuestas. 4.0pt

La reacción de **1** con DDQ da el compuesto **H** altamente conjugado. Además, la reacción térmica del compuesto **H** con p-quinona da **I** con una masa molar de 226.28 g/mol.

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

Consejos:

- Durante la formación de **I**, toman lugar reacciones pericíclicas secuenciales y una reacción de oxidación (debido a la presencia de O_2). Además, se forma un gas bien conocido durante la reacción
- **J** tiene una banda fuerte y muy amplia entre 3300 y 2500 cm^{-1} en el espectro IR.



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

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Español El Salvador (El Salvador)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiómeros
- ☐ Diasterómeros
- ☐ Idénticos
- ☐ Estereoisómeros

1.3 (6.0 pt)

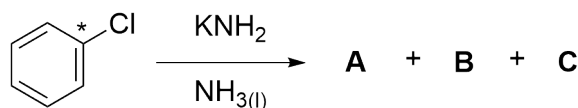
H	I
J	



Un cuento de un intermediario reactivo

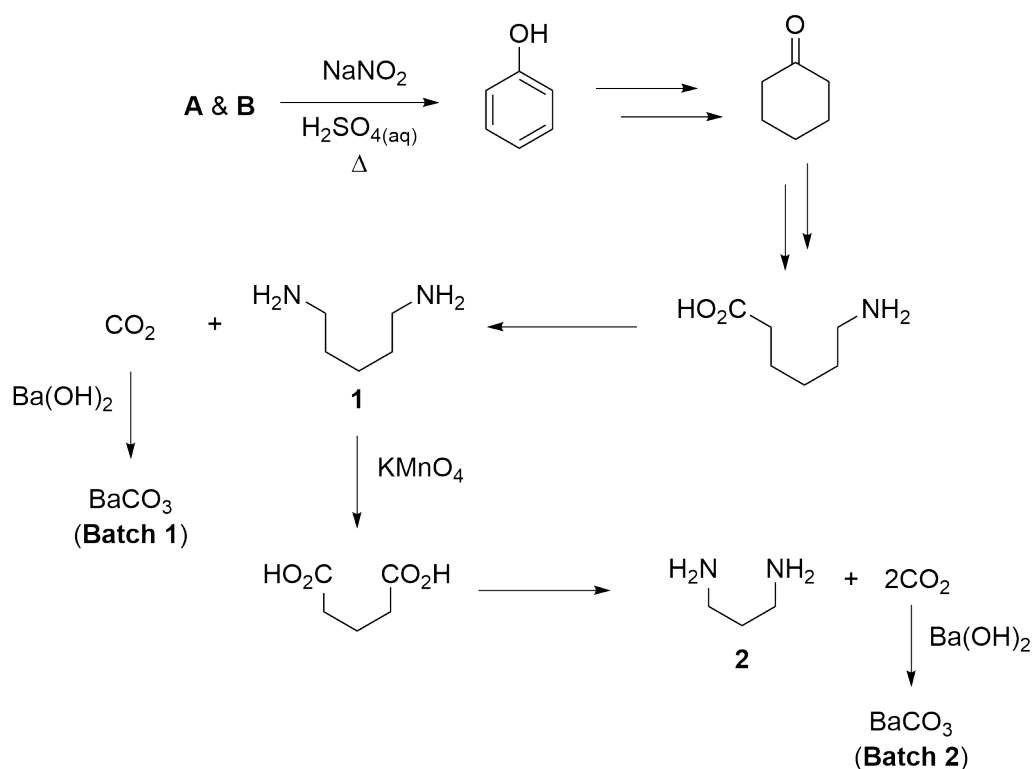
Los arinos constituyen una clase especial de intermediarios reactivos. La primera evidencia experimental de la estructura de un arino (bencino) se demostró en 1953 a través de los elegantes experimentos de marcado de John D. Roberts y compañeros de investigación.

En uno de esos experimentos, el clorobenceno, cuyo carbono en la posición 1 estaba marcado con ^{14}C radiactivo, 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 arino intermediario **D**.



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

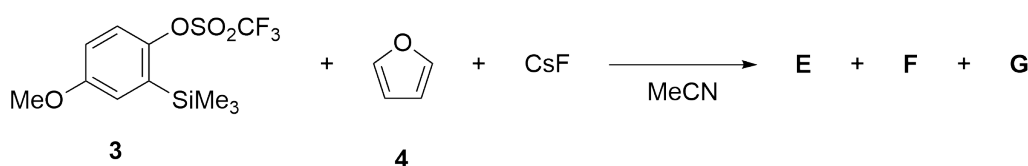
El análisis de producto(s) marcado(s) con ^{14}C se logró mediante experimentos de degradación (los carbonos marcados con ^{14}C no se muestran en las estructuras). Se examinó la radiactividad de intermediarios y productos finales.





2.2 **Marque** las casillas apropiadas en la hoja de respuestas para los intermediarios y productos que espera 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. Usando 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 la espectroscopía de ¹H-NMR.
- **F** es un compuesto iónico.

2.3 **Determinar** las estructuras de **E**, **F** y **G**. (Sin detalles estereoquímicos). 8.0pt

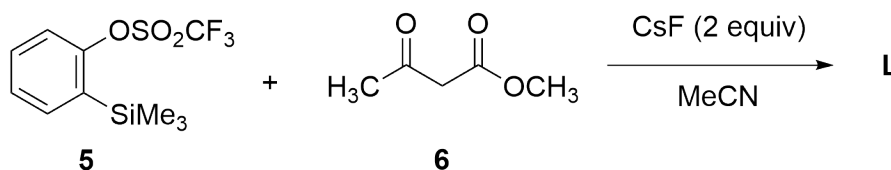
En ausencia de un nucleófilo o un agente atrapador, los arinos pueden sufrir una ciclodimerización de tipo [2 + 2] o reacciones de ciclotrimerización de tipo [2 + 2 + 2] en condiciones adecuadas. El derivado de arino que se obtiene cuando **3** se trata con un equivalente de CsF en MeCN puede dar, en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

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

2.4 **Determinar** las estructuras de **H** – **K** 16pt

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

- ¹H-NMR: 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.
- ¹³C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





2.5 **Determinar** la estructura de **L**.

5.0pt

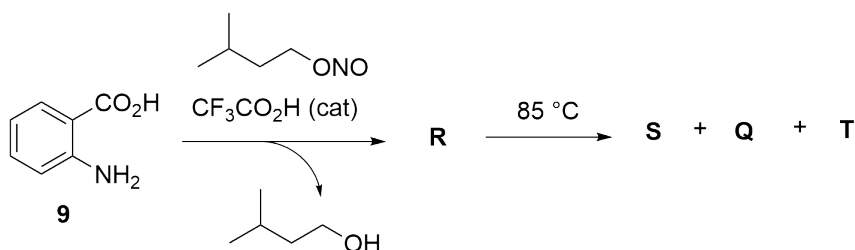
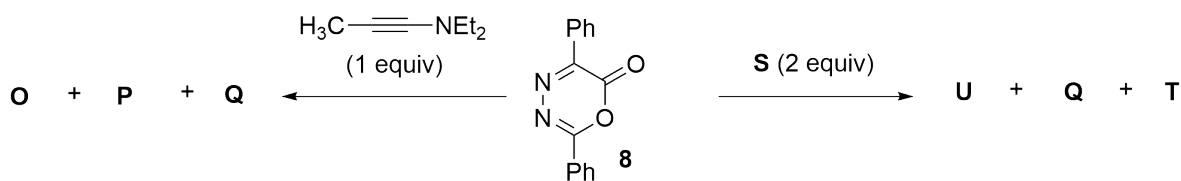
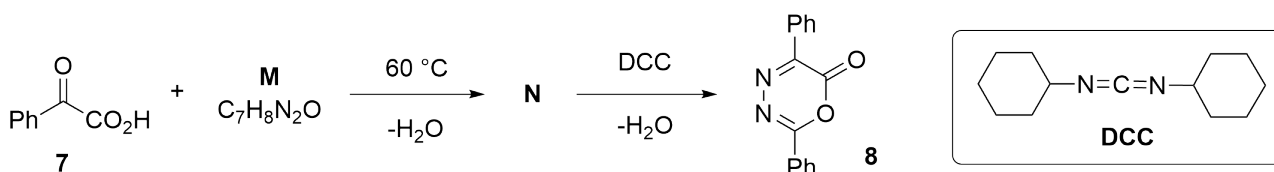
2.6 En la reacción que se muestra en el problema **2.5**, ¿cuál(es) afirmación(es) en la hoja de respuestas describe la función de CsF?

4.0pt

- Los valores de pKa del HF y del β-cetoéster **6** en dimetilsulfóxido (DMSO) son aproximadamente 15 y 14, respectivamente.

Se demostró que el derivado de diazapirona **8** es un reactivo útil para la construcción de una variedad de estructuras cíclicas. Su preparación a partir del ácido fenilgloxílico (**7**) y su uso en dos reacciones diferentes se describen a continuación.

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



Nota:

equiv= equivalente

cat= catalizador

2.7 **Determinar** las estructuras de **M** – **U**.

28.0pt

**Un cuento de un intermediario reactivo****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Tomando en cuenta únicamente A :	Tomando en cuenta únicamente B :
☐ Compuesto 1	☐ Compuesto 1
☐ BaCO ₃ (Batch 1)	☐ BaCO ₃ (Batch 1)
☐ Compuesto 2	☐ Compuesto 2
☐ BaCO ₃ (Batch 2)	☐ BaCO ₃ (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)

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



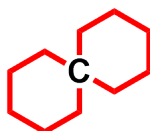
2.7 (28.0 pt)

M	N
O y P	Q
R	S
T	U

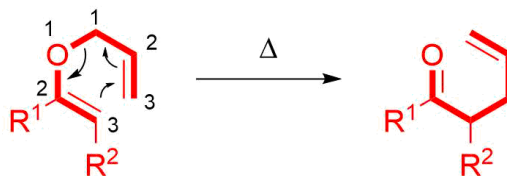


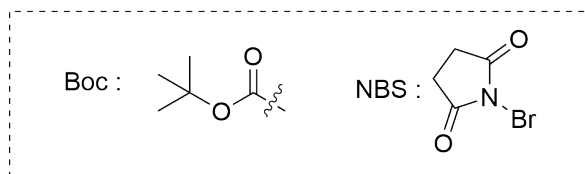
(±)-Coerulescina

Un compuesto espiro es típicamente un compuesto orgánico que contiene anillos enlazados por un átomo común (átomo espiro) como se muestra en la figura siguiente. El sistema anillo espiro [pirrolidin-3,3'-oxindol] es una estructura que está incorporada en muchos alcaloides citostáticos y compuestos no naturales. La coerulescina (**1**) y horsfilina son los miembros prototipo más simples de esta subfamilia que muestra diversa actividad biológica y que puede ser sintetizados por la ruta que se muestra a continuación.



La transposición de Claisen o transposición [3,3]-sigmatrópica, es una poderosa reacción formadora de enlaces carbono-carbono en la cual un alil vinil éter es convertido térmicamente en un compuesto carbonilo insaturado como se muestra en el esquema siguiente. Cuando el compuesto **A** es calentado, se somete a la transposición de Claisen para producir un compuesto carbonilo **B**.







- 3.1** Dibuje las estructuras de **A** y **B** 8.0pt
- **A** es una mezcla inseparable de isómeros cis/trans
 - **B** tiene absorción IR a 1726 cm^{-1}

- 3.2** Dibuje estructuras para **C**, **D**, **E**, y **F**. 16.0pt
- **D-F** poseen una estructura bicíclica.

- 3.3** Escoja la secuencia correcta de reacción para la transformación de **F** a **G** 4.0pt

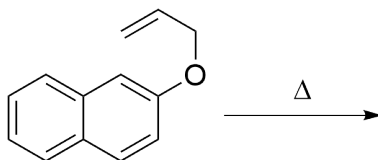
- 3.4** Dibuje las estructuras de **G** y **H** (ambos son compuestos espiro) 8.0pt

- 3.5** Dibuje la estructura del intermediario producido por el tratamiento con n-BuLi en el paso **H** → **coerulescina (1)** 5.0pt

Coerulescina (1), bajo tratamiento con N-bromosuccinimida (NBS), produce el bromo derivado, el cuál al calentarse con metóxido de sodio en presencia de yoduro cuproso produce **horsfilina (I)** con rendimiento del 60%

- 3.6** Escoja la estructura correcta para el compuesto **I** consistente con la información proporcionada a continuación: $^1\text{H-NMR}$ data: 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 es calentado se inicia una transposición sigmatrópica. Escriba la estructura del producto mayoritario 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)

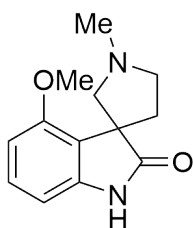
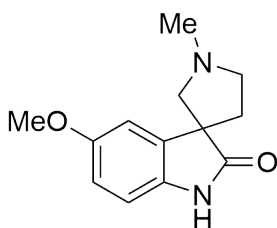
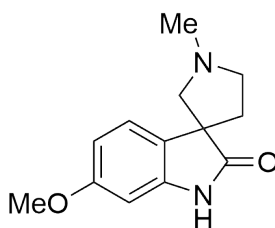
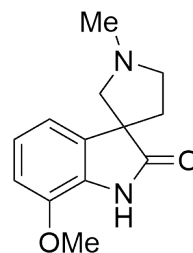
- ☐ Formación de imina, reducción, amidación
- ☐ Amidación, formación de imina, reducción
- ☐ Reducción, amidación, formación de imina

3.4 (8.0 pt)

G

H

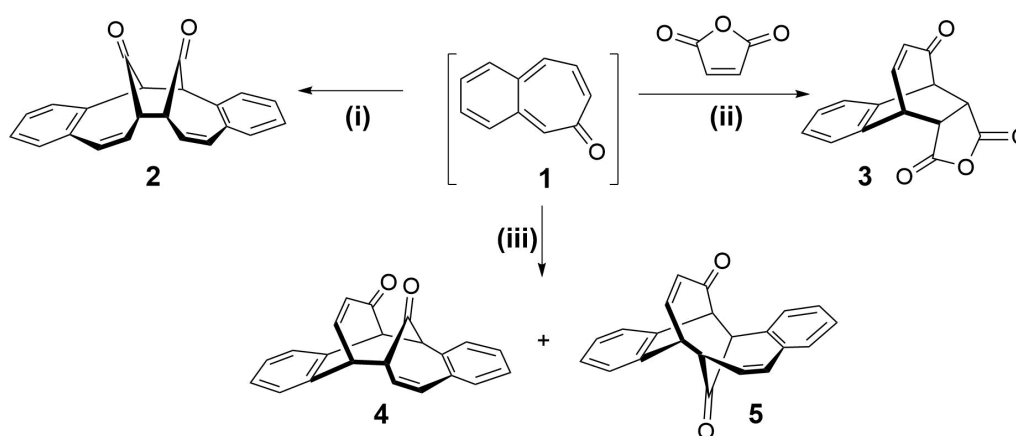
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)☐☐☐☐**3.7** (5.0 pt)



¡La simetría importa!

Existen numerosas reacciones en la química orgánica que pasan por 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	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)	Térmica (Δ)	Fotoquímica ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatorio (con)	Disrotatorio (dis)	Desfavorecida	Favorecida
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorio (dis)	Conrotatorio (con)	Favorecida	Desfavorecida

4.1 **Rellene** la tabla para las reacciones (i) - (iii) y los productos 2-5:

12.0pt

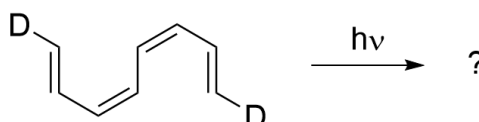
Hay tres posibles isómeros de benzotropona. Aunque se aislaron dos isómeros de benzotropona, la 3,4-benzotropona (**1**) no se ha aislado. Su inestabilidad se atribuye a la estructura o-quinoidal de **1** porque no tiene un sistema de seis electrones en el anillo bencénico.

4.2 **Dibuje** las estructuras de los isómeros estables de la benzotropona **A** (con 6 señales en su ^{13}C -NMR) y **B** (con 11 señales en su ^{13}C -NMR).

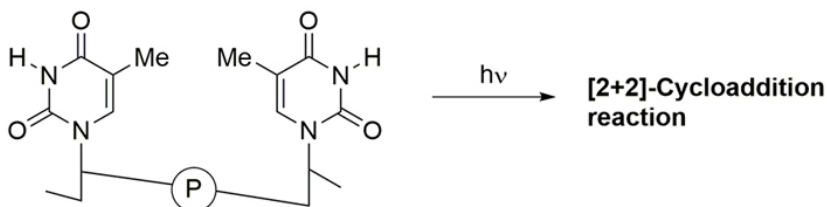
6.0pt



- 4.3** Cuando se hace reaccionar el siguiente tetraeno en condiciones fotoquímicas, se puede(n) formar producto(s) permitido(s) por simetría, de tres diferentes tamaños de anillo en concordancia con las reglas de Woodward-Hoffmann. Marque la respuesta correcta en cada fila. 6.0pt

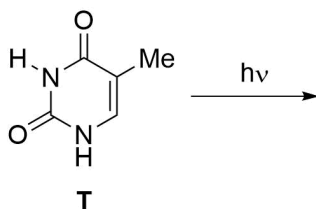


Prof. Dr. Aziz Sancar



El Premio Nobel de Química 2015 fue otorgado conjuntamente al científico turco Aziz Sancar, al científico sueco Tomas Lindahl y al científico estadounidense Paul Modrich por sus "estudios mecanicistas de reparación del ADN". Las bases de pirimidina encontradas en el ADN pueden sufrir una **cicloaddición fotoquímica [2 + 2]** (ver figura anterior) con luz ultravioleta que llega a la piel de una persona, causando daños al ADN, lo que en última instancia puede provocar cáncer de piel. La investigación del profesor Aziz Sancar se centró en el mecanismo de reparación del ADN para este tipo de daño.

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



- 4.4** Considerando la estereoquímica, dibuje las estructuras de **todos los productos posibles** de la reacción entre dos moléculas libres de timina (**T**). Encierra en un círculo el (los) compuesto(s) que es / son quiral(es). Dibujar solo un enantiómero de un par enantiomérico es suficiente. Tenga en cuenta que solo los enlaces C=C participan en esta reacción. 16.0pt

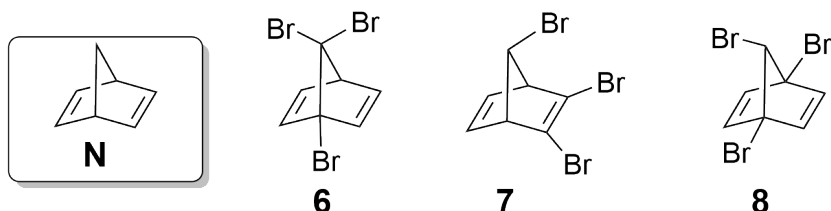
En la literatura se conoce una amplia gama de derivados halogenados de norbornadieno (**N**). El tribromo-



Q4-3

Español El Salvador (El Salvador)

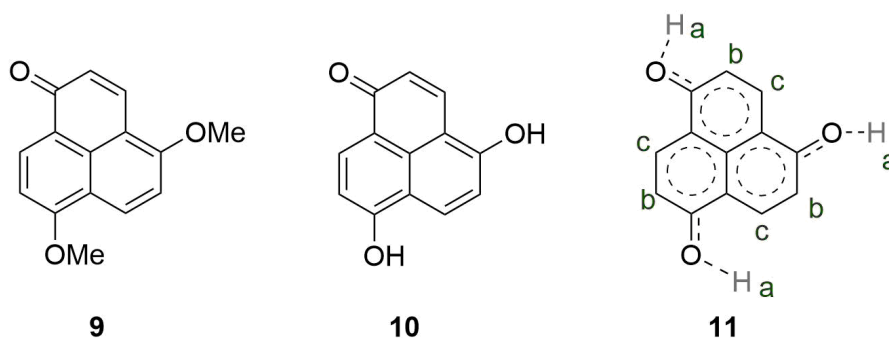
norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) tiene seis isómeros aquirales (meso). A continuación, se dan tres de éstos isómeros (**6**, **7** y **8**).



- 4.5** ¿Cuántas señales espera de los espectros de ^{13}C -NMR de los isómeros **6**, **7** y **8**? 9.0pt
Colóquelas en los cuadros respectivos.

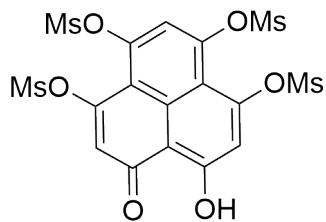
- 4.6** Dibuje las estructuras de los restantes isómeros aquirales (meso) del tribromo-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D** y **E**), adicionales a los ya vistos **6-8**, sobre las figuras dadas en los cuadros. 9.0pt

El espectro de RMN del éter **9** es complejo. Dos grupos MeO- son diferentes, como lo son todos los átomos de hidrógeno en los anillos. Sin embargo, el difenol **10** tiene un espectro de NMR 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**.

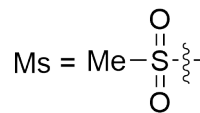


- 4.7** ¿Cuántas señales espera de los espectros ^{13}C - y 1H -NMR de **12** y **13**? 8.0pt

12



13





¡La simetría importa!

4.1 (12.0 pt)

Reacción	Producto	[? + ?] cicloadición	Δ or hv
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

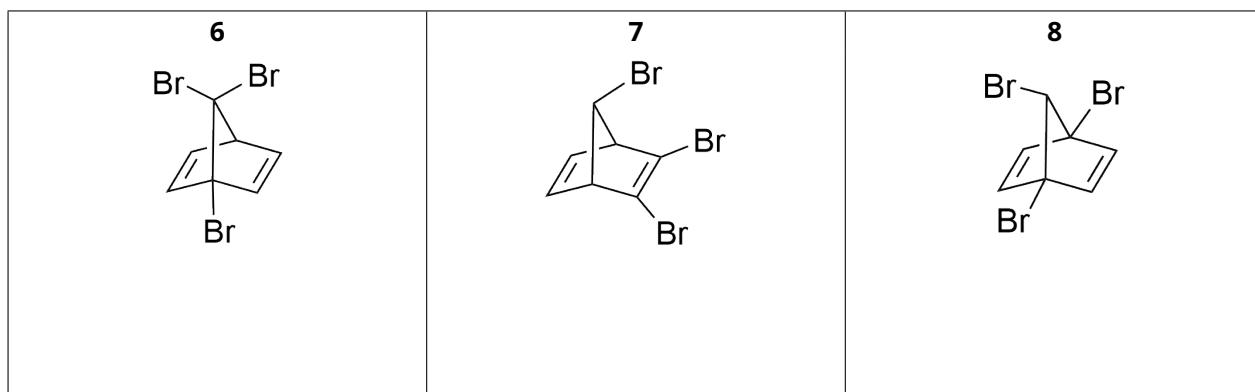
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

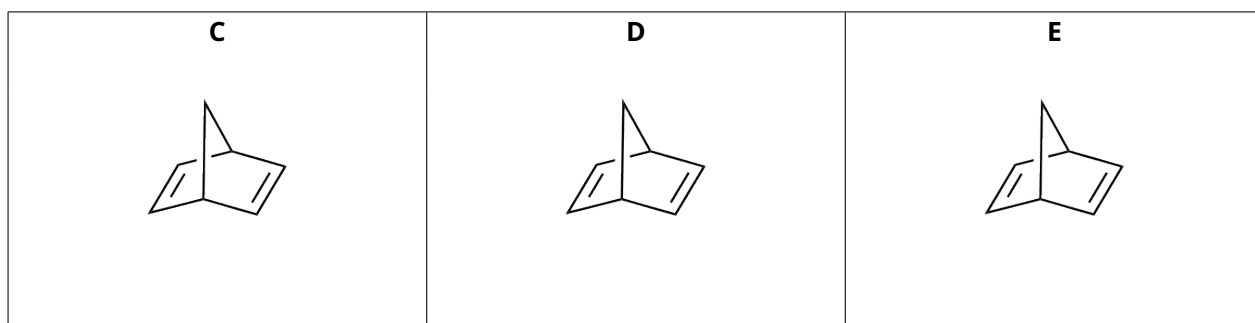
4.4 (16.0 pt)



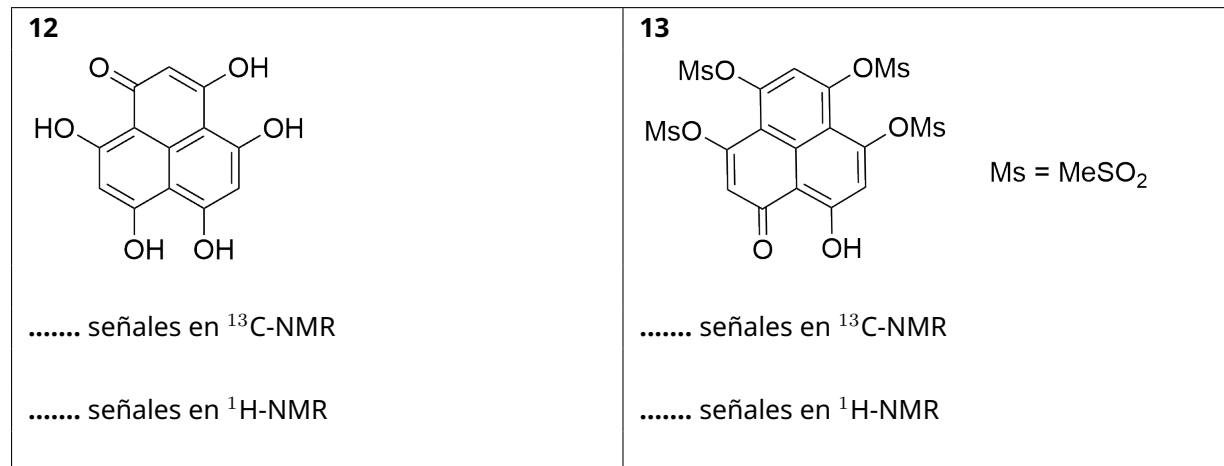
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

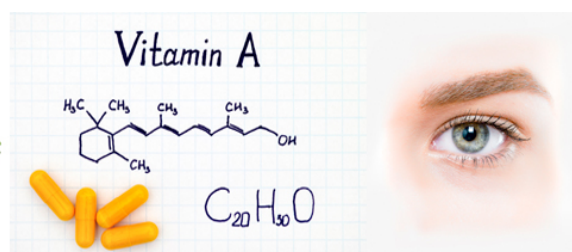


4.7 (8.0 pt)





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



Mevlana (Rumi) fue un gran místico y poeta Sufí que vivió sus días en Konya en el siglo XVIII. La relevancia indirecta de Konya para la química es que la ciudad proporciona el 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 le da al vegetal su color naranja. Esta molécula es un pigmento rojo-naranja que se encuentra naturalmente en plantas y frutas, además es el carotenioide provitamina A. Este se convierte en vitamina A, el cual es esencial para el crecimiento y desarrollo normal, el sistema inmune y la agudeza visual.

El β -caroteno posee una extensa cadena poliénica de 22 átomos de carbono. Es un sistema conjugado π , el cual posee enlaces simples y dobles alternantes. Su máximo de absorción experimental se observa a 455 nm ($\lambda_{\max}$). Asumimos que todos los enlaces entre C_1 y C_{22} son enlaces conjugados. Por tanto existen 22 electrones π en la molécula (Figura 1).

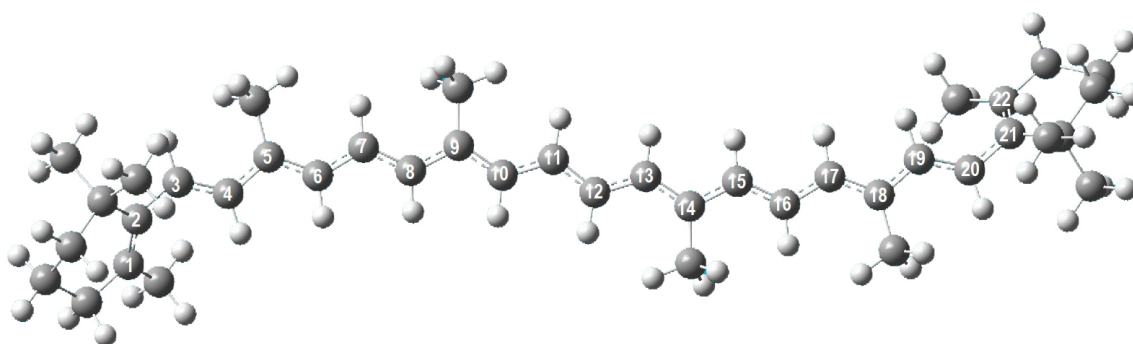


Figura 1. Representación de barras y esferas de la estructura del β -caroteno. Las esferas grises y blancas representan los átomos de carbono e hidrógeno respectivamente. Los carbonos numerados pertenecen al segmento conjugado π lineal de la molécula.

En una cruda aproximación, se supone que los electrones en los orbitales C-2Pz, que son perpendiculares al plano molecular, se mueven a lo largo de la molécula completa, sin interactuar entre sí. Son como *partículas independientes*, confinadas en una molécula, que se mueven a lo largo del eje x en una dimensión. Estas características de los electrones π los hacen elegibles para ser tratados por el modelo más simple llamado modelo de la **partícula en una caja unidimensional**.

La función de onda y las energías de los niveles cuantizados para un electrón que se mueve en una



Q5-2

Español El Salvador (El Salvador)

partícula en una caja unidimensional con paredes de potencial infinito se dan respectivamente como sigue:

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

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 de la aproximación de partículas independientes, la función de onda es expresada como el producto de las funciones de onda unidimensionales, y la energía es expresada como la suma de las energías unidimensionales. Los niveles de energía para una caja rectangular bidimensional se describe a continuación:

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

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

5.1 ¿Cuáles dos, de las aseveraciones anteriores, son correctas?

13.0pt

La molécula de β -caroteno es color naranja debido a:

- i) Ella absorbe en la region visible del espectro electromagnético.
- ii) La transición HOMO $\rightarrow$ LUMO ocurre por la absorción de un fotón IR.
- iii) El espaciamento entre los niveles de energía 22 y 23 es igual a la energía del fotón IR a la longitud de onda naranja.
- iv) Ella absorbe luz verde/azul y transmite el color rojo/amarillo.
- v) Ella absorbe en la región UV-Vis debido a que la molécula no posee un momento dipolar neto.

A pesar que es muy poco realista, nos permitiremos asumir que el segmento conjugado de la molécula es lineal y tratado con el modelo de la partícula en una caja unidimensional tal como se muestra en la figura 2. En este caso, la longitud de la caja puede ser aproximada como $L = 1.40 \times n_C$ (en Å), donde n_C es el número de átomos de carbono en el segmento conjugado.

Use esta información para responder las preguntas 5.2-5.6.

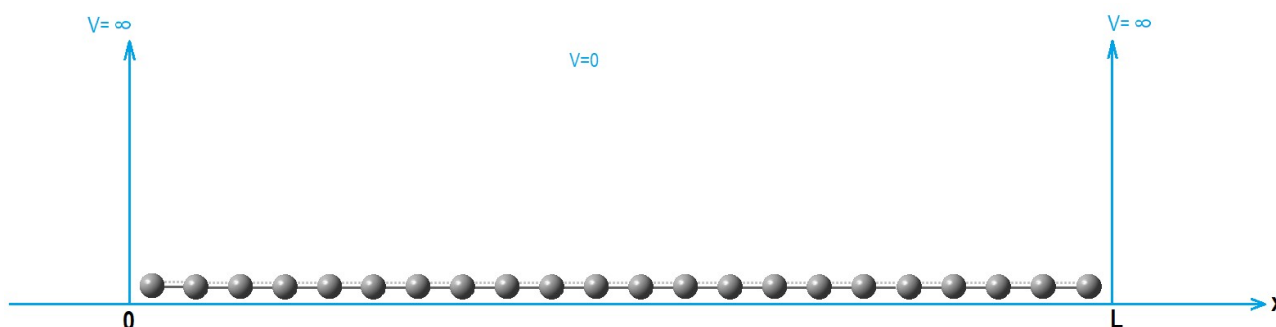


Figura 2. Representación esquemática del segmento lineal conjugado formado por átomos de carbono del β -caroteno en una partícula unidimensional de longitud L .



Q5-3

Español El Salvador (El Salvador)

5.2	Calcule las energías (en J) de los dos niveles energéticos más bajos.	13.0pt
5.3	Dibuje las funciones de onda de los dos niveles energéticos más bajos indicando la variable apropiada para el eje x.	15.0pt
5.4	Dibuje el diagrama de energía hasta $n = 4$ mostrando el espaciamiento relativo.	8.0pt
5.5	¿Cuál es el valor de la energía total π (en J) de la molécula?	12.0pt
5.6	Calcule la longitud de onda (en nm) a la cual la transición entre el nivel ocupado más alto y el nivel vacío más bajo ocurre.	10.0pt

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

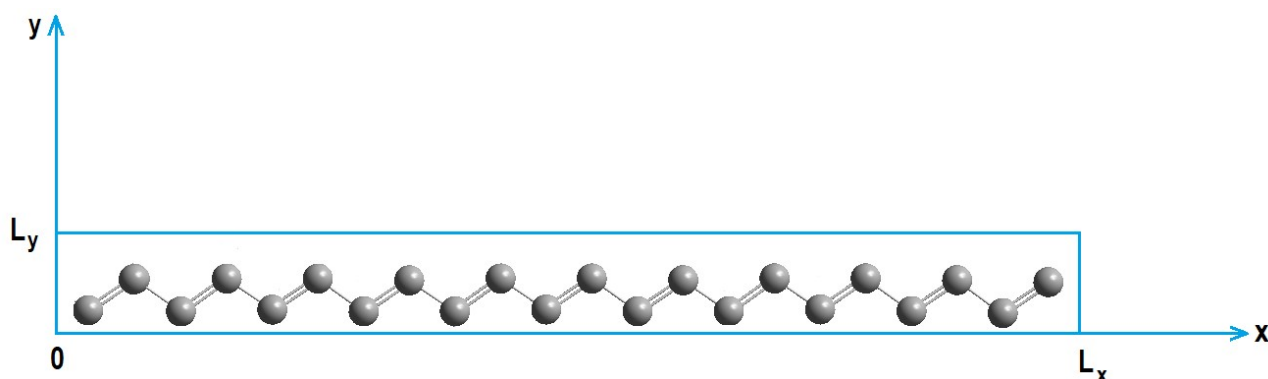


Figura 3. Representación esquemática de los átomos de carbono conjugados del β -caroteno en una caja bidimensional.

Asuma que el segmento conjugado está hecho de átomos de carbono que son totalmente *trans* entre ellos. El movimiento de los electrones π es estudiado en una caja rectangular bidimensional de dimensiones $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Figura 3).

5.7	Calcule las energías (en J) de los niveles de energía, ocupado más alto y vacío más bajo, y la longitud de onda (en nm) a la cual ocurre la transición entre estos dos niveles de energía.	17.0pt
5.8	¿Cuánto debería valer L_x (en $\text{\AA}$) para que la molécula absorba luz al valor experimental $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ si L_y se mantiene constante a $3.0 \text{ \AA}$? (Asuma que los números cuánticos para el HOMO y LUMO son los mismos que 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)

Cálculos:



5.6 (10.0 pt)

Cálculos:

5.7 (17.0 pt)

Cálculos:



A5-4

Español El Salvador (El Salvador)

5.8 (12.0 pt)

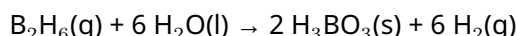
Cálculos:



Termodinámica a través de un Viaje Interestelar.

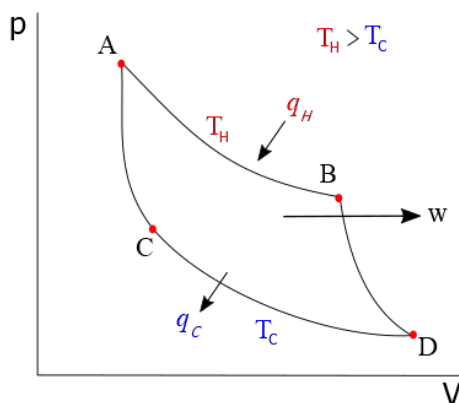
Parte 1

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



Suponga 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 etapas descrito en el siguiente diagrama presión (P) – volumen (V):

- A → B; expansión isotérmica reversible en 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.

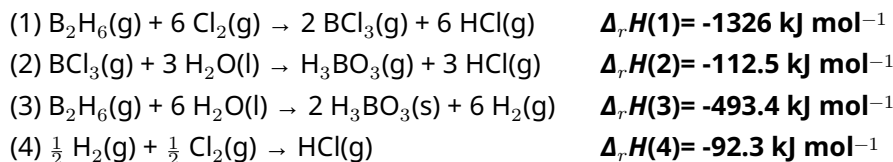


Después de las dos transferencias de calor, la energía restante se libera en forma de trabajo (w). Los valores q_H y q_C se relacionan con T_C y T_H de la siguiente manera:

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

La eficiencia del ciclo se puede calcular dividiendo el trabajo liberado por ciclo (w) entre el calor absorbido en el ciclo (q_H).

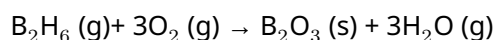
A continuación se te dan los cambios en entalpía de varias reacciones a 300 K.



6.1	Calcula la entalpía molar de sublimación (en kJ mol^{-1}) para el H_3BO_3 a 300 K.	5.0pt
6.2	Calcula $\Delta_r U$ (energía interna) en kJ mol^{-1} a 300 K para las reacciones (2) y (4) dadas arriba (asuma comportamiento ideal para cada especie gaseosa participante en la reacción).	12.0pt
6.3	Calcula la cantidad de trabajo neto producido por la máquina térmica ($ w $) en J y el calor liberado al reservorio frío ($ 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) en J K^{-1} para las etapas $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ de la máquina térmica.	6.0pt
6.6	Calcula la energía libre de Gibbs (ΔG) en J para las etapas $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ de la máquina térmica.	6.0pt
6.7	Calcula la relación entre la presión en el punto A y la presión en el punto B del ciclo (presión estándar: 1 bar).	5.0pt
6.8	Calcula la cantidad de $\text{H}_2(\text{g})$ (en moles) producido, según la reacción proporcionada al inicio del problema, para un ciclo de la máquina térmica.	3.0pt

Parte 2

Los viajes interestelares pueden llevarse a cabo usando diborano como combustible de cohetes. A continuación se muestra la combustión del diborano:



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



Q6-3

Español El Salvador (El Salvador)

	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 de $\text{O}_2(\text{g})$ se estabilizó a 1 bar y se mantuvo constante en todas las condiciones. Supongamos que en este universo hipotético; $\Delta_r S^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$ son independientes de la temperatura, la entropía molar estándar (S°) del $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ no cambia con la presión, todas las especies de gas se comportan como un gas ideal, y todas las especies permanecen en la misma fase, sin ninguna otra descomposición antes o después de la reacción a todas las temperaturas, entonces:

6.9	Calcula K_p (constante de equilibrio basada en la presión) a 8930 K y 9005 K.	8.0pt
6.10	Calcula $\Delta_r G^\circ$ para la reacción en kJ mol^{-1} a 8930 K y 9005 K. (Si no pudiste calcular K_p en la pregunta anterior utiliza los siguientes valores: 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 calcular K_p en la pregunta anterior utiliza los siguientes valores: K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.12	Marque la respuesta correcta en la tabla, determinando si la reacción de combustión se ve favorecida o no a la T indicada a presión estándar (1 bar)	8.0pt
6.13	Calcule $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1}) y S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) para el $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ utilizando los valores dados en la tabla siguiente. ($\Delta_f H^\circ$ = entalpía estándar de formación, S° = entropía estándar) (Si no pudiste calcular $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ para la reacción de combustión, utiliza los siguientes valores: $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Termodinámica a través de 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:



A6-4

Español El Salvador (El Salvador)

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)

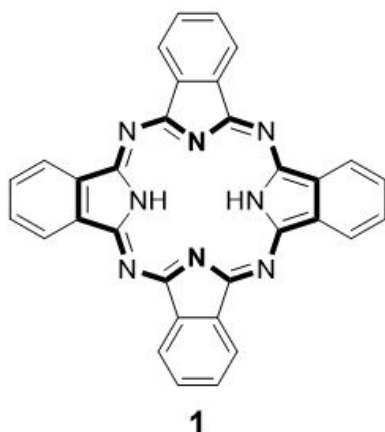
	Favorecida	No favorecida
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:



Ftalocianinas

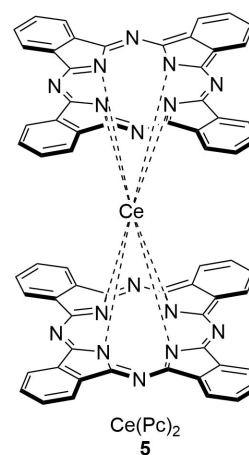
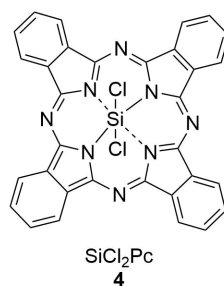
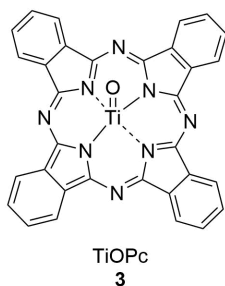
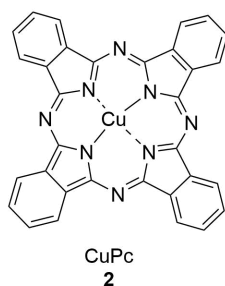


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

El término 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 ser considerado como el pionero de la química de las Pc en Turquía.

La ftalocianina sin metal (**1**, H_2Pc) es un compuesto macrocíclico plano grande de fórmula $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$.

7.1 ¿Cuántos electrones π hay en la región en negrita de la molécula H_2Pc en el compuesto **1**, mostrado al inicio? 4.0pt





Las Pc que contienen uno o dos iones metálicos se denominan metalo-ftalocianinas (MPcs) y exhiben diferentes geometrías como se mostró anteriormente.

7.2 **Complete** la tabla en su hoja de respuestas determinando el número de coordinación de los iones centrales en **2-5**. 8.0pt

7.3 **Complete** la tabla en su hoja de respuestas determinando el número de oxidación de cada metal (Cu, Ti y Ce) en **2, 3 y 5**. 6.0pt

7.4 **Complete** la tabla en su hoja de respuestas determinando la geometría de los compuestos **2-5**. 8.0pt

7.5 **Complete** la tabla en su hoja de respuestas determinando la propiedad magnética de los compuestos **2-5**. 8.0pt

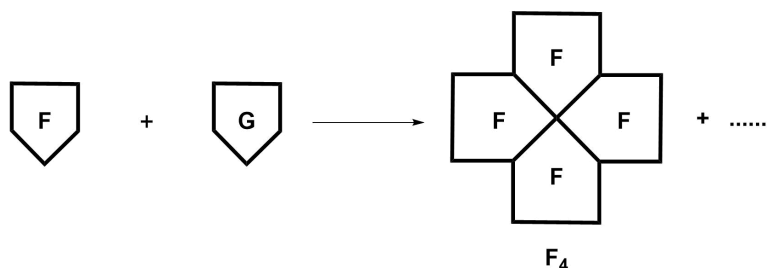
- Use la letra "**p**" para la propiedad paramagnética y la letra "**d**" para una propiedad diamagnética.

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

La ftalocianina sin metal (**1**, H_2Pc) se forma comúnmente a través de la ciclotetramerización de los ftalonitrilos. Por otro lado, las Pc que tienen diferentes sustituyentes se denominan asimétricas, y pueden prepararse mediante la ciclación estadística de dos ftalonitrilos diferentes. Este método no tiene selectividad y el producto es una mezcla de todos los isómeros posibles.

7.7 **Dibuje** los posibles productos que pueden ocurrir en el método de ciclación estadística usando **F** y **G**. Si hay algún estereoisómero, etiquételo como *cis*- o *trans*-. 19.0pt

- **F** y **G** representan dos ftalonitrilos simétricos diferentes
- Uno de los productos es F_4 como se indica a continuación.
- Dibuje los productos de manera similar al formato presentado F_4 .



Las Pc son utilizadas como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (PDT) de cáncer debido a su



fuerte absorción en el espectro visible y altos coeficientes de absorción molar. La PDT consiste en tres componentes esenciales: **fotosensibilizador**, luz y oxígeno. Ninguno de estos es individualmente tóxico, pero juntos inician una reacción fotoquímica que resulta en la generación de oxígeno singlete citotóxico ($^1\text{O}_2$) que puede destruir las células cancerosas.

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

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

7.8 **Dibuje** el diagrama orbital molecular (MO) del estado singlete de más baja energía del dióxígeno ($^1\text{O}_2$) y calcule 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 el oxígeno triplete en oxígeno singlete es 1270 nm, **calcule** la energía (en kJ por mol) necesaria para este proceso de transición.

6.0pt



Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

El número de electrones- π en la región de H_2Pc indicada es de:

7.2 (8.0 pt)

Ion Central	Ion Cobre	Ion Titanio	Ion Silicio	Ion Cerio
Número de coordinación				

7.3 (6.0 pt)

El metal en los compuestos	2	3	5
Número de oxidación			

7.4 (8.0 pt)

Geometría	Compuesto
Octaédrica	
Prisma cuadrado	
Piramidal cuadrada	
Cuadrada plana	



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 El Salvador (El Salvador)

7.8 (12.0 pt)

Diagrama MO:

Orden de enlace:

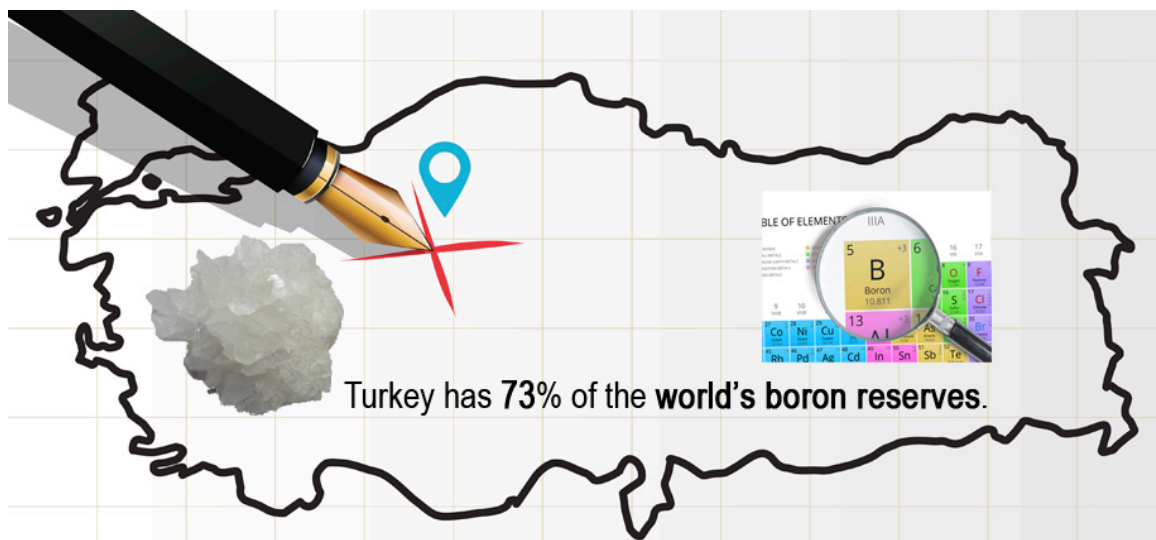
7.9 (6.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Energía:..... kJ/mol



Compuestos de Boro y Almacenamiento de Hidrógeno



El borohidruro de sodio (NaBH_4) y el amoniaco-borano (BNH_6) son los materiales químicos de almacenamiento de hidrógeno más estudiados. En esta pregunta se explorará la química del boro y el uso de compuestos de boro como materiales 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 por ETI Mining Company en Turquía. El NaBH_4 se puede sintetizar mediante la reducción del bórax anhidro con sodio metálico bajo hidrógeno gaseoso a alta presión en presencia de dióxido de silicio (sílice) a 700°C , es decir, el proceso Bayer. En este proceso, todo el hidrógeno se almacena en el NaBH_4 . Por otro lado, se ha demostrado que el amoniaco-borano (BNH_6) puede sintetizarse mediante la reacción de NaBH_4 y sulfato de amonio en tetrahidrofurano seco (THF) a 40°C (**Sugerencia:** la síntesis de BNH_6 debe realizarse en una campana extractora bien ventilada porque un gas inflamable se genera como uno de los subproductos). Si bien es un compuesto iónico, el amoniaco-borano es un par ácido-base de Lewis.

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

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

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

8.4 **Calcule** el contenido de hidrógeno en el BH_4^- y BNH_6 como un porcentaje en masa (% en peso). 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 reacciones de hidrólisis, se liberan 4 y 3 moles de gas H_2 de la hidrólisis de 1 mol de $NaBH_4$ y BNH_6 , respectivamente, junto al metaborato un anión que incluye enlaces B-O.

8.5 **Escriba** las ecuaciones químicas balanceadas para la hidrólisis de $NaBH_4$ y BNH_6 . 4.0pt

Uno de los boratos más simples y estables es el trióxido de diborano (B_2O_3) además pueden formarse boratos superiores como $B_3O_6^{3-}$ que contiene enlaces B-O cíclicos cyclic structures containing B-O. Dado que el B_2O_3 es un compuesto ácido, se hace reaccionar fácilmente con agua para producir ácido bórico (H_3BO_3). Por otro lado, la reacción a alta temperatura y alta presión de B_2O_3 con amoníaco produce nitruro de boro bidimensional, que consiste en láminas planas de grafito de átomos alternos de B y N.

8.6 **Escriba** las ecuaciones químicas balanceadas para la síntesis de ácido bórico y nitruro de boro. 4.0pt

8.7 **Dibuje** las estructuras moleculares del ion $B_3O_6^{3-}$, ácido bórico y una única lámina bidimensional de nitruro de boro **Consejo:** muestre al menos 10 átomos de boro en la estructura del nitruro. 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 **Escriba** una ecuación química balanceada para la síntesis de diborano a partir de la reacción de BF_3 and $LiBH_4$. **Hint:** ambos compuestos contienen boro. 3.0pt

8.9 **Dibuja** la geometría molecular del diborano. Consejo: no hay enlaces B-B en la molécula 2.0pt

El BH_3 (borano) es una molécula inestable y altamente reactiva. Por lo tanto, no es posible aislarlo como BH_3 en condiciones normales. 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 existencia probable de la molécula de borano.

8.10 **Dibuja** la estructura de puntos de Lewis de la molécula BH_3CO mostrando los cargos formales. 3.0pt

8.11 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones se observa en el enlace C-O de una molécula de CO tras la formación del enlace entre BH y CO? **Marca** la casilla correcta en la hoja de respuestas. 2.0pt

La borazina consiste en unidades B – N cíclicas de enlace simple y doble, y átomos de hidrógeno unidos a estos átomos con la fórmula molecular $B_3N_3H_6$, y es isoestructural al benceno. La borazina se puede sintetizar mediante un procedimiento de dos pasos que incluye la síntesis de derivados de cloro de bora-



zina simétricamente trisustituidos ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) a partir de la reacción del cloruro de amonio y el tricloruro de boro, y posterior reducción de $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ con LiBH_4 en THF.

8.12 Escriba las ecuaciones químicas para la síntesis de dos pasos de la borazina comenzando por el cloruro de amonio en THF. (Consejo: THF estabiliza a uno de los productos) 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 velocidad de las reacciones al hacer que procedan por un camino 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 ($\text{TOF} = \text{producto en moles} / (\text{catalizador en moles} \times \text{tiempo})$). 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 and 273.15 K), calcule 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 cristales de una nanopartícula 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 célula unitaria fcc estaba formada por átomos Pt y los átomos Pt que están en la cara de las células unitarias fcc deben reemplazarse con átomos de Cu para formar nanopartículas de aleación de desplazamiento Cu_xPt_y . De acuerdo con esta información, responde las siguientes preguntas.

8.15 Determine la composición de la aleación de nanopartículas 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 aleación de nanopaticulas de Cu_xPt_y mostrando la posición de los átomos en la celda unitaria 2.0pt

8.17 Otras aleaciones de cobre y platino tienen la siguiente composición Cu_2Pt : asumiendo que esta aleación adopta una estructura cristalina face centered cubic (fcc) Calcula la densidad en g/cm^3 de la celda unitaria de aleación de nanopartículas la cual posee una arista de 380pm. 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 Bórico	Nitruro de Boro



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**A8-4**

Español El Salvador (El Salvador)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ Se estira por la donación de electrones π del BH_3 al CO
- ☐ Se estira por la donación de electrones π del CO al BH_3
- ☐ El cambio es despreciable debido a que el CO dona sus electrones no enlazantes
- ☐ Se reduce debido a que el CO dona electrones π no enlazantes 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 una pileta de aguas residuales de una fábrica, los siguientes pasos fueron aplicados por un analista a 298 K:

Paso 1) Muestras de 10 mL fueron obtenidas de cada una de cinco áreas diferentes en la pileta de aguas residuales, mezcladas en un beaker de 100 mL, y luego agitadas por 5 minutos utilizando un agitador magnético.

Paso 2) 10 mL de disolución de muestra fueron tomados del beaker de 100 mL y se añadieron 142 mg de Na_2SO_4 con agitación, seguido del traslado a una celda de tres electrodos como se observa en la Figura 1a. En esta celda electroquímica, el alambre de Pt, Ag/AgCl (KCl 3 M) y la hoja de Pt funcionan como electrodos de trabajo, referencia y contra electrodo, respectivamente.

Paso 3) Estos electrodos fueron conectados a un potenciostato y fue aplicado un potencial constante de -0.50 V vs. Ag/AgCl por 14 minutos como se observa en la Figura 1b (línea horizontal). Se asume que 14 min son suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

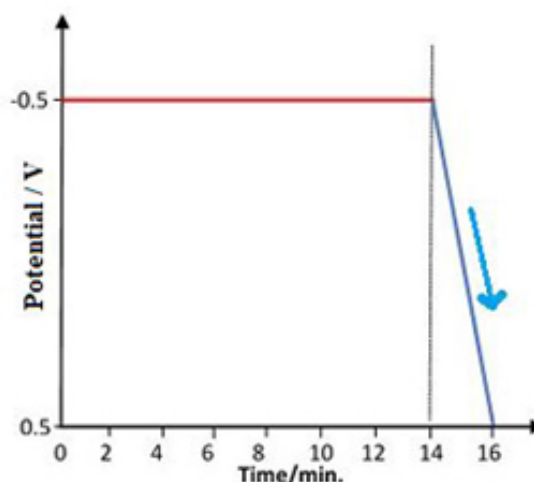
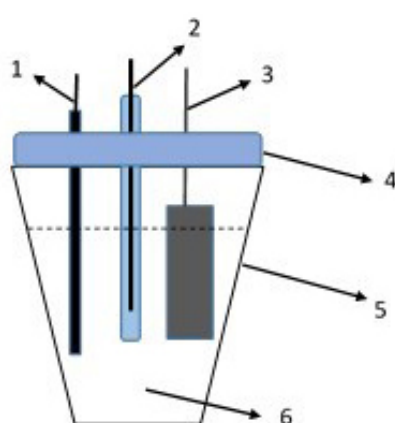


Figura 1. a) Diseño de celda electroquímica; 1) electrodo de trabajo (alambre de Pt), 2) electrodo de referencia (Ag/AgCl, KCl 3M), 3) contra electrodo (hoja de Pt), 4) tapa de la celda, 5) celda electroquímica, 6) 10 mL de disolución de muestra. **b)** Cambio de potencial del electrodo de trabajo en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

Paso 4) Los electrodos fueron enjuagados con agua destilada, colocados en otra celda electroquímica incluyendo 10 mL de disolución de H_2SO_4 0.1 M y el barrido de potencial se dio entre -0.50 y +0.50 V como se observa en la figura 1b (línea inclinada hacia abajo por 2 min). Los datos de corriente vs. potencial para este paso se presentan en la Figura 2a, la cual es como una vista excelente del *Monte Ararat (Ağrı Dağı)*, la montaña más alta en Turquía (Figura 2b).

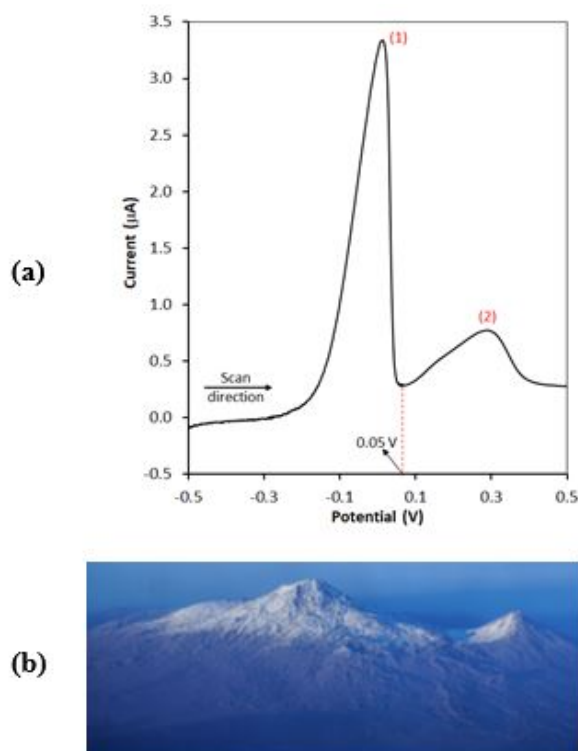


Figura 2. a) Barrido de potencial del electrodo de trabajo en función de la corriente en disolución de H_2SO_4 0.1 M luego de mantenerlo constante a un potencial de -0.50 V en 10 mL de muestra de aguas residuales como se observa en la Figura 1b (línea horizontal). Eje y: corriente/ μA , eje x: potencial/V vs Ag/AgCl, b) Vista de los picos del Ararat Grande y Pequeño.

Paso 5) Se tomaron otros 10 mL de disolución de muestra preparados en el *paso 1* y los procesos explicados en los *pasos 2 y 3* fueron realizados en ese orden. Los electrodos fueron enjuagados con agua destilada y colocados en 10 mL de disolución de H_2SO_4 0.10 M. Luego el potencial del electrodo de trabajo se mantuvo constante a +0.05 V por 14 min. Se asume que 14 minutos son suficientes para completar las reacciones electroquímicas esperadas.

Paso 6) Luego de que se llevó acabo el *paso 5*, la disolución en la celda electroquímica fue colocada en un horno adecuado para evaporar a 150 °C hasta que se obtuvo un sólido seco.

Paso 7) 5 mL de disolución de ácido etilendiamintetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) fueron añadidos al sólido obtenido en el *paso 6* y se agitó hasta disolver. Se sabe que 1 mL de disolución de EDTA es equivalente a BaCO_3 3.85 mg/mL. A continuación, el pH de la disolución fue ajustado a 10.0. El exceso de EDTA fue titulado con disolución estándar de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0010 M y se observó que fueron consumidos 95.60 mL de disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para alcanzar el punto final.

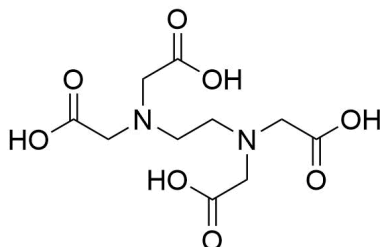


Figura 3. Estructura química del EDTA (H_4Y).

- En agua saturada con H_2S , la concentración en de $[H_2S]$ en el equilibrio es de 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 (at 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 los siguientes puede ser considerado para el pico 1 y el pico 2 en la Figura 2a, respectivamente? **Marca** el cuadro correcto en la hoja de respuestas. 5.0pt

9.2 ¿Cuál de los siguientes enunciados es esperado, si el potencial es aplicado a -1.2 V en lugar de -0.5 V en el primer paso (línea horizontal) en la Figura 1b? **Marca** el cuadro correcto en la hoja de respuestas. 5.0pt

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

El potencial medido de la celda siguiente es de 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 del potencial de electrodo estándar de la semi celda $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ a 298 K. 16.0pt
Nota: Debes dejar constancia de todo el procedimiento.

9.5 ¿Cuál de los enunciados es el propósito principal del paso 5 en este análisis? **Marca** el cuadro correcto en la hoja de respuestas. 5.0pt



- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.6 | Escribe las ecuaciones iónicas netas para las reacciones de complejación y re-valoración del <i>paso 7</i> en la hoja de respuestas. | 6.0pt |
| 9.7 | Calcula la concentración de Ni^{2+} concentración as <i>mg/L</i> en el agua residual de la fábrica. <i>Nota:</i> Debes dejar constancia de todo el procedimiento. | 25.0pt |
| 9.8 | Calcula el valor de pH mínimo para iniciar la precipitación de los iones Ni^{2+} en la disolución obtenida en el paso 5 al hacer pasar gas H_2S saturado en la disolución hasta su saturación. Si no puedes resolver la pregunta 9.7 , utiliza una muestra de Ni^{2+} 20 <i>mg/L</i> para esta pregunta. Nota: Debes dejar constancia de todo el procedimiento. | 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)

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

9.3 (8.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Velocidad de barrido = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Potencial de electrodo estándar = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modificación del alambre de Pt con un recubrimiento de aleación Ni-Cu
- ☐ Modificación del alambre de Pt con un recubrimiento de Ni
- ☐ Redisolución electroquímica tanto de Cu como Ni en la disolución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni
- ☐ Redisolución electroquímica de Cu en la disolución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni
- ☐ Redisolución electroquímica de Ni en la disolución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni

9.6 (6.0 pt)



A9-3

Español El Salvador (El Salvador)

Complejación:

Retrovaloración:



9.7 (25.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Concentración Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Muestra tus cálculos:

Valor de pH mínimo =