



Instrucciones Generales



Solo se puede escribir con bolígrafo. Su calculadora no debe ser programable.

Este examen teórico contiene **63 páginas**, sin incluir las instrucciones generales.

Este examen tiene **9 problemas**.

Va a tener **5 horas** para resolver el examen.

Comience solo cuando se le indique.

Todos los resultados deben ser escritos en el área designada de su **hoja de respuesta** usando un bolígrafo. Use la parte trasera de la hoja si necesita un borrador. Recuerde que las respuestas escritas fuera del área designada no se corregirán.

Escriba los cálculos relevantes en las zonas apropiadas cuando sea necesario. Se dará la puntuación máxima a respuestas correctas solo cuando se muestre un razonamiento relevante.

Los vigilantes anunciarán cuando les quede **30 minutos** antes de finalizar.

Debe **detenerse** cuando así se indique el final del tiempo. Si no deja de escribir se anulará su examen.

La versión oficial de este examen en Inglés estará disponible a petición solo para aclaraciones,

No tiene permitido dejar su zona de trabajo sin permiso. Si necesita asistencia (se rompió la calculadora, necesita el baño, etc), levante la mano y espere a que lo atienda un vigilante.

!BUENA SUERTE!

Theory IChO 2020



GO-2

Uruguayan Spanish (Uruguay)

Problemas y puntuación

Problema No	Título	Puntaje total	% Puntaje total
1	Dos bellezas de Turquía: El gato Van y el gato Ankara	24	8
2	Un cuento de un reactivo intermediario	77	10
3	(±)-Coerulescina	51	8
4	!La simetría sí 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 almacenaje de hidrógeno	58	14
9	Cuantificación de iones de metales pesados	100	12
	TOTAL	641	100

Theory IChO 2020



G0-3

Uruguayan Spanish (Uruguay)

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*

1. 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	$k_B = 1.3807 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1}$
Constante Universal de los gas	$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Velocidad de la luz	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Constante de Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa de electrón	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Presión estándar	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Cero en la escala de Celsius	273,15 K
1 picometro (pm)	10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometro (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 de un electrón	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ecuación de los gases ideales	$PV = nRT$



Constantes físicas y ecuaciones

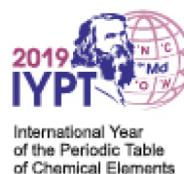
Entalpía	$H = U + PV$
Energía libre de Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Cambio de Entropía	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, donde q_{rev} es el calor para el proceso reversible
Cambio de Entropía	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (expansión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



Tabla Periódica de los elementos

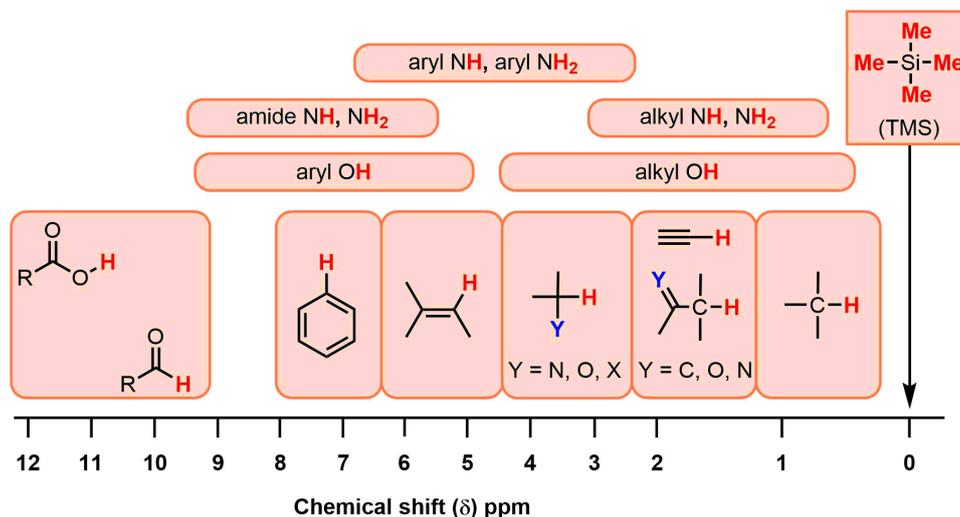
1																	18	
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight										13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	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 -

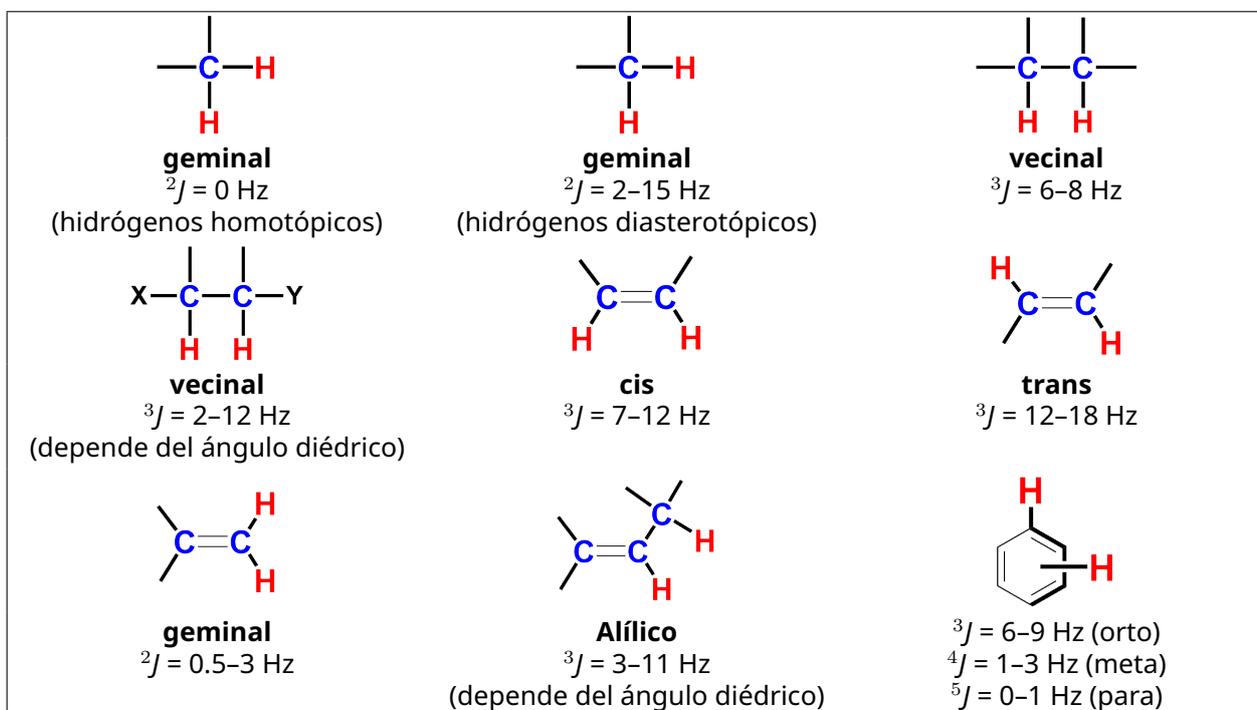




Desplazamientos Químicos de



Constantes de acoplamientos típicas





Desplazamientos Químicos de

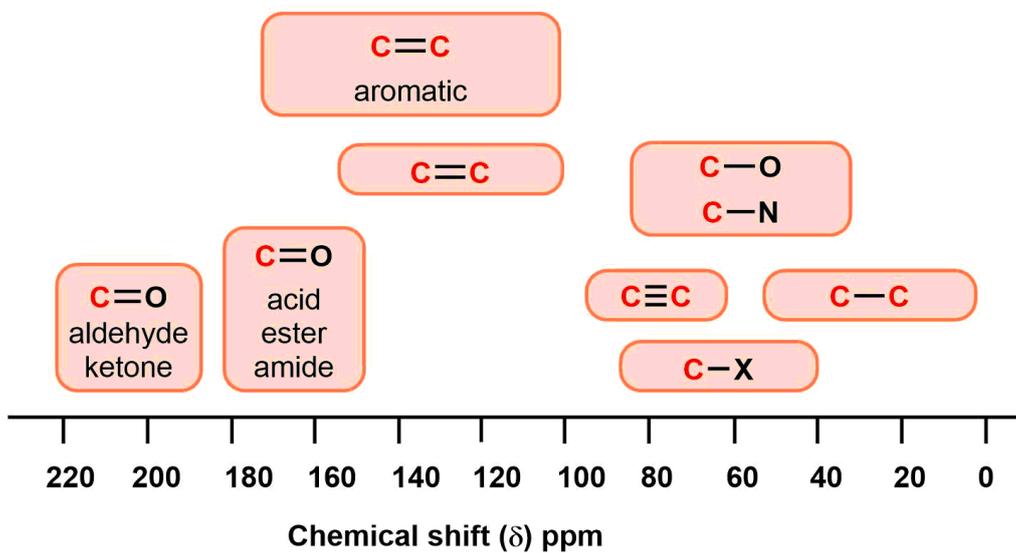




Tabla de frecuencias de absorción para IR

Grupo Funcional	Tipo de vibración	Región de frecuencia de absorción (cm ⁻¹)	Intensidad
Alcohol			
O-H	(estiramiento, H-enlace)	3600-3200	fuerte, ancha
	(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	medio
	flexión	1000-675	fuerte
C=C	estiramiento	1680-1620	variable
Haluro de alquilo			
C-F	estiramiento	1400-flexión1000	fuerte
C-Cl	estiramiento	800-600	fuerte
C-Br	estiramiento	600-500	fuerte
C-I	estiramiento	500	fuerte
Alquino			
C-H	estiramiento	3300	fuerte, aguda
C≡C	estiramiento	2260-2100	variable, no presente en alquinos simétricos



Tabla de frecuencias de absorción para IR

Amina			
N-H	estiramiento	3500-3300	Media (aminas primarias tienen dos bandas; las aminas secundarias tienen una banda, usualmente muy débil)
C-N	estiramiento	1360-1080	media-débil
N-H	flexión	1600	media
Aromático			
C-H	estiramiento	3100-3000	medio
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 ancha
C-O	estiramiento	1320-1210	fuerte
Aldehído			
C=O	estiramiento	1740-1720	fuerte
C-H	estiramiento	2850-2820 & 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	

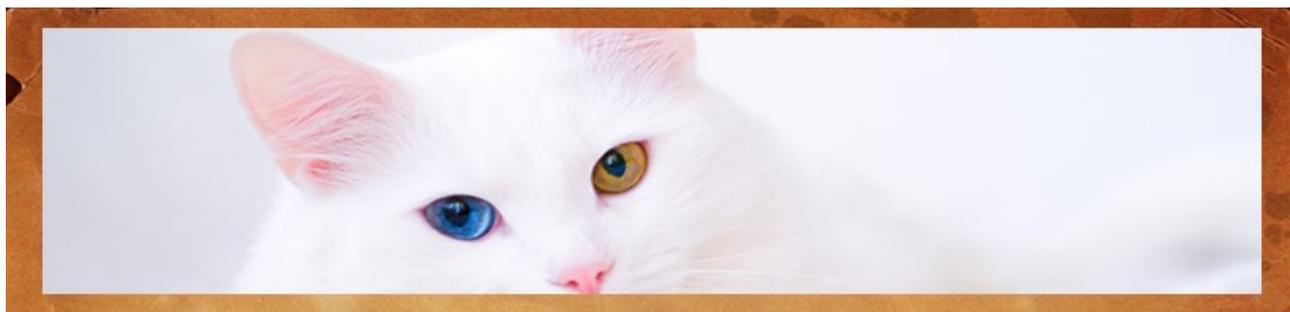


Tabla de frecuencias de absorción para IR

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			
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-miembros - 1705	fuerte
α, β -insaturada	estiramiento	1685-1665	fuerte
la conjugación mueve la absorción a menores números de onda			
Aril-cetonas	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 es 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. Son llamados gatos Angora. Su característica más importante está en sus ojos de colores distintos.

Van cat

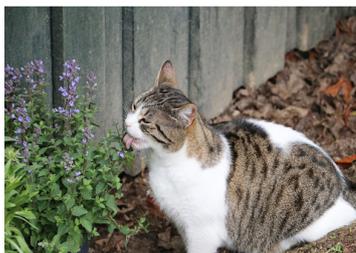


Ankara cat

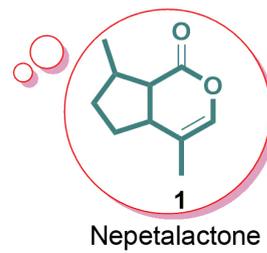
*Nepeta cataria* (catnip)

Así como las personas, los gatos pueden estar estresados y molestos. Así como la melatonina puede hacer felices a las personas, el estrés de los gatos se puede reducir y hacerlos felices gracias a un producto natural. Nepetalactona es un compuesto orgánico aislado de la planta catnip (*Nepeta cataria*), que actúa como un atrayente de gatos. Nepetalactona es un monoterpeno bicíclico de diez carbonos derivado del isopreno con dos anillos fusionados: un ciclopentano y una lactona.

Cat eating catnip in the garden

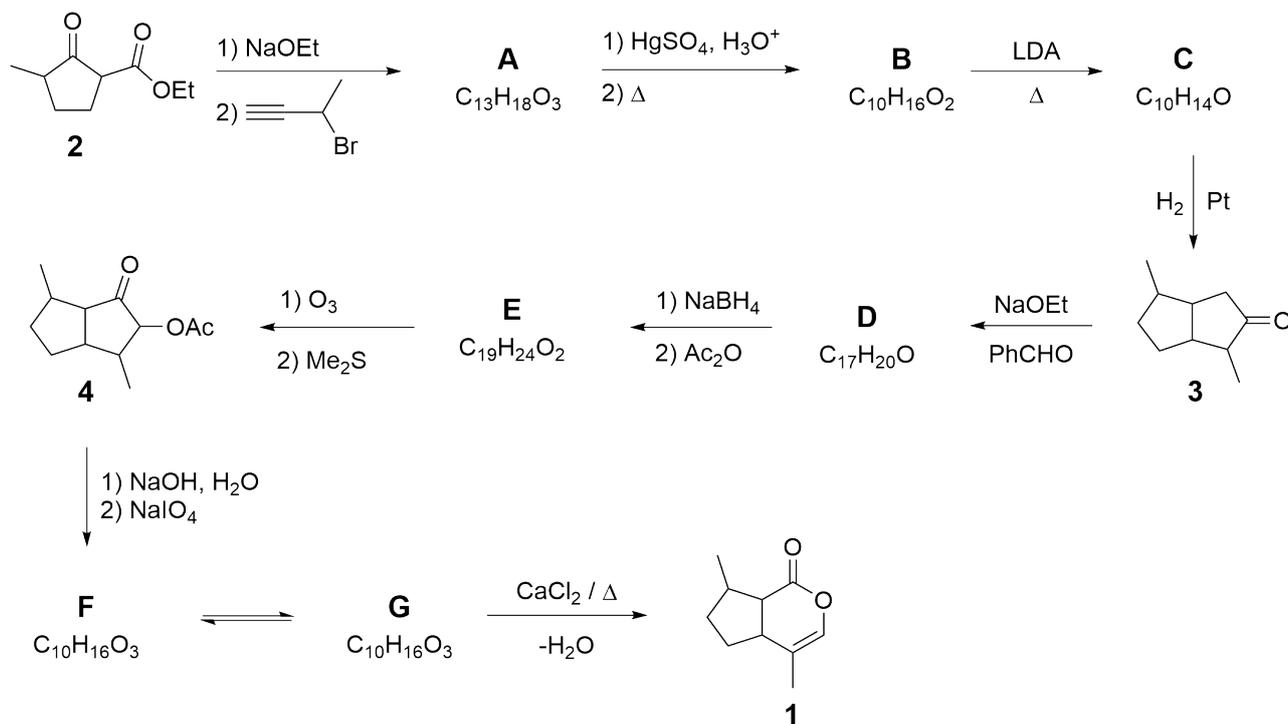


Cat's dream





Síntesis total de nepetalactona:



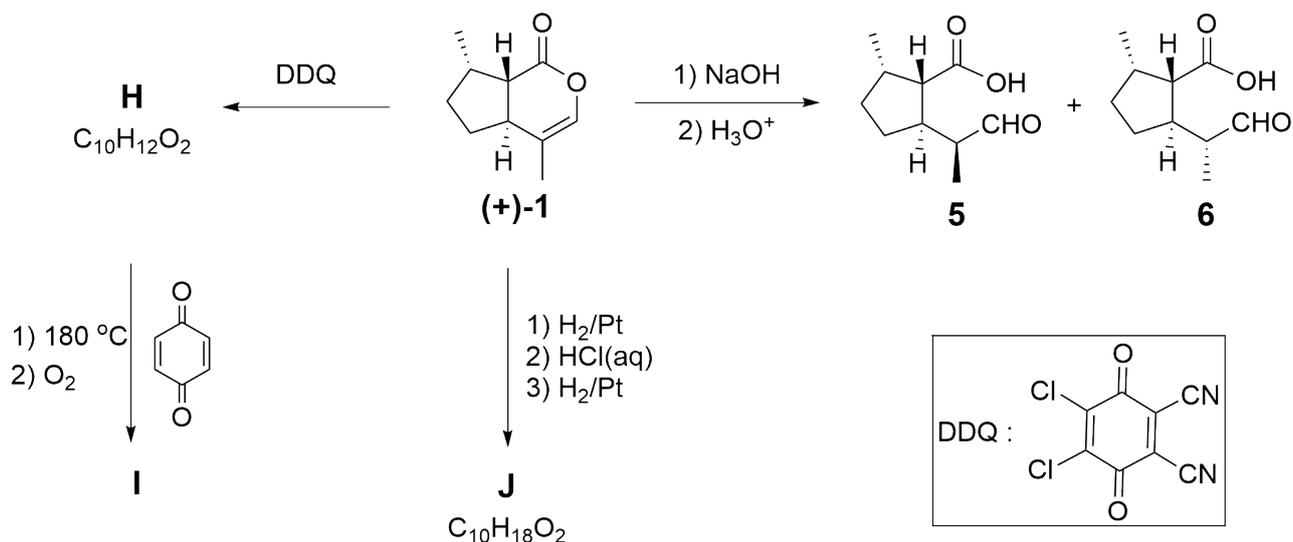
1.1 El esquema de arriba muestra la síntesis total de nepetalactona. **Dibuje** las estructuras de **A-G**, sin estereoquímica. 14.0pt

Pistas:

- Compuesto **A** tiene una banda fuerte y aguda en 3300^{-1} cm en el espectro de IR.
- **A**, **B** y **F** son compuestos monocíclicos, mientras que **C**, **D**, **E** y **G** son compuestos bicíclicos.
- **F** presenta un doblete en ~ 9.8 ppm en el espectro 1H -RMN.



Reacciones de nepetalactona



El esquema de arriba muestra algunas reacciones de uno de los isómeros enantioméricamente puros de la nepetalactona **1**. Tres de los productos de reacción (**5**, **6** y **J**) se usan como repelentes en industria.

1.2 Para la relación entre **5** y **6**, cuáles de los siguientes es/son verdaderos? **Marque** la caja al lado de cada respuesta correcta en su hoja de respuesta. 4.0pt

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

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

Pistas:

- Durante la formación de **I**, se dan reacciones pericíclicas secuenciales y oxidaciones (debido a la presencia de O_2), y se observa durante la reacción la formación de un gas muy conocido.



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

Uruguayan Spanish (Uruguay)

1.2 (4.0 pt)

- Enantiómeros
- Diasterómeros
- Idénticos
- Estereoisómeros

1.3 (6.0 pt)

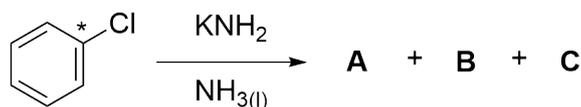
H	I
J	



Un cuento de un reactivo intermediario

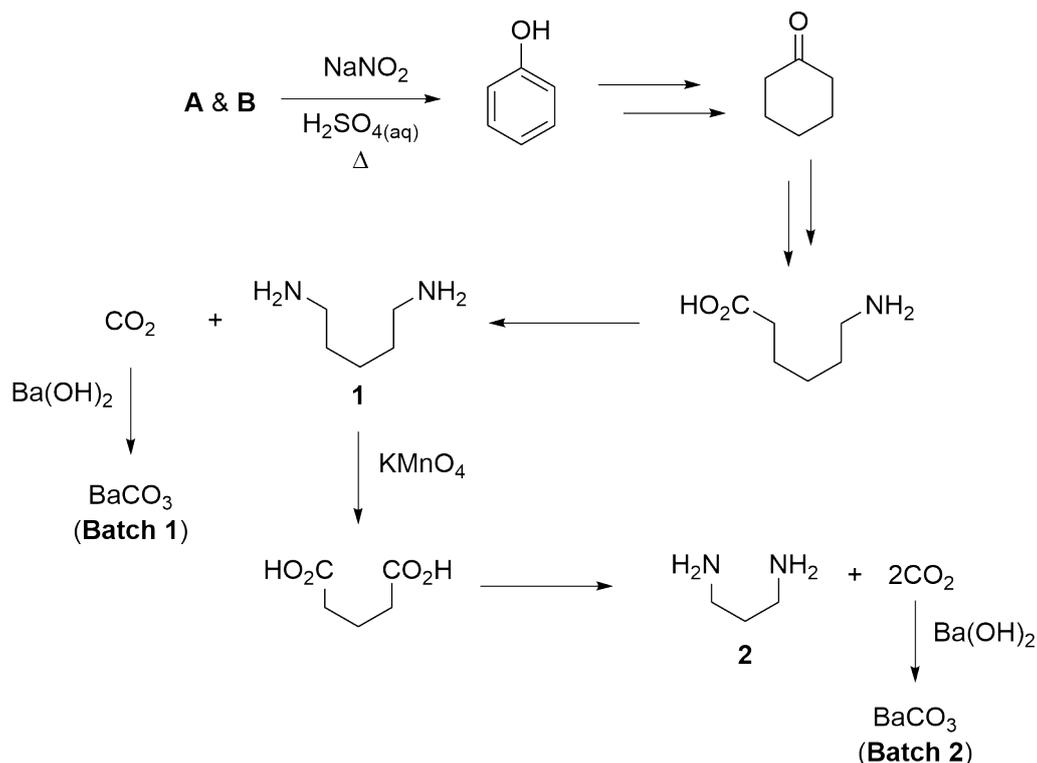
Los arinos constituyen una clase especial de reactivos intermediarios. La primera evidencia experimental de la estructura de un arino (bencino) fue demostrada en 1953 mediante un elegante experimento de marcado realizado por John D. Roberts y colaboradores.

En dicho experimento, se usó clorobenceno marcado con el carbono radioactivo ^{14}C en la posición 1, y reaccionó con KNH_2 en NH_3 líquido para dar aproximadamente cantidades iguales de los isómeros isotópicos **A** y **B** así como la sal inorgánica **C**. La reacción procedió mediante la formación de un intermediario arino **D**.



2.1 Dibuje las estructuras de **A**, **B** y **D**, y **proporcione** la fórmula de **C**. Indique el/las posiciones del carbono- ^{14}C marcado con un asterisco (*) cuando así lo amerite. 7.0pt

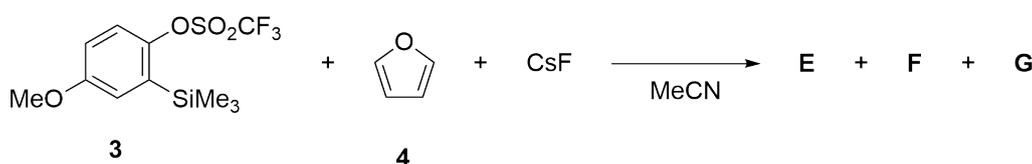
El análisis de los productos del carbono- ^{14}C marcado se realizó mediante experimentos de degradación (los carbono- ^{14}C marcados no están mostrados en las estructuras). Se examinaron las radioactividades de los productos intermediarios y de los productos finales.





2.2 Marque la caja adecuada en la hoja de respuesta para los intermediarios y los productos que usted espera que exhiban radioactividad. 9.0pt

Con el objetivo de facilitar la formación de arinos, Kobayashi y colaboradores desarrollaron un protocolo de generación de arinos inducido por fluoruro. Usando este método, el derivado de benceno **3** reacciona con furano (**4**) en presencia de CsF, resultando en la formación de **E**, **F** y **G**.



- El análisis por combustión de **E** reveló el siguiente contenido atómico: 75,8% de carbono, 5,8% de hidrógeno y 18,4% de oxígeno.
- **E** no tiene protones que sean intercambiables con D₂O por espectroscopía ¹H-RMN.
- **F** es un compuesto iónico.

2.3 Determine las estructuras de **E**, **F** y **G** (sin estereoquímica). 8.0pt

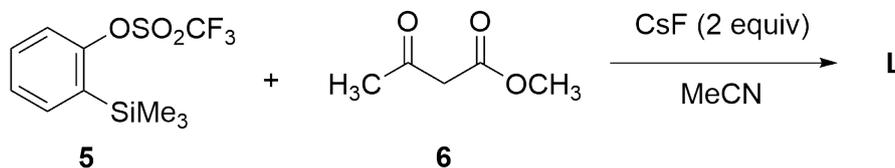
En la ausencia de un nucleófilo u otro agente que lo capture, los arinos pueden someterse a ciclodimerizaciones tipo-[2+2] o ciclotrimerizaciones tipo-[2+2+2] bajo condiciones que así lo permitan. El arino derivado que se obtiene cuando **3** es tratado con CsF en acetonitrilo puede dar, en principio, 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 ¹³C-RMN.
- Ambos **I** y **J** tienen un valor *m/z* de 318,1 en su espectro de masas.

2.4 Determine las estructuras de **H-K**. 16pt

Cuando **5** reacciona con el β-cetoéster **6** en presencia de 2 equivalentes de CsF a 80°C, se obtiene **L** como un producto mayoritario. Los datos de ¹H-RMN y ¹³C-RMN, recolectados en CDCl₃, se muestran a continuación:

- 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 Determine la estructura de **L**.

5.0pt

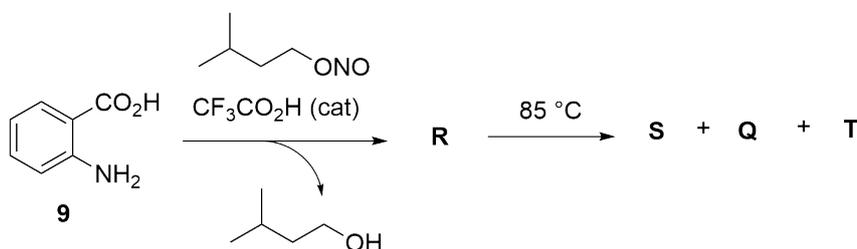
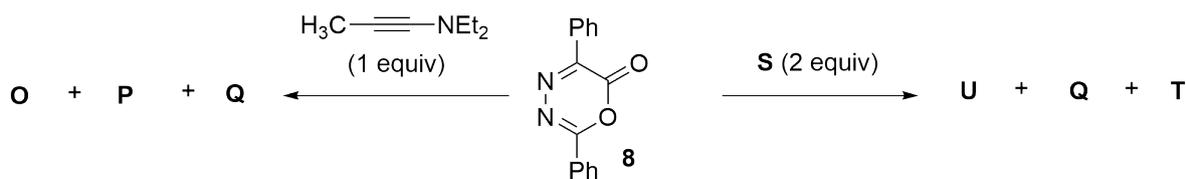
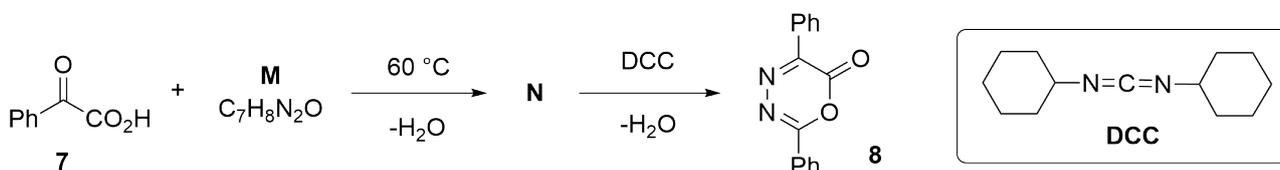
2.6 En la reacción mostrada en la tarea **2.5**, ¿cuáles de las de las siguientes oraciones descritas en la hoja de respuestas describe la función del CsF?

4.0pt

- Los valores de pK_a para el HF y el β -cetoéster **6** en dimetilsulfóxido (DMSO) son de 15 y 14, respectivamente.

El derivado de Diazopirona **8** mostró ser útil como reactivo para la construcción de una variedad de estructuras cíclicas. Es preparado a partir del ácido fenilgloxílico (**7**) y su uso en dos reacciones distintas se muestran a continuación:

- **Q** y **T** son gases en condiciones ambientales.
- **O** y **P** son isómeros estructurales.
- **Q** no tiene ninguna señal en un espectro de IR.
- Calentar un mol de **R** a 85°C genera un mol del reactivo intermediario **S**.
- La reacción de **8** con dos equivalentes de **S** genera **U**, **Q** y **T**.



equiv=equivalente

cat=catalizador

2.7 Determine las estructuras de **M-U**.

28.0pt



Un cuento de un reactivo intermediario

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Considerando solo A: <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Compuesto 1<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 1) = (Lote 1)<input type="checkbox"/> Compuesto 2<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 2) = (Lote 2)	Considerando solo B: <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Compuesto 1<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 1) = (Lote 1)<input type="checkbox"/> Compuesto 2<input type="checkbox"/> BaCO₃ (Batch 2) = (Lote 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⁻ (fluoruro) hidroliza el sustituyente trifluorometanesulfonato (O₃SCF₃) de **5**.
- F⁻ (fluoruro) ataca el grupo -SiMe₃ de **5**.
- F⁻ (fluoruro) actúa como una base para desprotonar a **6**.
- F⁻ (fluoruro) actúa como un nucleófilo y ataca el grupo éster de **6**.



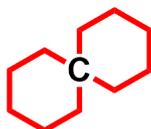
2.7 (28.0 pt)

M	N
O y P	Q
R	S
T	U



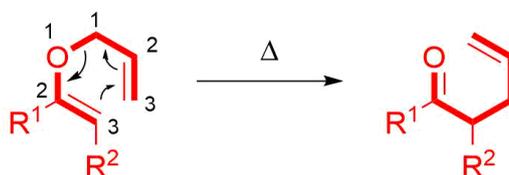
(±)-Coerulescina

Un compuesto espiro es usualmente un compuesto orgánico que contiene anillos conectados a través de un átomo en común, (espiro-átomo) como el átomo de carbono mostrado en negrita en la figura inferior. El sistema de anillo del espiro[pirrolidin-3,3'-oxindol] es una estructura incorporada en varios alcaloides citostáticos y compuestos no naturales. Coerulescina (**1**) y horsfilina son los prototipos más simples de esta subfamilia que muestran diversas actividades biológicas y que pueden ser sintetizados como se muestra en la ruta más abajo.



El rearrreglo de Claisen, que es un rearrreglo sigmatrópico-[3,3], es una poderosa reacción para la formación de enlaces carbono-carbono en donde un alil-viniléter es convertido térmicamente en un compuesto carbonílico insaturado, como se muestra en el esquema debajo. Cuando el compuesto **A** se calienta, éste se somete a un rearrreglo de Claisen para dar el compuesto carbonílico **B**.

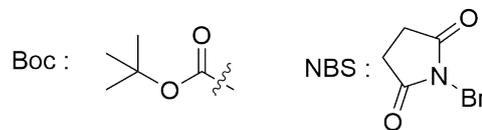
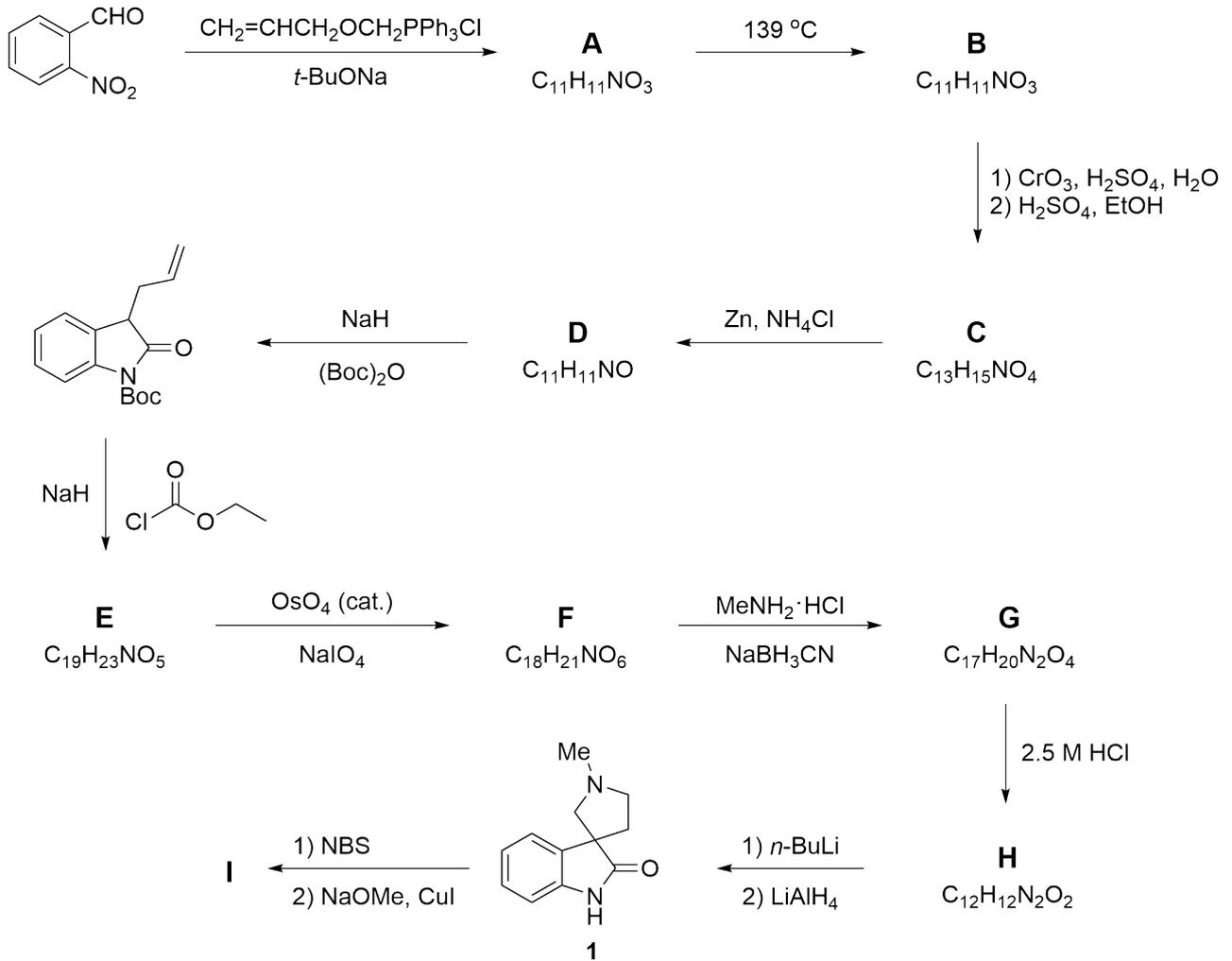
Durante toda esta tarea, sus respuestas se darán sin ningún detalle estereoquímico.





Q3-2

Uruguayan Spanish (Uruguay)





3.1 Dibuje las estructuras **A** y **B**. 8.0pt

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

3.2 Dibuje las estructuras para **C**, **D**, **E** y **F**. 16.0pt

- **D-F** tienen una estructura bicíclica.

3.3 Elija el orden correcto de los pasos sintéticos para la transformación de **F** a **G**. 4.0pt

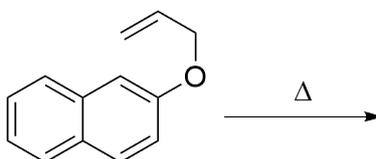
3.4 Dibuje las estructuras para **G** y **H** (ambos compuestos espiro) 8.0pt

3.5 Dibuje la estructura de los intermediarios producidos por el tratamiento con *n*-BuLi en el paso **H** → **coeruleoscina (1)**. 5.0pt

Coeruleoscina (1), cuando se trata con *N*-bromosuccinimida (NBS), produce el derivado de bromo, el cual al calentarse con metóxido de sodio en presencia de ioduro cuproso da **horsfilina (I)** con un 60% de rendimiento.

3.6 Elija la estructura correcta para el compuesto **I** que sea consistente con la siguiente información: $^1\text{H-RMN}$ data: δ 7,05 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H), 6,78 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,72 (dd, $J = 8,0, 1,4$ Hz, 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Cuando el éter alílico de 2 naftol es calentado, un rearrreglo sigmatrópico se inicia. **Escriba** la estructura del producto mayoritario aislado de esta reacción. 5.0pt





(±)-Coeruleoscina

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 y luego formación de amida.
- Formación de amida, formación de imina y luego reducción.
- Reducción, formación de amida y luego formación de imina.

3.4 (8.0 pt)

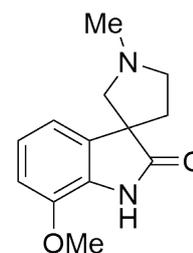
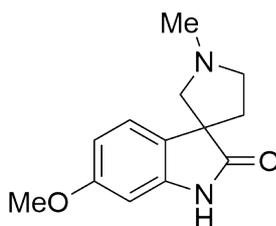
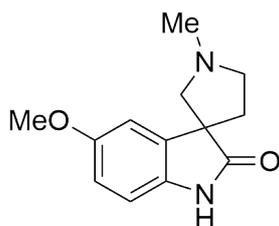
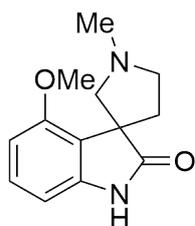
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

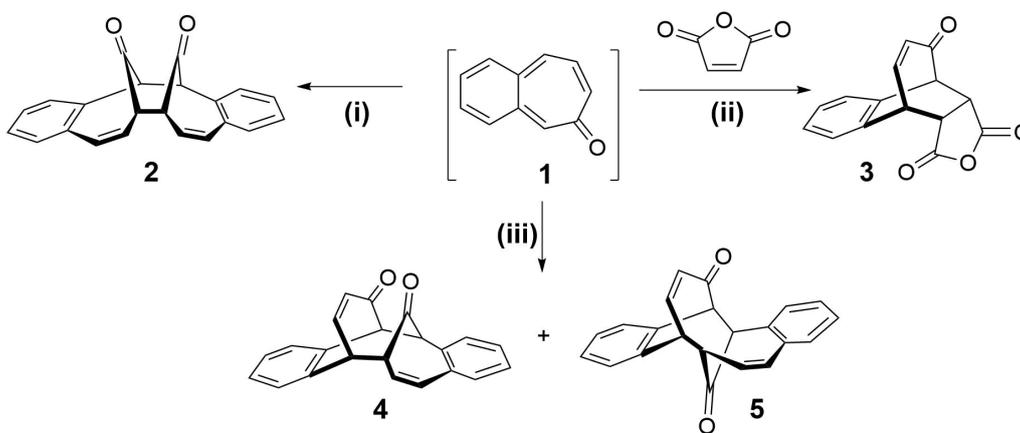


3.7 (5.0 pt)



¡La simetría sí importa!

Existen numerosas reacciones en química orgánica que proceden a través de estados de transición cíclicos, y éstas se clasifican como reacciones pericíclicas. Las reglas de Woodward-Hoffmann, son usadas para racionalizar los aspectos estereoquímicos y la activación energética de las reacciones pericíclicas.



Las reglas de Woodward-Hoffmann

Número de electrones	Reacciones de electrociclación		Cicloadiciones	
	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 Complete la tabla para las reacciones (i)-(iii) o productos 2-5:

12.0pt

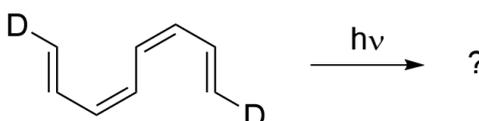
Hay tres isómeros posibles para la benzotropona. A pesar que dos de los isómeros de la benzotropona se han aislado, el isómero 3,4-benzotropona (**1**) no ha sido aislado. Su inestabilidad se atribuye a la estructura *o*-quinoidal de **1** porque no tiene el sistema de sexteto completo en el anillo de benceno.

4.2 Dibuje la estructura del isómero estable de benzotropona **A** (con 6 señales en su ^{13}C -RMN) y **B** (con 11 señales en su ^{13}C -RMN).

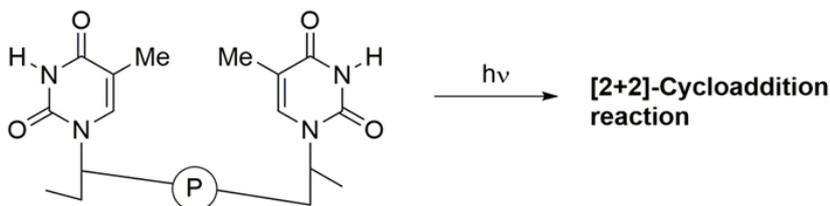
6.0pt



- 4.3 Cuando el siguiente tetraeno se trata bajo condiciones fotoquímicas, se forman tres productos con distintos tamaños de anillo con simetría permitida de acuerdo a las reglas de Woodward-Hoffmann. **Marque** la respuesta correcta en cada fila. 6.0pt

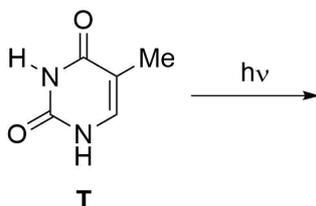


Prof. Dr. Aziz Sancar



El premio Nobel en Química del 2015 fue concedido conjuntamente al científico turco Aziz Sancar, el científico sueco Tomas Lindahl y al científico americano Paul Modrich por sus "estudios de mecanismos de reparación de ADN". Las bases pirimidínicas encontradas en el ADN pueden sufrir una **reacción de cicloadición [2+2]** fotoquímica (ver figura arriba del texto) con luz UV que traspasa la piel humana, causando daño al ADN, que puede finalmente terminar en cáncer de piel. La investigación realizada por el Profesor Aziz Sancar se enfocó en el mecanismo de reparación del ADN para este tipo de daño.

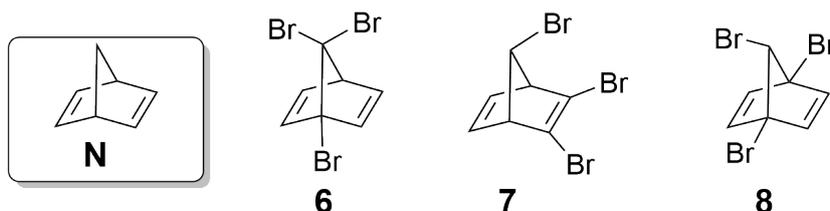
La timina (**T**) es una de las bases nitrogenadas que puede sufrir dicha reacción fotoquímica con luz UV. Permitamos asumir que tenemos una solución de timina libre que fue sometida a irradiación UV.



- 4.4 Considerando la estereoquímica, **dibuje** las estructuras de **todos los productos posibles** para esta reacción entre dos moléculas de timina (**T**) libre. **Encierre** en un círculo el/los compuestos que es/son quirales. Dibujar únicamente uno de los enantiómeros de un par de enantiómeros es suficiente. Por favor note que solo participan en esta reacción los enlaces C=C. 16.0pt



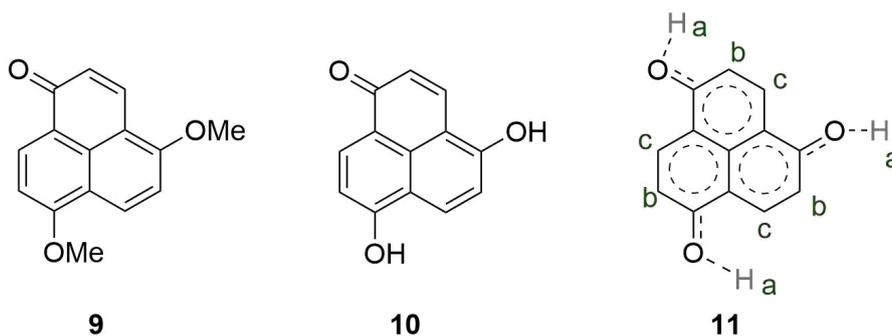
Una gran cantidad de derivados halogenados de norbornadieno (**N**) se conocen en la literatura. Tribromo-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) tiene 6 isómeros aquirales (meso). Tres de estos isómeros (**6**, **7** y **8**) se muestran en la figura debajo.



4.5 ¿Cuántas señales espera ver en un espectro de ^{13}C -RMN para los isómeros **6**, **7** y **8**? **Rellene** los siguientes espacios. 9.0pt

4.6 **Dibuje** las estructuras de los isómeros restantes (**C**, **D** y **E**) aquirales (meso) del tribromo-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) adicionales a los isómeros **6-8** dados en la figura superior, en los espacios designados para la tarea. 9.0pt

El espectro de RMN del éter **9** es complejo. Dos de los grupos MeO- se diferencian, así como todos los átomos de hidrógenos en el anillo. Sin embargo, el difenol **10** tiene un espectro de RMN muy simple y solo se observan 3 tipos de protones (marcados como a, b y c). Una estructura promedio razonable que explique toda la resonancia y simetría se muestra como **11** en la figura inferior.

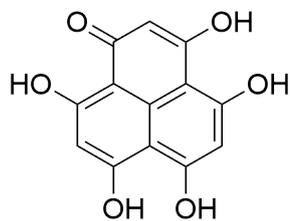


4.7 ¿Cuántas señales espera ver en un espectro de ^{13}C -RMN y un 1H -RMN para **12** y **13**? 8.0pt

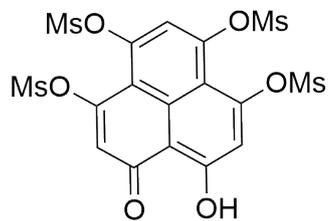


Q4-4

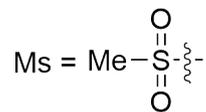
Uruguayan Spanish (Uruguay)



12



13





¡La simetría sí 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



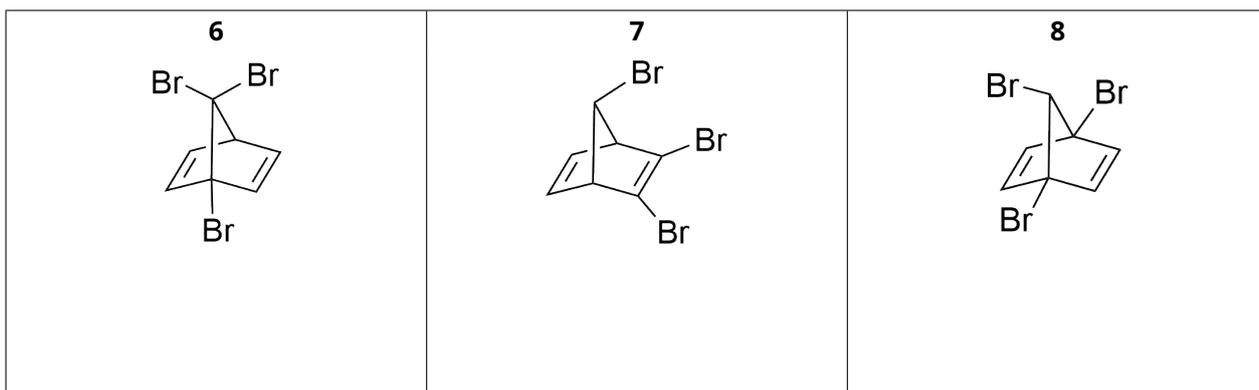
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

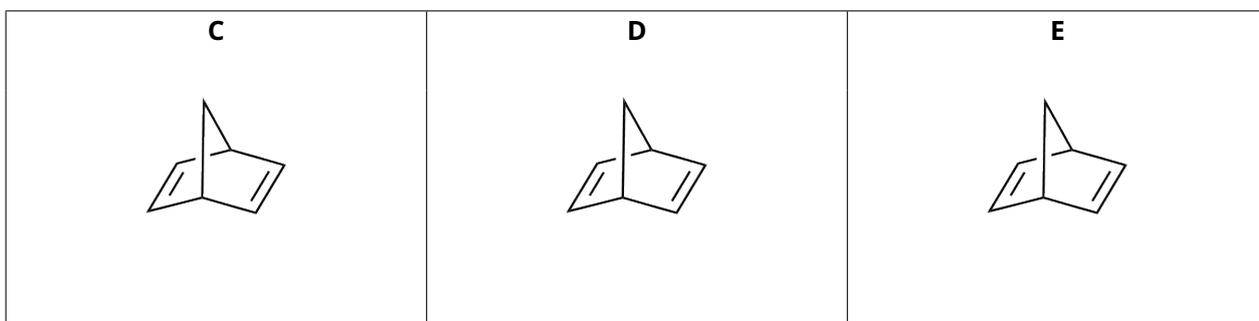
4.4 (16.0 pt)



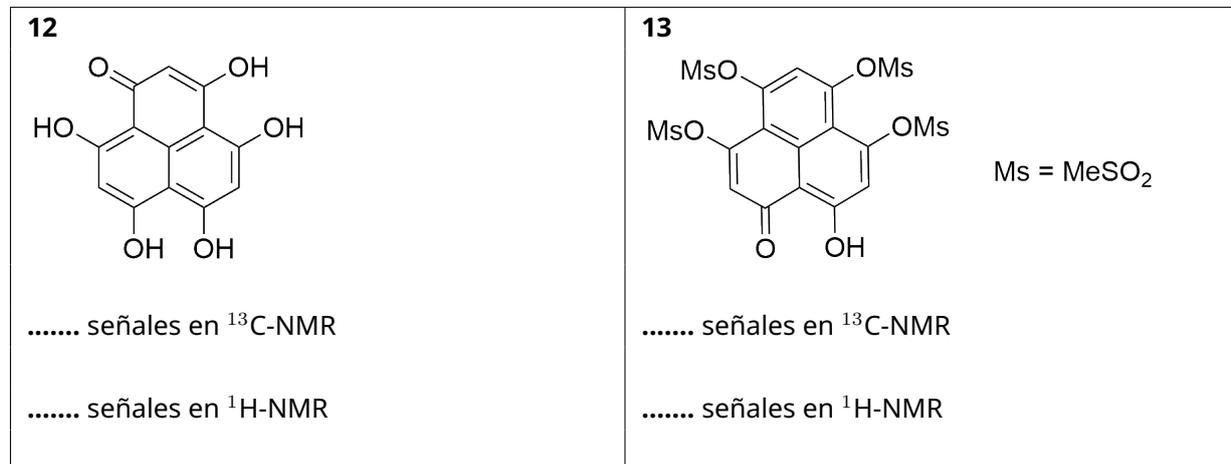
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

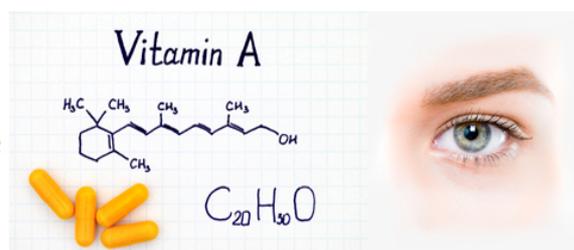


4.7 (8.0 pt)





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



Mevlana (Rumi) fue una figura mística y poeta de Sufi que vivió en Konya en el siglo XIII. La relevancia indirecta de Konya para la química es que la ciudad proporciona el 65% de la producción de zanahoria del país, de donde se obtiene una de las vitaminas esenciales (vitamina A).

La zanahoria es una fuente importante de β -caroteno, que le da a la misma su color naranja. Esta molécula es un pigmento rojo-anaranjado que se encuentra naturalmente en plantas y frutas, y es un carotenoide pro-vitamina A. Se convierte en vitamina A, que es esencial para el crecimiento y el desarrollo normales, el sistema inmune y la función de la visión.

El β -caroteno tiene una cadena de polieno extendida de 22 átomos de carbono. Es un sistema π conjugado, que tiene enlaces simples y dobles alternados. Su longitud de onda de absorción máxima experimental (λ_{max}) es 455 nm. Suponemos que todos los enlaces entre C_1 y C_{22} son enlaces conjugados. Hay 22 electrones π en la molécula (Figura 1).

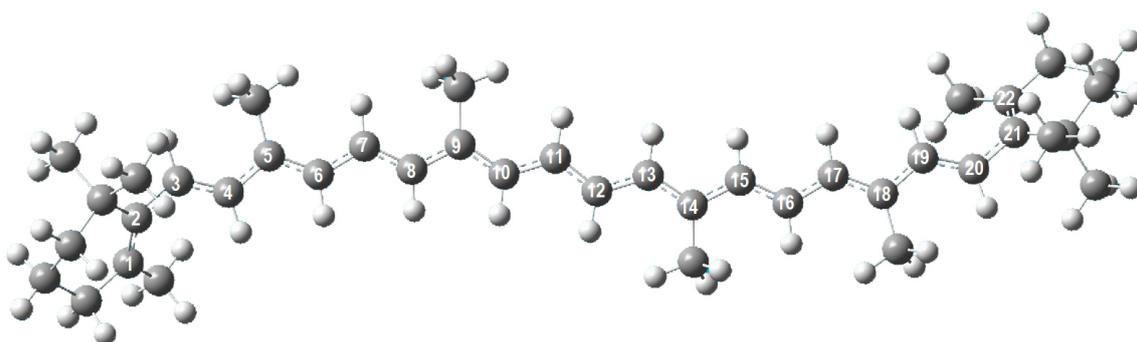


Figura 1. Representación de esferas y barras de la estructura del β -caroteno. Las esferas grises y blancas representan los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente. Los átomos de carbono numerados pertenecen al segmento lineal π -conjugado de la molécula.

En aproximación, se asume 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 mueve 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 partícula en una caja unidimensional**.

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



unidimensional con paredes de potencial infinito, se dan de la siguiente manera:

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

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

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

En dos dimensiones, dentro del marco de aproximación de partículas independientes, la función de onda se expresa como un producto de funciones de onda unidimensionales, y la energía se expresa como una suma de energías unidimensionales. Los niveles de energía de la caja rectangular bidimensional se dan de la siguiente manera:

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

donde n_x, n_y son los números cuánticos, siendo estos números enteros positivos. L_x, L_y son las dimensiones de la caja en el modelo bidimensional. Estos son números positivos.

5.1 ¿Cuáles dos oraciones que figuran a continuación son correctas? **Marcar** en su hoja de respuesta solo una respuesta que incluya oraciones correctas 13.0pt

La molécula de β -carotene es de color anaranjado porque:

- i) Absorbe en la región visible del espectro electromagnético.
- ii) La transición HOMO \rightarrow LUMO se da por absorción de fotones IR.
- iii) La separación entre los niveles de energía 22 y 23 es igual a la energía de un fotón IR a la longitud de onda que corresponde al color anaranjado
- iv) Absorbe luz verde/azul y transmite color rojo/amarillo.
- v) Absorbe en la región UV-Vis dado 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 la 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.

Utiliza esta información para contestar las preguntas 5.2-5.6.

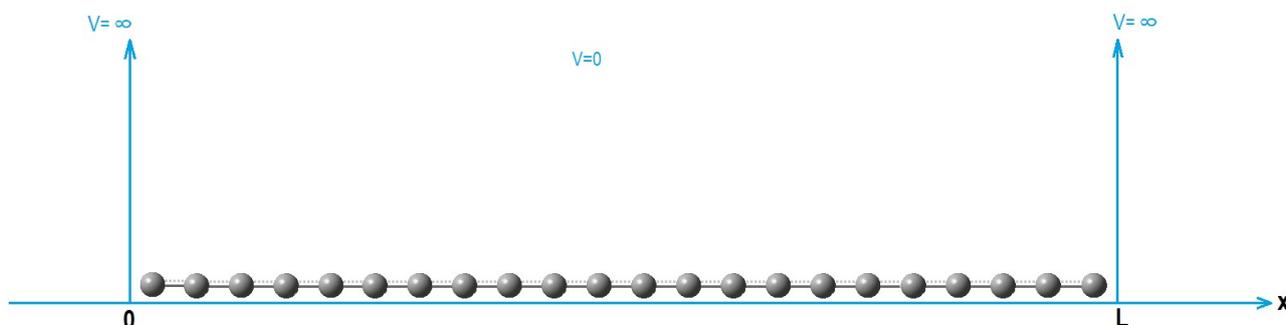


Figura 2. Representación esquemática del segmento lineal conjugado formado por átomos de carbono de β -caroteno en una caja unidimensional de longitud L .



5.2	Calcula las energías (en J) de los 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 en el eje x.	15.0pt
5.4	Esquematiza el diagrama de nivel de energía hasta $n=4$ mostrando el espaciamiento 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 que se produce la transición entre los niveles de energía más altos ocupados y los más bajos desocupados.	10.0pt

Utilice el modelo bidimensional de la partícula en la caja para contestar las preguntas 5.7-5.8

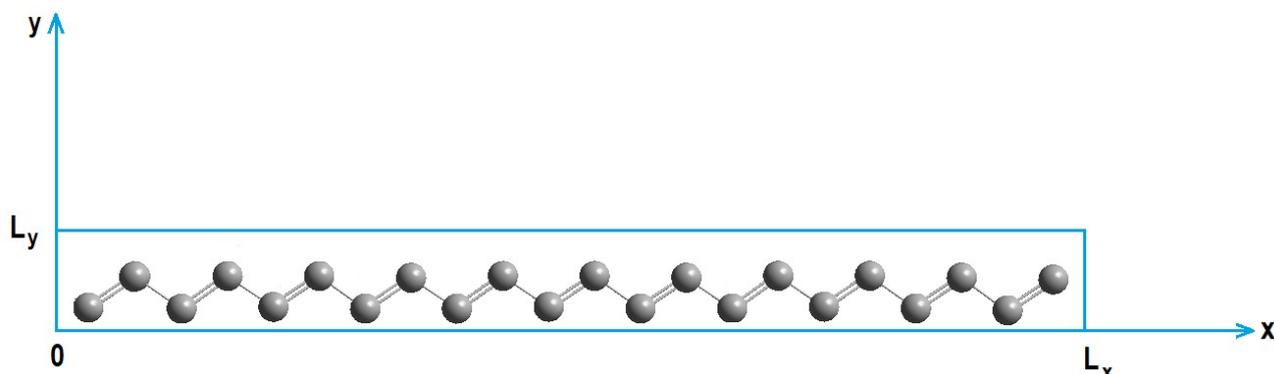


Figura 3. Representación esquemática de los átomos de carbono conjugados de β -caroteno en una caja bidimensional.

Suponga que el segmento conjugado está formado por átomos de carbono que son *trans* entre sí. El movimiento de los electrones π se estudia en una caja bidimensional rectangular de 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 altos ocupados y más bajos desocupados, y la longitud de onda (en nm) a la que se produce la transición entre estos dos niveles.	17.0pt
5.8	¿Cuál debería ser el valor L_x (en \AA) para que la molécula absorba la luz en $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ 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)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i y ii | <input type="checkbox"/> b) i y iii | <input type="checkbox"/> c) i y iv | <input type="checkbox"/> d) i y v |
| <input type="checkbox"/> e) ii y iii | <input type="checkbox"/> f) ii y iv | <input type="checkbox"/> g) ii y v | <input type="checkbox"/> h) iii y iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii y v | <input type="checkbox"/> 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:



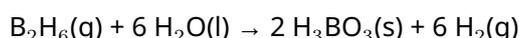
5.8 (12.0 pt)



Termodinámica a través de un viaje interestelar

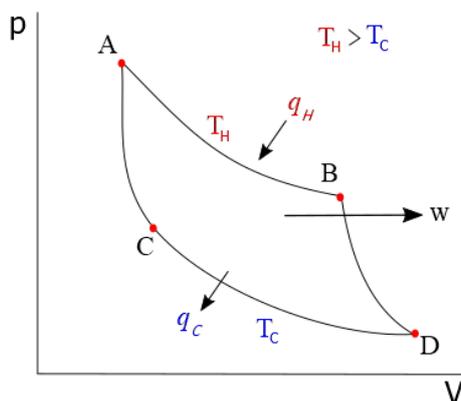
Parte 1

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



Suponga que en este universo hipotético, el $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenido a través de esta reacción se sublimó por completo a 300 K. La energía necesaria para la sublimación se obtuvo mediante el trabajo liberado por **un ciclo** de un motor térmico ideal, en el que uno mol de un gas monoatómico perfecto fluye a través del ciclo descrito en el diagrama de presión (p) - volumen (V) que se muestra a continuación:

- A → B; expansión isotérmica reversible recibiendo 250 J por transferencia de calor (q_H) desde una fuente, a una temperatura de 1000 K (T_H).
- B → D; expansión adiabática reversible.
- D → C; compresión isotérmica reversible a 300 K (T_C) liberando cierta cantidad de calor (q_C) a un sumidero frío
- C → A; compresión adiabática reversible

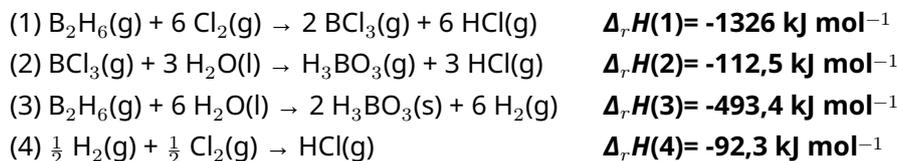


Luego de las transferencias de calor, la energía remanente se libera como trabajo (w). Además, q_H y q_C están relacionados con T_C y T_H de la siguiente manera:

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

La eficiencia del ciclo se puede determinar con el trabajo liberado por el ciclo (w) dividido por el calor absorbido por el ciclo (q_H).

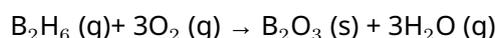
Se le proporciona el cambio en las entalpías de las siguientes reacciones a 300 K.



6.1	Calcula la entalpía de sublimación molar (en kJ mol^{-1}) de 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) mostradas anteriormente (suponga un comportamiento de gas ideal para cada especie gaseosa en cada reacción).	12.0pt
6.3	Calcula la cantidad de trabajo total producido por el motor térmico ($ w $) en términos de J y la cantidad de calor total liberado al sumidero frío ($ q_C $) en términos de J.	6.0pt
6.4	Calcula la eficiencia del motor térmico descrito anteriormente.	3.0pt
6.5	Calcula el cambio de entropía (ΔS) para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en el motor térmico en J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Calcula el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) en términos de J para los procesos $A \rightarrow B$ y $D \rightarrow C$ en el motor térmico.	6.0pt
6.7	Calcula la relación de presión en el punto A a 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) producida de acuerdo con la reacción descrita al comienzo del ejercicio para un ciclo del motor.	3.0pt

Parte 2

Los viajes interestelares se pueden hacer usando diborano como combustible para cohetes. La combustión del diborano se muestra a continuación:



Se realizó la combustión de diborano en un recipiente cerrado de 100 L a diferentes temperaturas y se registraron 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 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°) de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ no cambia con la presión, todos los gases se comportan como gases ideales, y todas las especies permanecen en la misma fase, sin descomposición adicional antes o después de la reacción, a todas las temperaturas. Entonces:

6.9	Calcula K_p (constante de equilibrio basada en las presiones) a 8930 y 9005 K.	8.0pt
6.10	Calcula $\Delta_r G^\circ$ de la reacción en términos de kJ mol^{-1} a 8930 K y 9005 K. (Si no pudiste calcular K_p , utiliza $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$).	6.0pt
6.11	Calcula $\Delta_r G^\circ$ (en términos de kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (en términos de kJ mol^{-1}), y $\Delta_r S^\circ$ (en términos de $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de la reacción de combustión a 298 K. (Si no pudiste calcular K_p , utiliza $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$).	6.0pt
6.12	Marca la respuesta correcta en la tabla determinando si las reacciones de combustión son favorables o no a la T dada y presión estándar (1 bar).	8.0pt
6.13	Calcula $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1}) y S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ utilizando los valores de la tabla que se muestra abajo. ($\Delta_f H^\circ$ = entalpía de formación, S° = entropía estándar) (Si no pudiste calcular $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ de la combustión, utiliza $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	$S^\circ(298 \text{ K})$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	36,40 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 kJ mol^{-1}	0,05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Termodinámica a través de un viaje interestelar

6.1 (5.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.2 (12.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.3 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:



6.4 (3.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.5 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.6 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:



6.7 (5.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.8 (3.0 pt)

Escribe los cálculos:



6.9 (8.0 pt)

Escribe los cálculos:



6.10 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:

6.11 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:



6.12 (8.0 pt)

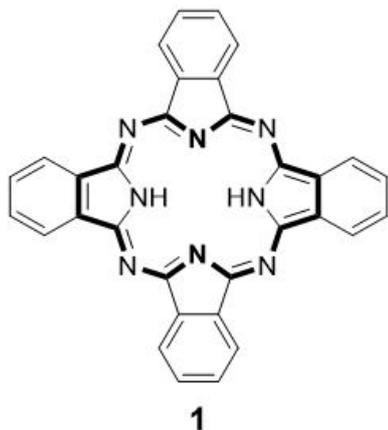
	Favorable	No favorable
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:



Ftalocianinas

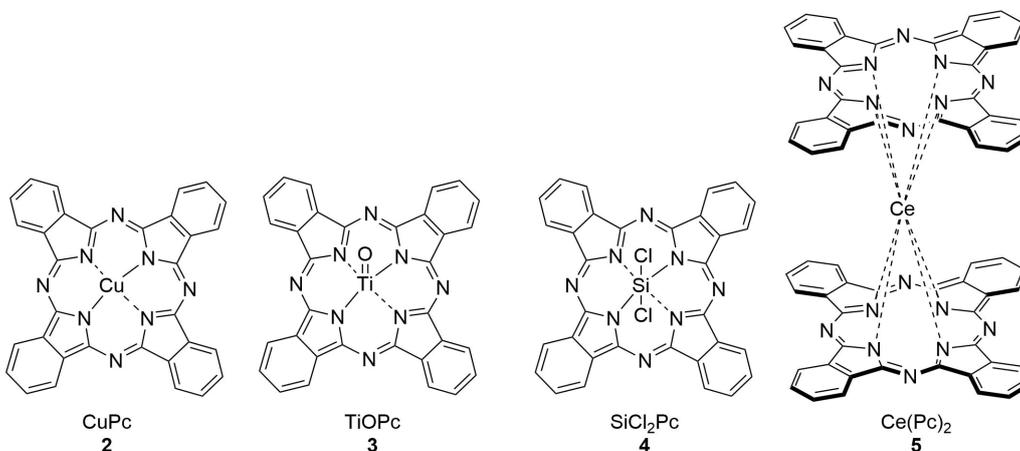


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

El término ftalocianina (Pc) tiene origen en el griego "nafta", que significa aceite de roca, y "cianina", que significa azul oscuro. El científico turco Özer Bekaroğlu puede ser considerado el pionero de la química de la Pc en Turquía.

La ftalocianina libre de metales (**1**, H₂Pc) es un compuesto macrocíclico plano grande, de fórmula (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 ¿Cuántos electrones π hay en la región resaltada en negrita del compuesto **1** (H₂Pc) mostrado en la figura de arriba? 4.0pt





Las Pcs que contienen uno o dos iones metálicos son llamadas metalo-ftalocianinas (MPcs) y tienen diferentes geometrías como se muestra en la figura anterior.

7.2 **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas, determinando el número de coordinación de los iones centrales en los compuestos **2-5**. 8.0pt

7.3 **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas, determinando los número de oxidación para cada metal (Cu, Ti y Ce) en **2, 3 y 5**. 6.0pt

7.4 **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas, determinando la geometría de los compuestos **2-5**. 8.0pt

7.5 **Completa** la tabla en tu hoja de respuestas, determinando las propiedades magnéticas de los compuestos **2-5**. 8.0pt

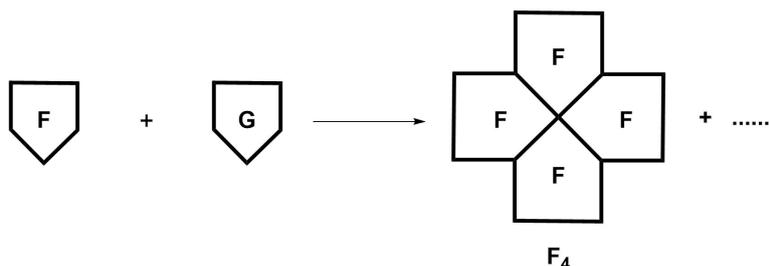
- Usa la letra "p" para propiedades paramagnéticas y la letra "d" para diamagnéticas.

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

La ftalocianina libre de metales (**1**, H₂Pc) se forma comúnmente a través de la ciclotetramerización de ftalonitrilos. Por otro lado, las Pcs 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 **Dibuja** los productos posibles que pueden obtenerse en el método de ciclación estadística utilizando **F** y **G**. Si existen estereoisómeros, indica cuál es *cis*- o *trans*- 19.0pt

- **F** y **G** representan dos ftalonitrilos simétricos diferentes.
- Uno de los productos es **F₄**, como se muestra mas abajo.
- Dibuja los otros productos con el formato similar a **F₄**.



Las Pcs se utilizan como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica del cáncer (PDT) debido a su



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

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

- La multiplicidad de un nivel energético 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 **Dibuja** el diagrama de orbitales moleculares (MO) del estado singulete de menor energía de dioxígeno ($^1\text{O}_2$) y calcula el orden de enlace.
 • ¡No hay electrones desapareados en ese estado!

7.9 Si la longitud de onda de la luz necesaria para excitar el oxígeno triplete a oxígeno singulete es 1270 nm, **calcula** la energía (en kJ por mol) necesaria para este proceso de transición.



Ftalocianinas

7.1 (4.0 pt)

Número de electrones π en 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)

Males en compuestos	2	3	5
Número de oxidación			

7.4 (8.0 pt)

Geometría	Compuesto
Octaédrico	
Prisma de base cuadrada	
Pirámide de base cuadrada	
Cuadrado plano	



7.7 (19.0 pt)

Productos:



7.8 (12.0 pt)

Diagrama MO:

Orden de enlace:

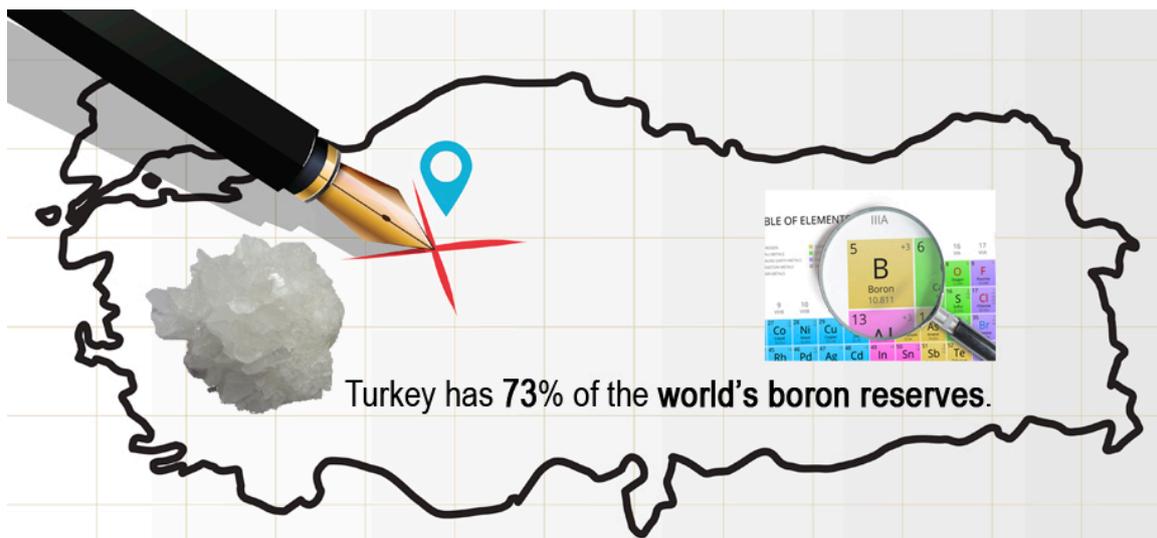
7.9 (6.0 pt)

Escribe los cálculos:

Energía = kJ/mol



Compuestos de boro y almacenaje de hidrógeno



El borohidruro de sodio (NaBH_4) y el borano de amoníaco (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 por reducción de bórax anhidro con sodio metálico, bajo hidrógeno gaseoso a alta presión, en presencia de dióxido de silicio (sílica) a 700°C , lo que es llamado el proceso Bayer. En este proceso, todo el hidrógeno se almacena en NaBH_4 . Por otro lado, se ha demostrado que el borano de amoníaco (BNH_6) puede sintetizarse por reacción de NaBH_4 y sulfato de amonio en tetrahidrofurano (THF) seco a 40°C (**Pista:** la síntesis de BNH_6 debe llevarse a cabo en una campana de extracción bien ventilada porque se genera un gas inflamable como uno de los subproductos). Mientras que NaBH_4 es un compuesto iónico, el borano de amoníaco es un aducto ácido-base de Lewis.

8.1 **Escribe** la ecuación química igualada para la síntesis de NaBH_4 a partir de borax anhidro. 3.0pt

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

8.3 **Dibuja** la geometría molecular del ión BH_4^- y de la molécula BNH_6 . 4.0pt

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

El hidrógeno almacenado en ambos compuestos puede liberarse mediante reacciones de hidrólisis en presencia de un catalizador adecuado a temperatura ambiente. Tras las reacciones de hidrólisis, se li-



beran 4 y 3 moles de gas H_2 de la hidrólisis de 1 mol de $NaBH_4$ y BNH_6 , respectivamente. Ambos con el anión metaborato que incluye enlaces B-O.

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

Uno de los boratos estables más simples es el trióxido de diboro (B_2O_3). Se pueden formar boratos más grandes como $B_3O_6^{3-}$, que tienen estructuras cíclicas conteniendo enlaces B-O. Dado que B_2O_3 es un compuesto ácido, reacciona 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 "tipo grafito" de átomos de B y N alternados.

8.6 **Escribe** las ecuaciones químicas igualadas para la obtención de ácido bórico y nitruro de boro. 4.0pt

8.7 **Dibuja** la estructura molecular del ión $B_3O_6^{3-}$, del ácido bórico y de una sola hoja bidimensional de nitruro de boro. **Pista:** muestra al menos 10 átomos de 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 más grandes 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 igualada para la obtención de diborano a partir de 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 ningún enlace 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, puede estabilizarse a través de su reacción con monóxido de carbono para producir el compuesto 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 existencia de la molécula de borano.

8.10 **Esquematiza** la estructura de Lewis de BH_3CO mostrando las cargas formales. 3.0pt

8.11 ¿Cuál de las afirmaciones dadas en la hoja de respuestas se observa en el enlace de C—O de una molécula de CO, en la formación del enlace entre BH_3 y CO? **Marque** la casilla correcta. 2.0pt

La borazina consiste en unidades cíclicas B—N enlazadas por enlaces simple y doble, conteniendo átomos de hidrógeno unidos a los anteriores, con la fórmula molecular $B_3N_3H_6$, e isoestructural al benceno. La borazina se puede sintetizar mediante un procedimiento de dos pasos que incluye la síntesis de derivados clorados de la borazina trisustituida simétricamente ($B_3N_3H_3Cl_3$), a partir de la reacción del cloruro de amonio y tricloruro de boro, y luego reducción de $B_3N_3H_3Cl_3$ con $LiBH_4$ en THF.



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

8.13 **Dibuja** la estructura molecular de la borazina y su derivado tricloro-sustituído simétricamente. 4.0pt

Los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones al permitirles proceder en una vía de energía más baja. La actividad catalítica de los catalizadores se determina generalmente por la frecuencia de recambio (TOF), que se calcula dividiendo la cantidad molar del producto en los moles de catalizador activo y el tiempo (TOF = producto en moles / (catalizador en moles x 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 del catalizador CuPt/C (nanopartículas de aleación CuPt soportadas en C conteniendo 8,2 % (m/m) de Pt). Se generó 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 solo átomos de Pt** en la hidrólisis de BNH_6 considerando el volumen del gas de 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 se formó la celda unidad cúbica centrada en la cara (fcc) por átomos de Pt, y los átomos de Pt en la cara de la celda unitaria fcc deben reemplazarse con átomos de Cu para formar nanopartículas de aleación Cu_xPt_y por desplazamiento. De acuerdo con esta información, responda las siguientes preguntas.

8.15 **Determina** la composición de las nanopartículas de aleación determinando x e y en la composición de aleación Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 **Esquematiza** la forma de la celda unidad del cristal de nanopartículas de aleación Cu_xPt_y descrita mostrando la ubicación de los átomos en la celda unidad. 2.0pt

8.17 Otra aleación tiene una composición de Cu_2Pt_1 . Suponga que esta aleación también tiene una celda unidad fcc con una longitud de diagonal de cara de 380 pm, pero los átomos de Cu y Pt se distribuyen aleatoriamente 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)

$B_3O_6^{3-}$	ácido bórico	Nitruro de boro



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- Se hace más largo porque habrá un enlace de retro-donación π del BH_3 al CO
- Se hace más largo porque el CO dona sus electrones π -enlazantes al BH_3
- La distancia no cambie o cambia levemente porque el CO dona principalmente sus electrones no enlazantes al BH_3
- Se hace más corto porque el CO dona sus electrones π^* anti-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 la piscina de aguas residuales de una fábrica, un analizador ha aplicado los siguientes pasos a 298K:

Paso 1) Se tomaron 10 mL de muestra de cinco áreas distintas en la piscina de desechos residuales, se mezclaron en un vaso de bohemia de 100 mL y luego se agitó por 5 minutos usando un agitador magnético.

Paso 2) Se tomaron 10 mL de solución del vaso de bohemia y en éste se agregaron 142 mg de Na_2SO_4 con agitación. A continuación, se transfirió a una celda con tres electrodos como se muestra en la Figura 1a. En esta celda electroquímica, el alambre de Pt, Ag/AgCl (3 M KCl) y la lámina de Pt fueron utilizados como electrodos de trabajo, referencia y electrodo auxiliar, respectivamente.

Paso 3) Estos electrodos se conectaron a un potenciostato y se aplicó un potencial constante de -0,50 V vs. Ag/AgCl por 14 minutos, como se muestra en la figura 1b (línea horizontal). Se asume que 14 minutos es tiempo suficiente para completar la esperada reacción electroquímica

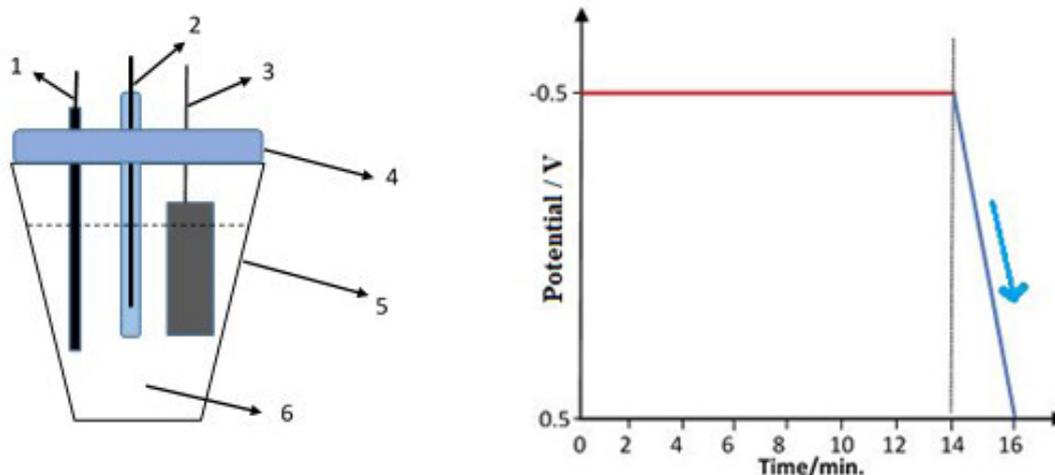


Figure 1. a) diseño de la celda electroquímica; 1) electrodo de trabajo (alambre de Pt), 2) electrodo de referencia (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) electrodo auxiliar (lámina de Pt), 4) tapa de celda, 5) celda electroquímica, 6) 10 mL de solución de la muestra. **b)** cambio del potencial de trabajo del electrodo en función del tiempo. eje-y: potencial/V vs Ag/AgCl, eje-x: tiempo/minutos.

Paso 4) Los electrodos se lavaron con agua destilada, se colocaron en otra celda electroquímica conteniendo 10 mL de una solución 0,1 M H_2SO_4 , y se hizo un barrido de potencial entre -0,5 y +0,5 V, como se muestra en la figura 1b (línea inclinada hacia abajo en 2 minutos). Los datos de corriente vs potencial para este paso se presentan en la figura 2a, que es como una excelente vista de la *Montaña Ararat* (Ağrı Dağı), que es la montaña más alta de Turquía (Figura 2b).

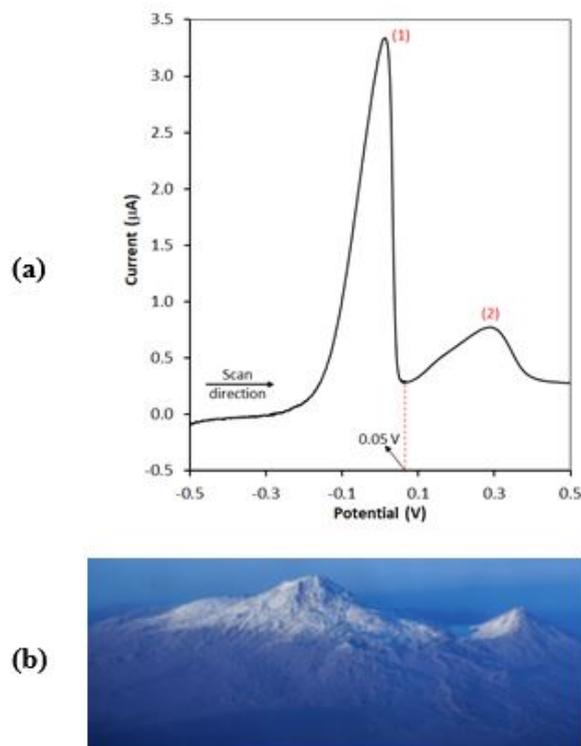


Figure 2. a) Barrido de potencial del electrodo de trabajo en función de la corriente medido en una solución de 0,1 M H_2SO_4 luego de haberlo mantenido constante a -0,5 V en 10 mL de la muestra de agua residual como se vio en la Figura 1b (línea horizontal). eje-y: corriente/ μA , eje-x: potencial/V vs Ag/AgCl, b) Una vista de los picos grandes y chicos del Ararat.

Paso 5) Se tomaron otros 10 mL de muestra de la solución preparada en el *paso 1* y se procedió como se explica en el *paso 2* y *3* en ese orden. Los electrodos se lavaron con agua destilada y se colocaron en 10 mL de una solución 0,1 M H_2SO_4 . Luego se mantuvo constante el potencial del electrodo de trabajo en -0,5 V por 14 minutos. Se asumió que 14 minutos es suficiente tiempo para que se complete la esperada reacción electroquímica.

Paso 6) Luego de completar el *paso 5*, la solución contenida en la celda electroquímica se transfirió a un horno adecuado para evaporarla a 150°C hasta que se obtenga un sólido seco.

Paso 7) Se agregaron 5 mL de una solución de ácido etilendiamintetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) al sólido obtenido en el *paso 6* y se agitó hasta disolver. Se sabe que 1 mL de la solución de EDTA equivale a 3,85 mg/mL of BaCO_3 . Luego, se ajustó el pH de la solución a 10.0. El exceso de EDTA se tituló con una solución estándar de 0.0010 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y se consumieron 95,60 mL de la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para observar el punto final.

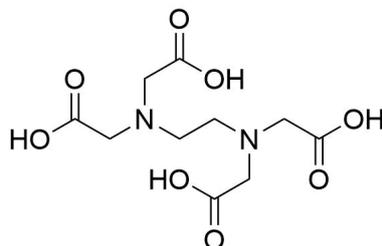


Figura 3. Estructura química del EDTA (H_4Y).

- En agua saturada con H_2S , la concentración en equilibrio de $[H_2S]$ 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)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	-0,83
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1 ¿Cuáles de las siguientes pueden ser consideradas como pico 1 y pico 2 en la Figura 2a, respectivamente? **Marque** la caja correcta en la hoja de respuesta. 5.0pt

9.2 ¿Cuáles de las siguientes oraciones es correcta, si el potencial aplicado es de -1,2 V en vez de -0,5 V en el primer paso (línea horizontal) en la Figura 1b? **Marque** la caja correcta en su hoja de respuesta. 5.0pt

9.3 **Calcule** la tasa de barrido de la información presentada en la Figura 2a como mV/s a 298K. 8.0pt

El potencial de la siguiente celda es medido como 0,437 V.

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

9.4 **Calcule** el valor (V) del potencial estándar del electrodo para la semi-celda de $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$ a 298 K. 16.0pt
Nota: Debe mostrar todos los cálculos.

9.5 ¿Cuáles de las siguientes oraciones describe el principal propósito del paso 5 en este análisis? **Marque** la caja correcta en la hoja de respuesta. 5.0pt



9.6 **Escriba** la ecuación iónica neta para formación del complejo y la retro valoración del *paso 7* en la hoja de respuesta. 6.0pt

9.7 **Calcule** la concentración de Ni^{2+} como mg/L en las aguas de desecho de la fábrica. *Nota: Debe mostrar todo los cálculos.* 25.0pt

9.8 **Calcule** el valor de pH mínimo para iniciar la precipitación de los iones de Ni^{2+} en la solución obtenida en el *paso 5* usando gas saturado con H_2S hacia la solución hasta saturarla. Si no puede solucionar el problema **9.7** utilice 20 mg/L de Ni^{2+} de muestra para esta tarea. *Nota: Debe mostrar todo los 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)

- desprende NO
- desprende NO₂
- desprende nitrógeno
- desprende oxígeno
- desprende hidrógeno

9.3 (8.0 pt)

Muestre su cálculo:

Velocidad de barrido = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Muestre su cálculo:

Potential estándar del electrodo = V

9.5 (5.0 pt)

- Modificación del alambre de Pt con película de aleación de Ni-Cu
- Modificación del alambre de Pt con una película de Ni
- Desprendimiento electroquímico de Cu y Ni de la solución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni
- Desprendimiento electroquímico de Cu de la solución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni
- Desprendimiento electroquímico de Ni de la solución a partir del alambre de Pt modificado con Cu-Ni

9.6 (6.0 pt)

Complejación:

retro titulación:





9.7 (25.0 pt)

Muestre su cálculo:

concentración de Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Muestre su cálculo:

Valor mínimo de pH: