



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States  
of America

Name:

Code:

# Instructions

- Write your name and code on each page.
- This examination has **8** problems and Periodic Table on **49** pages.
- You have 5 hours to work on the exam problems. **Begin** only when the **START** command is given.
- Use only the pen and the calculator provided.
- All results must be written in the appropriate boxes. Anything written elsewhere will not be graded. Use the back side of the exam sheets if you need scratch paper.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- When you have finished the examination, put your papers into the envelope provided. Do not seal the envelope.
- You must **stop** working when the **STOP** command is given.
- Do not leave your seat until permitted by the supervisors.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.

Name:

Code:

# Physical Constants, Formulas and Equations

Avogadro's constant,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Universal gas constant,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Speed of light,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

Mass of electron,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

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

Zero of the Celsius scale,  $273.15 \text{ K}$

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

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

Equation of a circle,  $x^2 + y^2 = r^2$

Area of a circle,  $\pi r^2$

Perimeter of a circle,  $2\pi r$

Volume of a sphere,  $4\pi r^3/3$

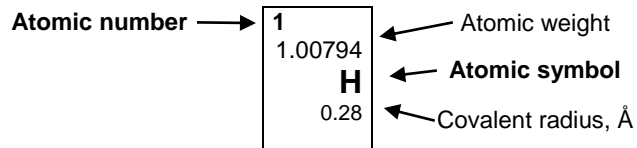
Area of a sphere,  $4\pi r^2$

Bragg's Law of Diffraction:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code:

1	1 1.00794 <b>H</b> 0.28															18 4.00260 <b>He</b> 1.40		
2	3 6.941 <b>Li</b>	4 9.01218 <b>Be</b>											5 10.811 <b>B</b> 0.89	6 12.011 <b>C</b> 0.77	7 14.0067 <b>N</b> 0.70	8 15.9994 <b>O</b> 0.66	9 18.9984 <b>F</b> 0.64	10 20.1797 <b>Ne</b> 1.50
3	11 22.9898 <b>Na</b>	12 24.3050 <b>Mg</b>											13 26.9815 <b>Al</b>	14 28.0855 <b>Si</b> 1.17	15 30.9738 <b>P</b> 1.10	16 32.066 <b>S</b> 1.04	17 35.4527 <b>Cl</b> 0.99	18 39.948 <b>Ar</b> 1.80
4	19 39.0983 <b>K</b>	20 40.078 <b>Ca</b>	21 44.9559 <b>Sc</b>	22 47.867 <b>Ti</b> 1.46	23 50.9415 <b>V</b> 1.33	24 51.9961 <b>Cr</b> 1.25	25 54.9381 <b>Mn</b> 1.37	26 55.845 <b>Fe</b> 1.24	27 58.9332 <b>Co</b> 1.25	28 58.6934 <b>Ni</b> 1.24	29 63.546 <b>Cu</b> 1.28	30 65.39 <b>Zn</b> 1.33	31 69.723 <b>Ga</b> 1.35	32 72.61 <b>Ge</b> 1.22	33 74.9216 <b>As</b> 1.20	34 78.96 <b>Se</b> 1.18	35 79.904 <b>Br</b> 1.14	36 83.80 <b>Kr</b> 1.90
5	37 85.4678 <b>Rb</b>	38 87.62 <b>Sr</b>	39 88.9059 <b>Y</b>	40 91.224 <b>Zr</b> 1.60	41 92.9064 <b>Nb</b> 1.43	42 95.94 <b>Mo</b> 1.37	43 (97.905) <b>Tc</b> 1.36	44 101.07 <b>Ru</b> 1.34	45 102.906 <b>Rh</b> 1.34	46 106.42 <b>Pd</b> 1.37	47 107.868 <b>Ag</b> 1.44	48 112.41 <b>Cd</b> 1.49	49 114.818 <b>In</b> 1.67	50 118.710 <b>Sn</b> 1.40	51 121.760 <b>Sb</b> 1.45	52 127.60 <b>Te</b> 1.37	53 126.904 <b>I</b> 1.33	54 131.29 <b>Xe</b> 2.10
6	55 132.905 <b>Cs</b>	56 137.327 <b>Ba</b>	57-71 <b>La-Lu</b>	72 178.49 <b>Hf</b> 1.59	73 180.948 <b>Ta</b> 1.43	74 183.84 <b>W</b> 1.37	75 186.207 <b>Re</b> 1.37	76 190.23 <b>Os</b> 1.35	77 192.217 <b>Ir</b> 1.36	78 195.08 <b>Pt</b> 1.38	79 196.967 <b>Au</b> 1.44	80 200.59 <b>Hg</b> 1.50	81 204.383 <b>Tl</b> 1.70	82 207.2 <b>Pb</b> 1.76	83 208.980 <b>Bi</b> 1.55	84 (208.98) <b>Po</b> 1.67	85 (209.99) <b>At</b>	86 (222.02) <b>Rn</b> 2.20
7	87 (223.02) <b>Fr</b>	88 (226.03) <b>Ra</b> 2.25	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104 (261.11) <b>Rf</b>	105 (262.11) <b>Db</b>	106 (263.12) <b>Sg</b>	107 (262.12) <b>Bh</b>	108 (265) <b>Hs</b>	109 (266) <b>Mt</b>	110 (271) <b>Ds</b>	111 (272) <b>Rg</b>	112 (285) <b>Cn</b>	113 (284) <b>Uut</b>	114 (289) <b>F1</b>	115 (288) <b>Uup</b>	116 (292) <b>Lv</b>	117 (294) <b>Uus</b>	118 (294) <b>Uuo</b>
	57 138.906 <b>La</b> 1.87	58 140.115 <b>Ce</b> 1.83	59 140.908 <b>Pr</b> 1.82	60 144.24 <b>Nd</b> 1.81	61 (144.91) <b>Pm</b> 1.83	62 150.36 <b>Sm</b> 1.80	63 151.965 <b>Eu</b> 2.04	64 157.25 <b>Gd</b> 1.79	65 158.925 <b>Tb</b> 1.76	66 162.50 <b>Dy</b> 1.75	67 164.930 <b>Ho</b> 1.74	68 167.26 <b>Er</b> 1.73	69 168.934 <b>Tm</b> 1.72	70 173.04 <b>Yb</b> 1.94	71 174.04 <b>Lu</b> 1.72			
	89 (227.03) <b>Ac</b> 1.88	90 232.038 <b>Th</b> 1.80	91 231.036 <b>Pa</b> 1.56	92 238.029 <b>U</b> 1.38	93 (237.05) <b>Np</b> 1.55	94 (244.06) <b>Pu</b> 1.59	95 (243.06) <b>Am</b> 1.73	96 (247.07) <b>Cm</b> 1.74	97 (247.07) <b>Bk</b> 1.72	98 (251.08) <b>Cf</b> 1.99	99 (252.08) <b>Es</b> 2.03	100 (257.10) <b>Fm</b>	101 (258.10) <b>Md</b>	102 (259.1) <b>No</b>	103 (260.1) <b>Lr</b>			



Name:

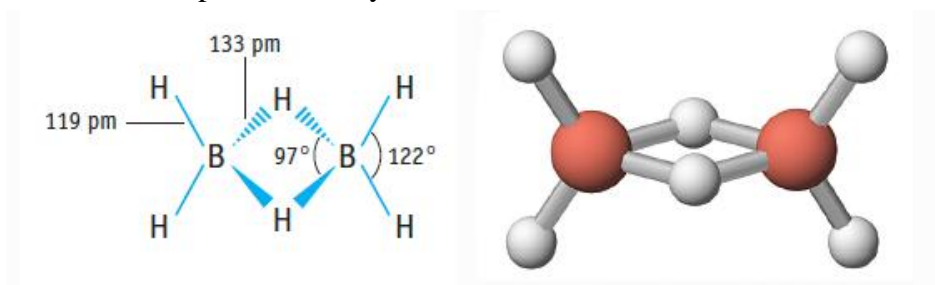
Code:

**PROBLEM 1****7.5% of the total**

<b>a-i</b>	<b>a-ii</b>	<b>a-iii</b>	<b>b</b>	<b>C</b>	<b>Problem 1</b>	
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>7.5%</b>

**a. Boron Hydrides and Other Boron Compounds**

Boron hydride chemistry was first developed by Alfred Stock (1876-1946). More than 20 neutral molecular boron hydrides with the general formula  $B_xH_y$  have been characterized. The simplest boron hydride is  $B_2H_6$ , diborane.



i. Using the data below derive the **molecular** formulae for two other members of this series of boron hydrides, **A** and **B** (A and B).

Substance	State (25 °C, 1 bar)	Mass Percent Boron	Molar mass (g/mol)
<b>A</b>	Liquid	83.1	65.1
<b>B</b>	Solid	88.5	122.2

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

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

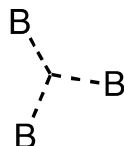
Name:

Code:

ii. William Lipscomb received the Nobel Prize in Chemistry in 1976 for “studies on the structures of boron hydrides illuminating the problems of chemical bonding.” Lipscomb recognized that, *in all boron hydrides, each B atom has a normal 2-electron bond to at least one H atom (B–H)*. However, additional bonds of several types occur, and he developed a scheme for describing the structure of a borane by giving it a *styx* number where:

s = number of B–H–B bridges in the molecule

t = the number of 3-center BBB bonds in the molecule



y = the number of two-center B–B bonds in the molecule

x = the number of BH<sub>2</sub> groups in the molecule

The *styx* number for B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is 2002. Propose a structure for tetraborane, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, with a *styx* number of 4012.

Name:

Code:

**iii.** A boron-based compound is composed of boron, carbon, chlorine, and oxygen ( $B_4CCl_6O$ ). Spectral measurements indicate the molecule has two types of B atoms, with tetrahedral and trigonal planar geometry, in a 1:3 ratio, respectively. These spectra are also consistent with a CO triple bond. Given that the molecular formula of the compound is  $B_4CCl_6O$ , suggest a structure for the molecule.

Structure:

Name:

Code:

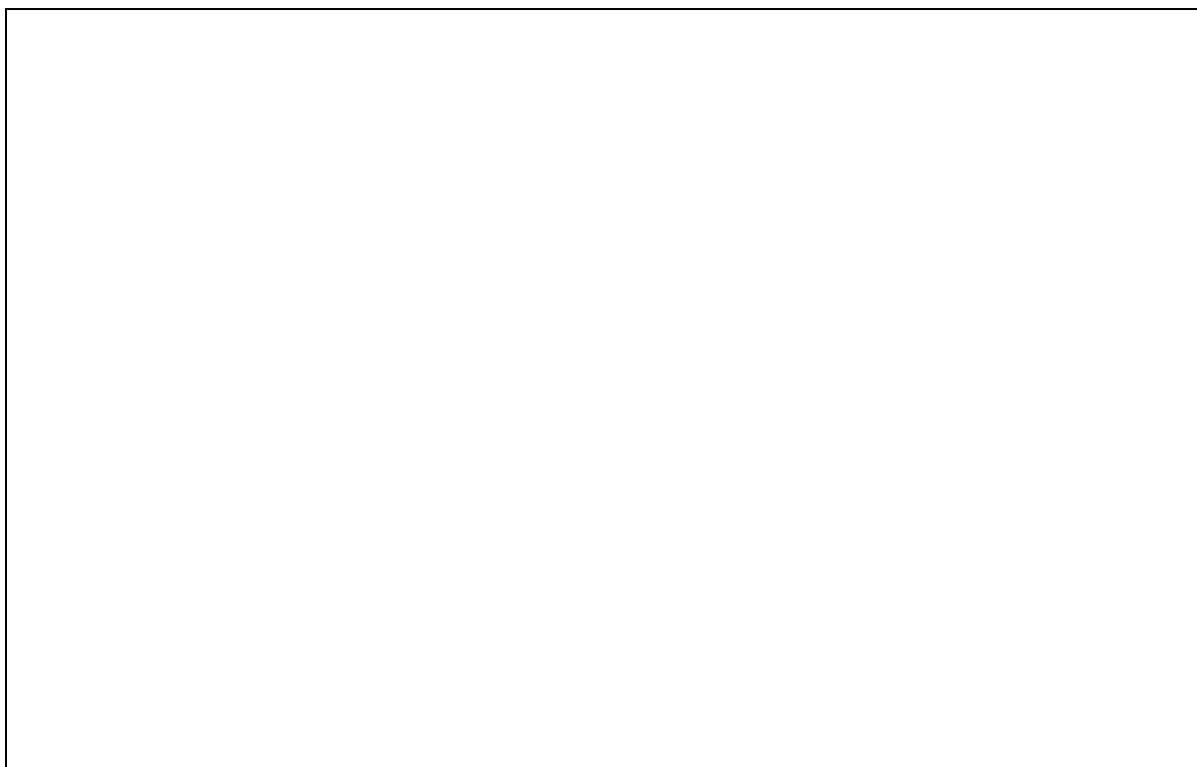
**b. Thermochemistry of Boron Compounds**

Estimate the B-B single bond dissociation enthalpy in  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  using the following information:

<b>Bond</b>	<b>Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)</b>
B-Cl	443
Cl-Cl	242

<b>Compound</b>	<b><math>\Delta_f H^\circ</math> (kJ/mol)</b>
$\text{BCl}_3(\text{g})$	-403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	-489



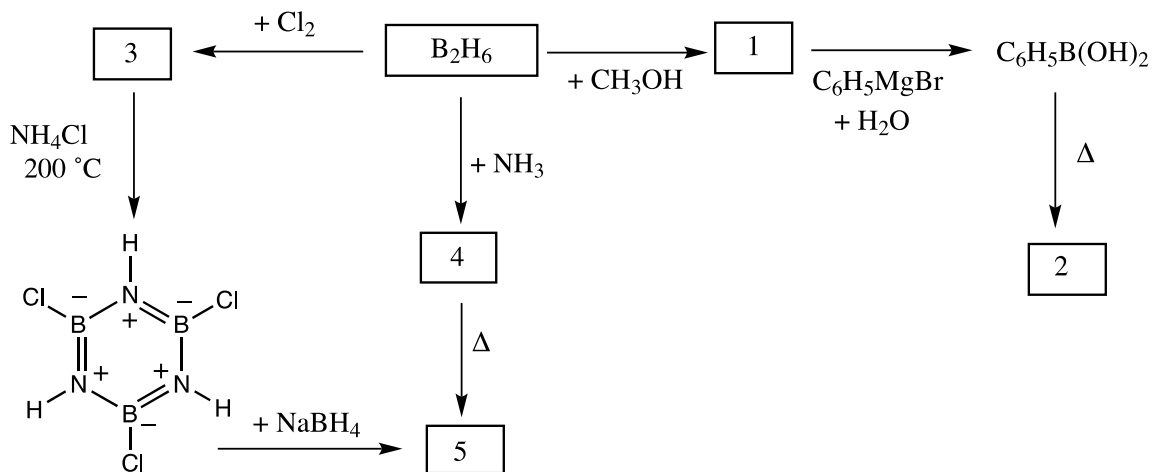


Name:

Code:

**c. Chemistry of Diborane**

Give the structure for each numbered compound in the scheme below. Each numbered compound is a boron-containing compound.

**NOTES:**

- The boiling point of compound 5 is  $55^\circ C$ .
- Excess reagents used in all reactions.
- The freezing point depression for 0.312 g of compound 2 in 25.0 g of benzene is  $0.205^\circ C$ . The freezing point depression constant for benzene is  $5.12^\circ C/molal$

Name:

Code:

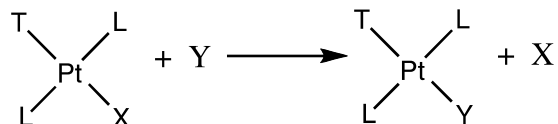
<b>Number</b>	<b>Molecular Structure of Compound</b>
1	
2	
3	
4	
5	

**PROBLEM 2****7.8% of the total**

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

**Platinum(II) Compounds, Isomers, and the *Trans* Effect.**

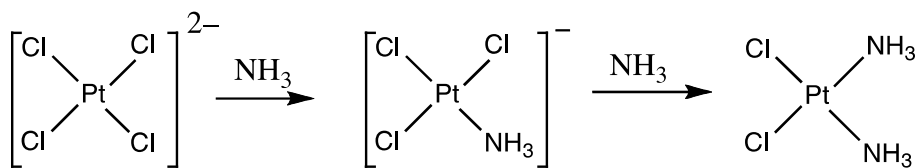
Platinum and other Group 10 metals form square planar complexes and the mechanisms of their reactions have been studied extensively. For example, it is known that substitution reactions of these complexes proceed with retention of stereochemistry.



It is also known that the rate of substitution of ligand X by Y depends on the nature of the ligand *trans* to X, that is, on ligand T. This is known as the *trans effect*. When T is one of the molecules or ions in the following list, the rate of substitution at the trans position decreases from left to right.



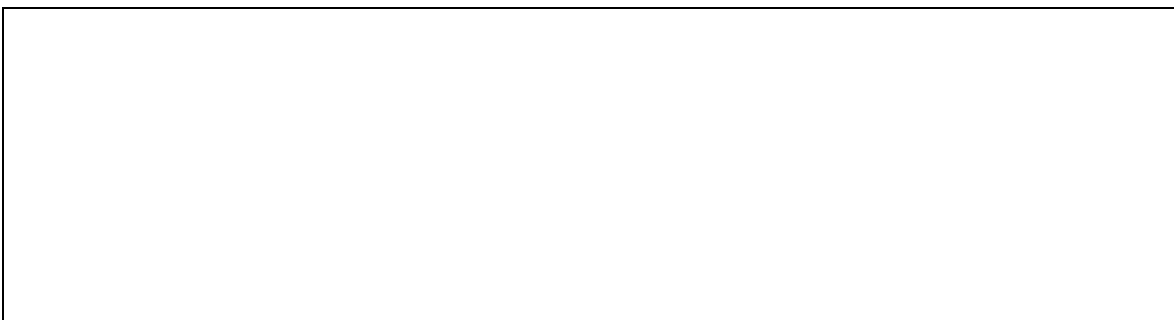
The preparations of *cis*- and *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> depend on the *trans* effect. The preparation of the *cis* isomer, a cancer chemotherapy agent commonly called cisplatin, involves the reaction of K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> with ammonia.



Name:

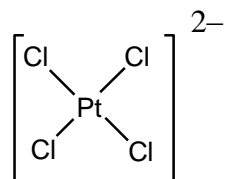
Code:

i. Draw all possible stereoisomers for square planar platinum(II) compounds with the formula  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (where py = pyridine,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

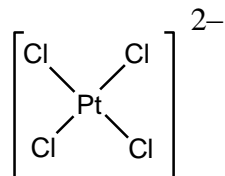


ii. Write reaction schemes including intermediate(s), if any, to show the preparation in aqueous solution for each of the stereoisomers of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  using, as reagents,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{NO}_2^-$ . The reactions are controlled kinetically by the *trans* effect.

*cis*-isomer:

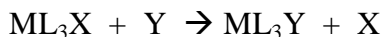


*trans*-isomer:



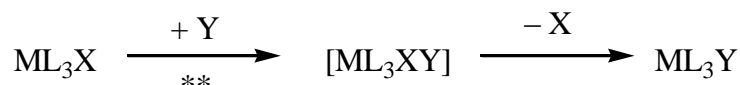
**b. Kinetic Studies of Substitution Reactions of Square Planar Complexes**

Substitutions of the ligand X by Y in square planar complexes

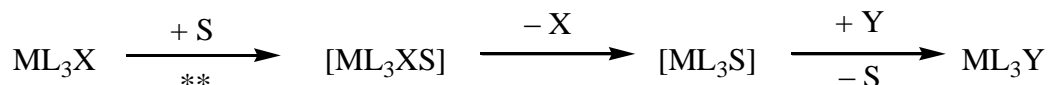


can occur in either or both of two ways:

- *Direct substitution:* The incoming ligand Y attaches to the central metal, forming a five-coordinate complex, which then rapidly eliminates a ligand, X, to give the product,  $\text{ML}_3\text{Y}$ .

\*\* = rate determining step, Rate constant =  $k_Y$ 

- *Solvent-assisted substitution:* A solvent molecule S attaches to the central metal to give  $\text{ML}_3\text{XS}$ , which eliminates the X to give  $\text{ML}_3\text{S}$ . Y rapidly displaces S to give  $\text{ML}_3\text{Y}$ .

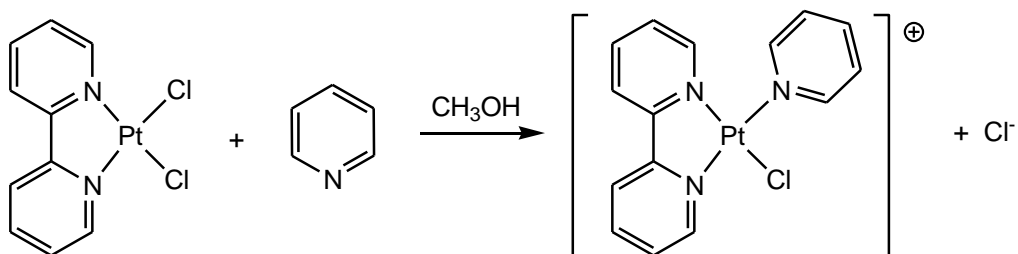
\*\* = rate determining step, Rate constant =  $k_S$ 

The overall rate law for such substitutions is

$$\text{Rate} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

When  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ , then  $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ .

The values of  $k_S$  and  $k_Y$  depend on the reactants and solvent involved. One example is the displacement of the  $\text{Cl}^-$  ligand in a square planar platinum(II) complex,  $\text{ML}_2\text{X}_2$ , by pyridine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). (The  $\text{ML}_3\text{X}$  scheme above applies to  $\text{ML}_2\text{X}_2$ .)



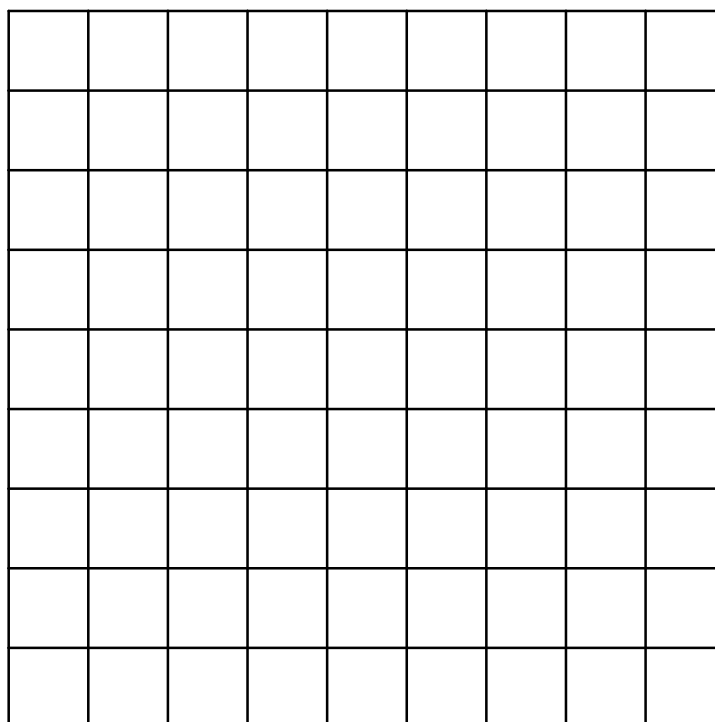
Data for reaction at 25 °C in methanol where  $[\text{pyridine}] \gg$  the concentration of the platinum complex are given in the table below.

Name:

Code:

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

- i. Calculate the values of  $k_s$  and  $k_Y$ . Give the proper unit for each constant.  
A grid is given if you wish to use it.



Name:

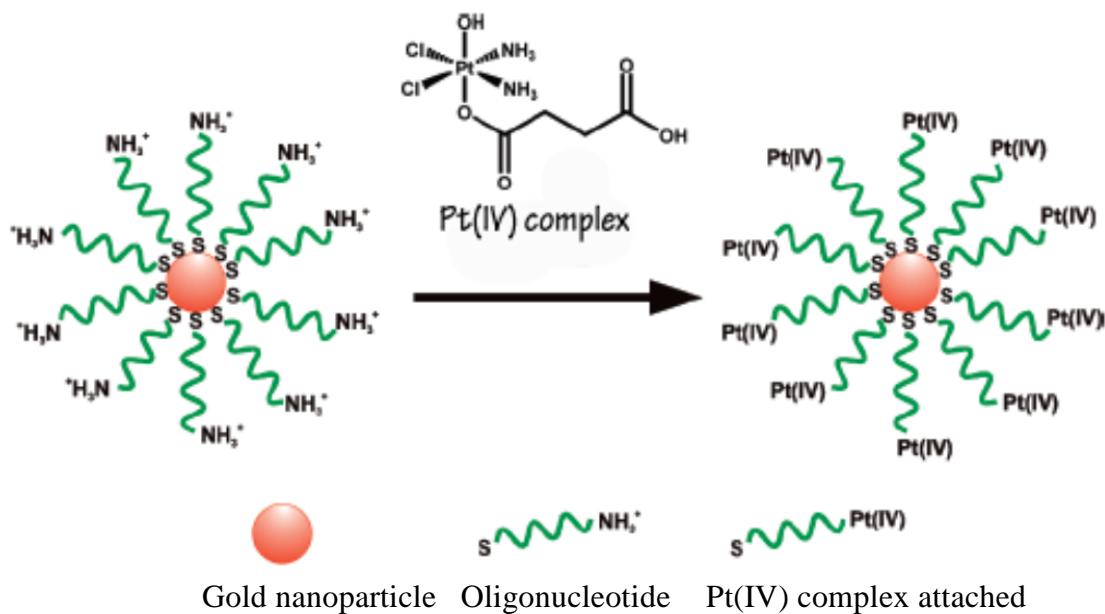
Code:

ii. When [pyridine] = 0.10 mol/L, which of the following is true? (Tick the box next to the correct answer.)

<input type="checkbox"/>	Most pyridine product is formed by the solvent-assisted ( $k_s$ ) substitution pathway.
<input type="checkbox"/>	Most pyridine product is formed by the direct substitution ( $k_Y$ ) pathway
<input type="checkbox"/>	Comparable amounts of product are formed by the two pathways.
<input type="checkbox"/>	No conclusions may be drawn regarding the relative amounts of product produced by the two pathways.

### c. A chemotherapy agent

In an effort to better target cisplatin to cancer cells, Professor Lippard's group at MIT attached a platinum(IV) complex to oligonucleotides bound to gold nanoparticles.



The experiments use gold nanoparticles with a diameter of 13 nm. Attached to each nanoparticle are 90 oligonucleotide groups, with 98% of them being bound to a Pt(IV) complex. Suppose that the reaction vessel used for treating cells with the Pt(IV) nanoparticle reagent has a volume of 1.0 mL and that the solution is  $1.0 \times 10^{-6}$  M in Pt. **Calculate the mass of gold and of platinum used in this experiment.** (The density of gold is  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Name:

Code:

**Mass of platinum**

**Mass of gold**

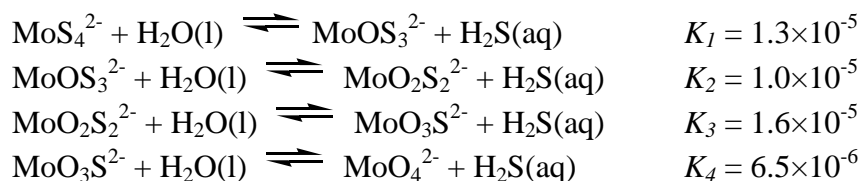


**PROBLEM 3****7.5 % of the Total**

a	b	c-i	c-ii	Problem 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Thiomolybdate ions are derived from molybdate ions,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , by replacing oxygen atoms with sulfur atoms. In nature, thiomolybdate ions are found in such places as the deep waters of the Black Sea, where biological sulfate reduction generates  $\text{H}_2\text{S}$ . The molybdate to thiomolybdate transformation leads to rapid loss of dissolved Mo from seawater to underlying sediments, depleting the ocean in Mo, a trace element essential for life.

The following equilibria control the relative concentrations of molybdate and thiomolybdate ions in dilute aqueous solution.



a. If at equilibrium a solution contains  $1 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ , what would be the concentration of  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

Name:

Code:

Solutions containing  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  and  $\text{MoS}_4^{2-}$  display absorption peaks in the visible wavelength range at 395 and 468 nm. The other ions, as well as  $\text{H}_2\text{S}$ , absorb negligibly in the visible wavelength range. The molar absorptivities ( $\epsilon$ ) at these two wavelengths are given in the following table:

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

**b.** A solution *not* at equilibrium contains a mixture of  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  and  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  and no other Mo-containing species. The total concentration of all species containing Mo is  $6.0 \times 10^{-6}$  M. In a 10.0 cm absorption cell, the absorbance of the solution at 468 nm is 0.365 and at 395 nm is 0.213. Calculate the concentrations of all three Mo-containing anions in this mixture.

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

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

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

Name:

Code:

c. A solution initially containing  $2.0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  hydrolyzes in a closed system. The  $\text{H}_2\text{S}$  product accumulates until equilibrium is reached. Calculate the final equilibrium concentrations of  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ , and all five Mo-containing anions (that is,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  and  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignore the possibility that  $\text{H}_2\text{S}$  might ionize to  $\text{HS}^-$  under certain pH conditions. (*One-third credit is given for writing the six independent equations that constrain the problem, and two-thirds credit is given for the correct concentrations.*)

i. Write the six independent equations that determine the system.

Name:

Code:

ii. Calculate the six concentrations making reasonable approximations, giving your answers to two significant figures.

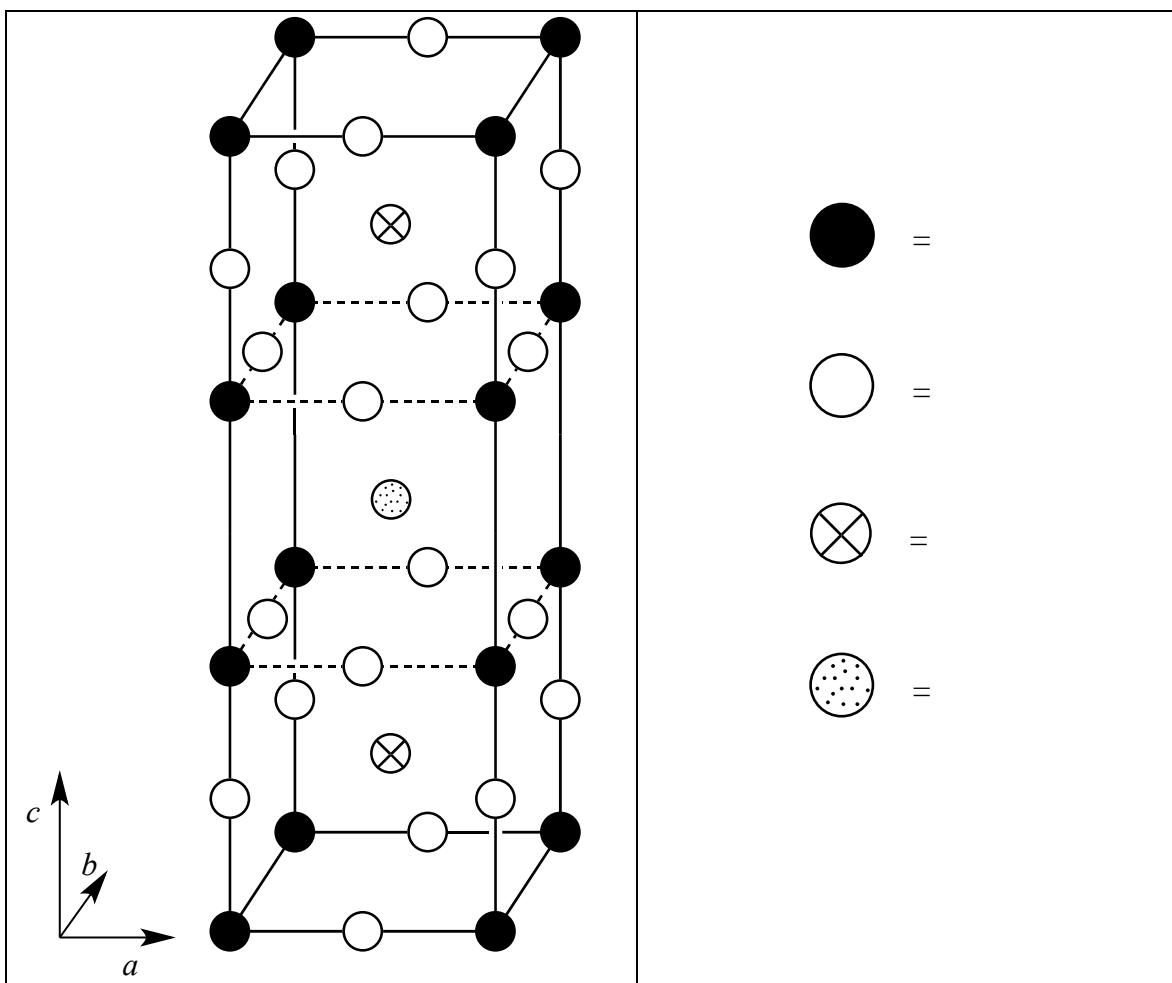
$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

**PROBLEM 4****7.8% of the Total**

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problem 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

In the 1980's a class of ceramic materials was discovered that exhibits superconductivity at the unusually high temperature of 90 K. One such material contains yttrium, barium, copper and oxygen and is called "YBCO". It has a nominal composition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , but its actual composition is variable according to the formula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

a. One unit cell of the idealized crystal structure of YBCO is shown below. Identify which circles correspond to which elements in the structure.



Name:

Code:

The true structure is actually orthorhombic ( $a \neq b \neq c$ ), but it is approximately tetragonal, with  $a \approx b \approx (c/3)$ .

**b.** A sample of YBCO with  $\delta = 0.25$  was subjected to X-ray diffraction using Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 154.2$  pm). The lowest-angle diffraction peak was observed at  $2\theta = 7.450^\circ$ . Assuming that  $a = b = (c/3)$ , calculate the values of  $a$  and  $c$ .

$a =$

$c =$

**c.** Estimate the density of this sample of YBCO (with  $\delta = 0.25$ ) in  $\text{g cm}^{-3}$ . If you do not have the values for  $a$  and  $c$  from part (b), then use  $a = 500$ . pm,  $c = 1500$ . pm.

Density =

Name:

Code:

**d.** When YBCO is dissolved in 1.0 M aqueous HCl, bubbles of gas are observed (identified as O<sub>2</sub> by gas chromatography). After boiling for 10 min to expel the dissolved gases, the solution reacts with excess KI solution, turning yellow-brown. This solution can be titrated with thiosulfate solution to a starch endpoint. If YBCO is added directly to a solution that 1.0 M in both KI and HCl under Ar, the solution turns yellow-brown but no gas evolution is observed.

**i.** Write a balanced net ionic equation for the reaction when solid YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> dissolves in aqueous HCl with evolution of O<sub>2</sub>.

**ii.** Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from (i) reacts with excess KI in acidic solution after the dissolved oxygen is expelled.

Name:

Code:

**iii.** Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from **(ii)** is titrated with thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

**iv.** Write a balanced net ionic equation for the reaction when solid  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dissolves in aqueous HCl containing excess KI in an Ar atmosphere.



Name:

Code:

e. Two identical samples of YBCO with an unknown value of  $\delta$  were prepared. The first sample was dissolved in 5 mL of 1.0 M aqueous HCl, evolving  $O_2$ . After boiling to expel gases, cooling, and addition of 10 mL of 0.7 M KI solution under Ar, titration with thiosulfate to the starch endpoint required  $1.542 \times 10^{-4}$  mol thiosulfate. The second sample of YBCO was added directly to 7 mL of a solution that was 1.0 M in KI and 0.7 M in HCl under Ar; titration of this solution required  $1.696 \times 10^{-4}$  mol thiosulfate to reach the endpoint.

i. Calculate the number of moles of Cu in each of these samples of YBCO.

ii. Calculate the value of  $\delta$  for these samples of YBCO.

$\delta =$

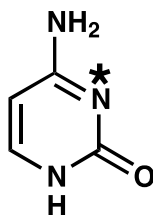
**PROBLEM 5****7.0 % of the Total**

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problem 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

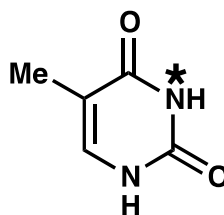
Deoxyribonucleic Acid (DNA) is one of the fundamental molecules of life. This question will consider ways that DNA's molecular structure may be modified, both naturally and in ways devised by humankind.

a. Consider the pyrimidine bases, cytosine (C) and thymine (T). The N-3 atom (indicated by \*) of one of these bases is a common nucleophilic site in single strand DNA alkylation, while the other is not.

i. **Select** (circle) which base, C or T, has the more nucleophilic N-3 atom.



C



T

(i)

C

T

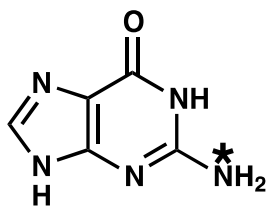
ii. **Draw** two complementary resonance structures of the molecule you select to justify your answer.

(ii)

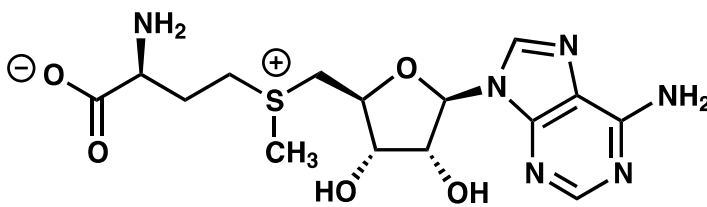
Name:

Code:

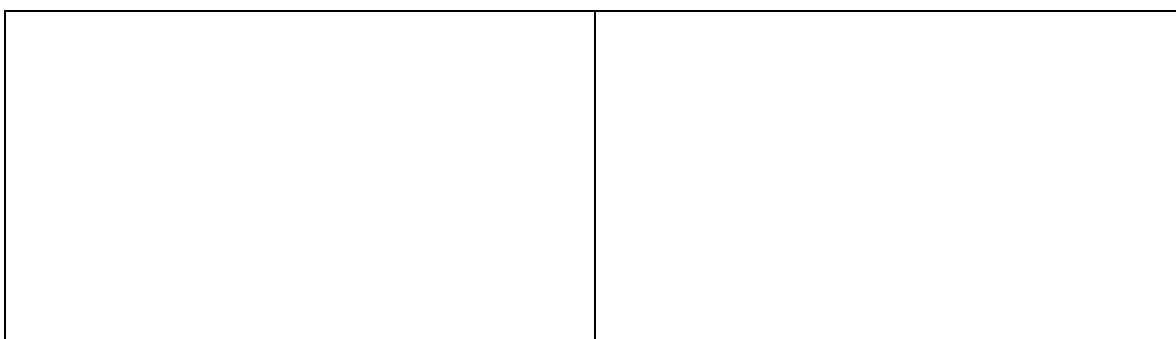
b. One common modification of DNA in nature is methylation of the indicated (\*) position of guanine (G) by S-adenosyl methionine (SAM). **Draw** the structures of both of the products of the reaction between adenine and SAM.



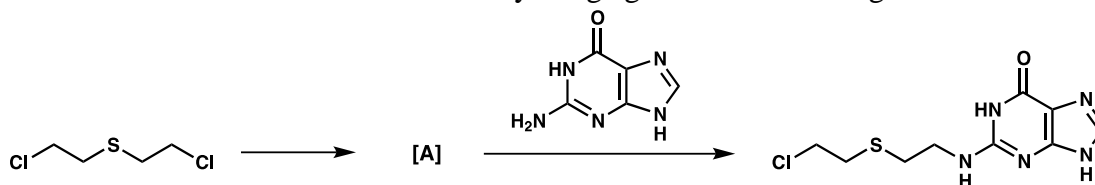
G



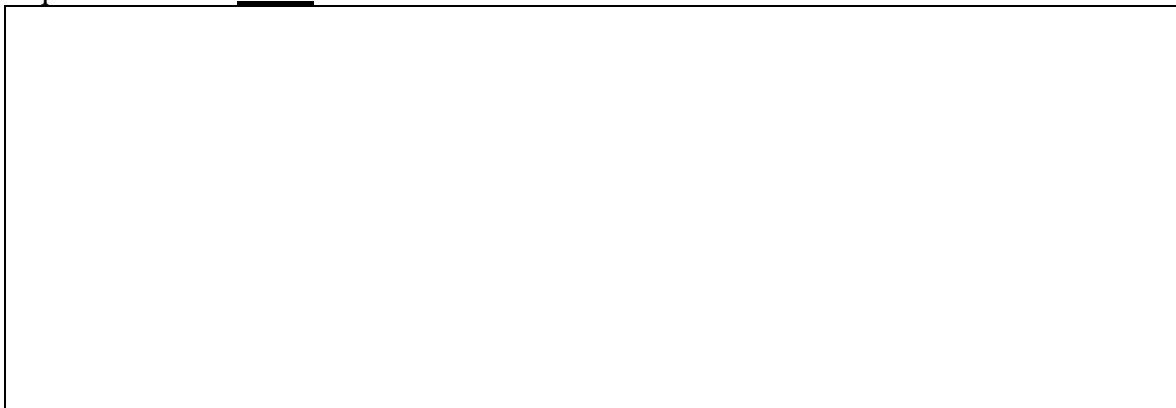
SAM



c. One of the earliest man-made DNA alkylating agents was mustard gas.



Mustard gas acts by first undergoing an intramolecular reaction to form intermediate A which directly alkylates DNA, to give a nucleic acid product such as that shown in the equation above. **Draw** a structure for reactive intermediate A.

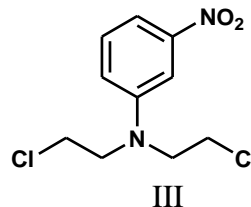
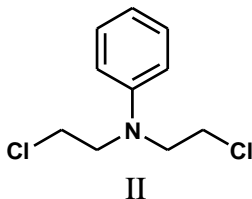
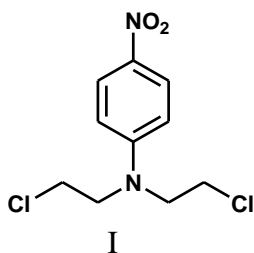


Name:

Code:

d. The nitrogen mustards react via an analogous pathway to the sulfur mustard of part c. The reactivity of the compound may be modified depending on the third substituent on the nitrogen atom. The reactivity of nitrogen mustards increases with increasing nucleophilicity of the central nitrogen atom. **Select** the most and least reactive from each of following groups of nitrogen mustards.

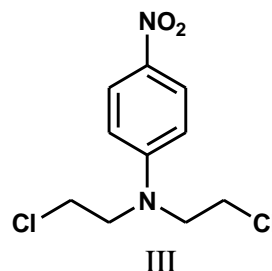
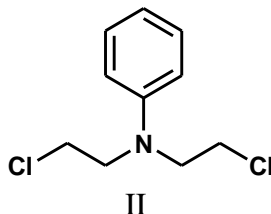
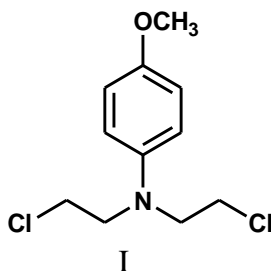
i.



**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

ii.



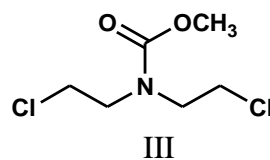
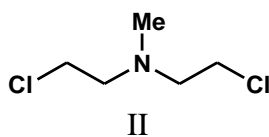
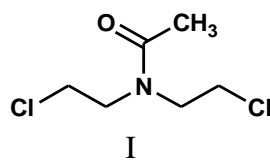
**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

Name:

Code:

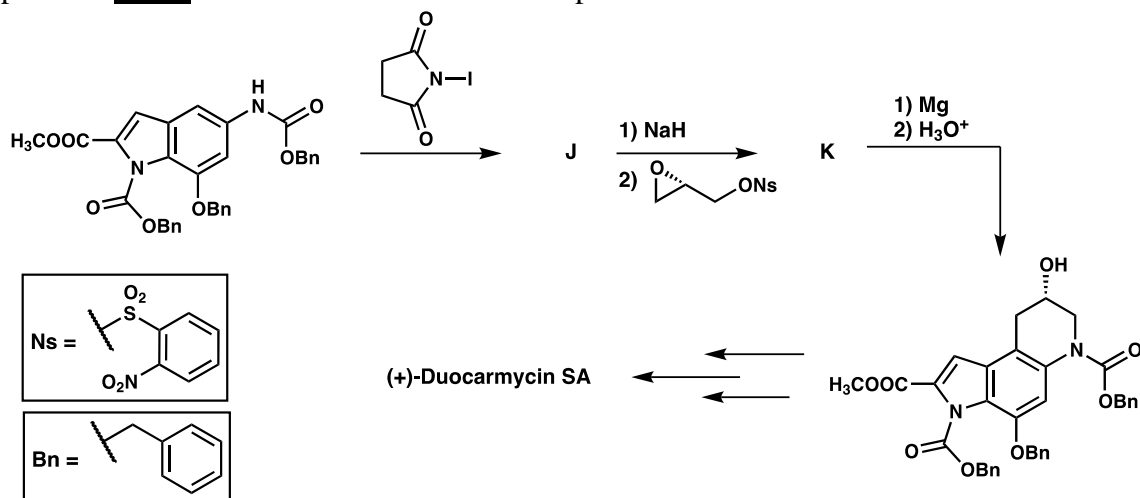
iii.



**MOST REACTIVE:**

**LEAST REACTIVE:**

e. Some classes of natural products act as DNA alkylators, and in this way, they have the potential to serve as cancer therapies due to their antitumor activity. One such class is the duocarmycins. Shown below are steps from an asymmetric total synthesis of the natural product. **Draw** the structures of isolable compounds **J** and **K**.



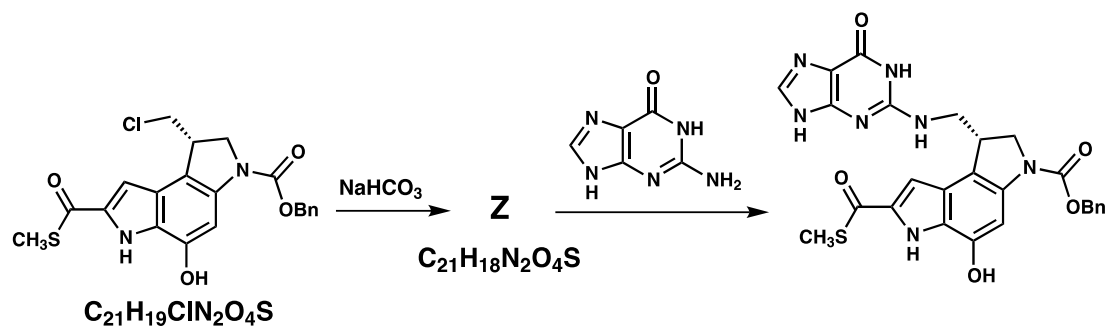
**J**

**K**

Name:

Code:

f. Related small molecules were synthesized to study the way in which the duocarmycins work. One such example is the thioester shown below. **Draw** the structure of reactive intermediate **Z**.



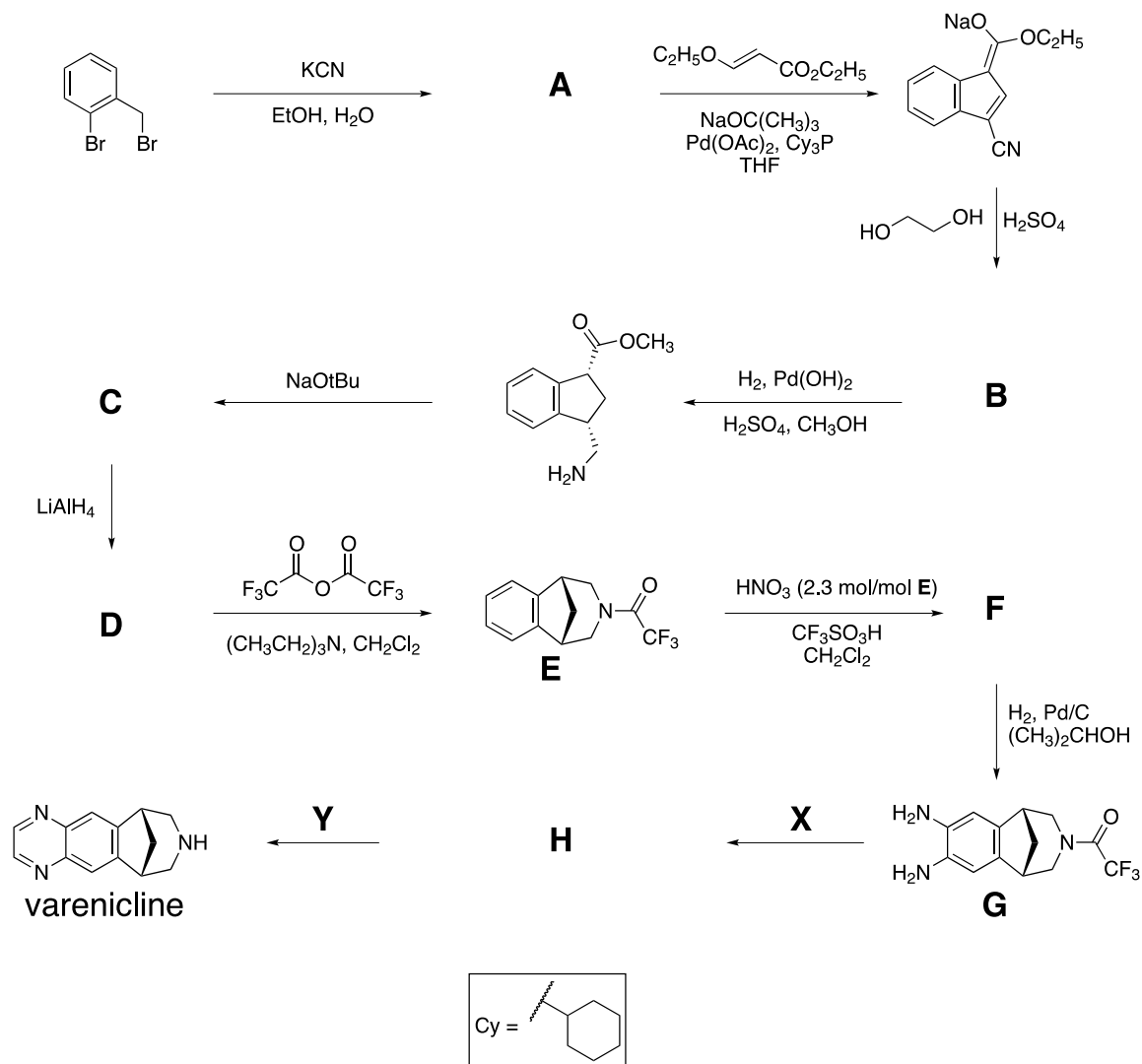
Name:

Code:

**PROBLEM 6****6.6 % of the Total**

a	b	c	d	Problem 6	
2	4	6	8	20	<b>6.6%</b>

Varenicline has been developed as an oral treatment for smoking addiction and can be synthesized by the route shown below. All compounds indicated by a letter (**A – H**) are uncharged, isolable species.



Name:

Code:

**a.** Suggest a structure for compound **A**.

**A**

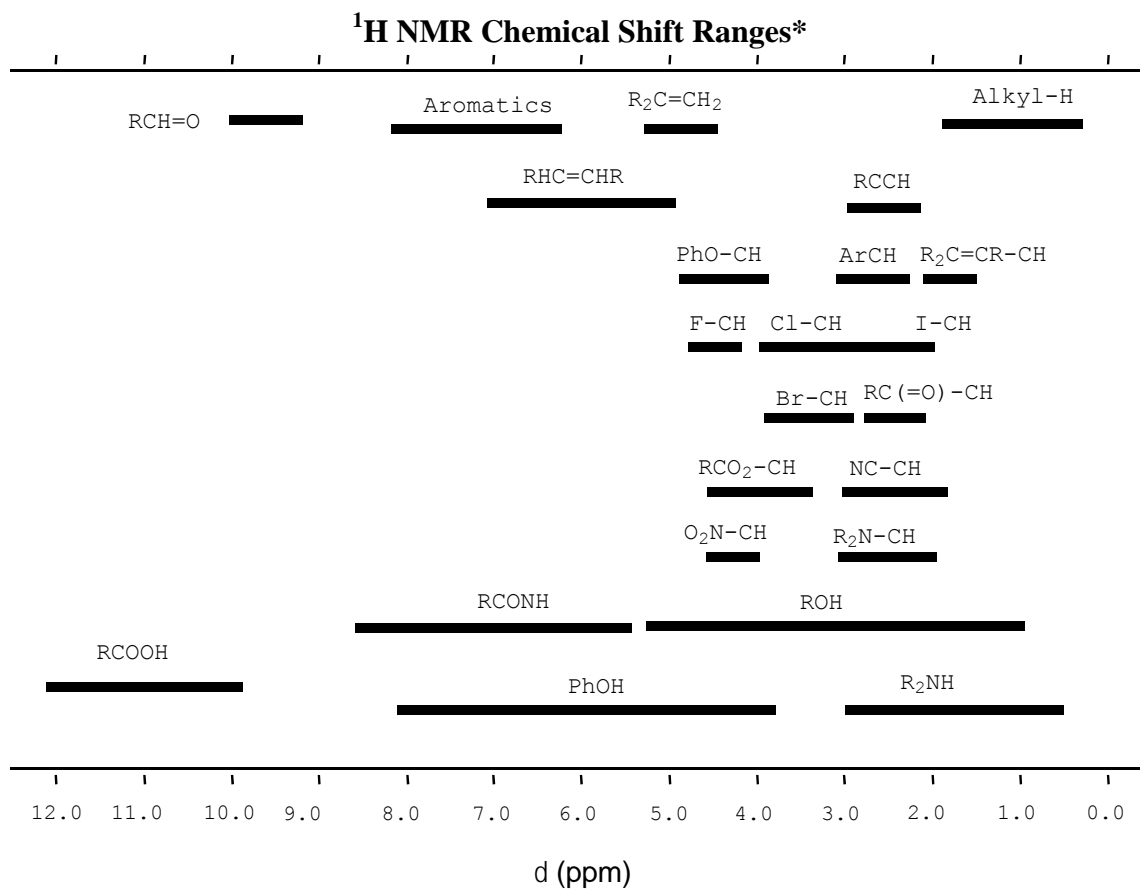
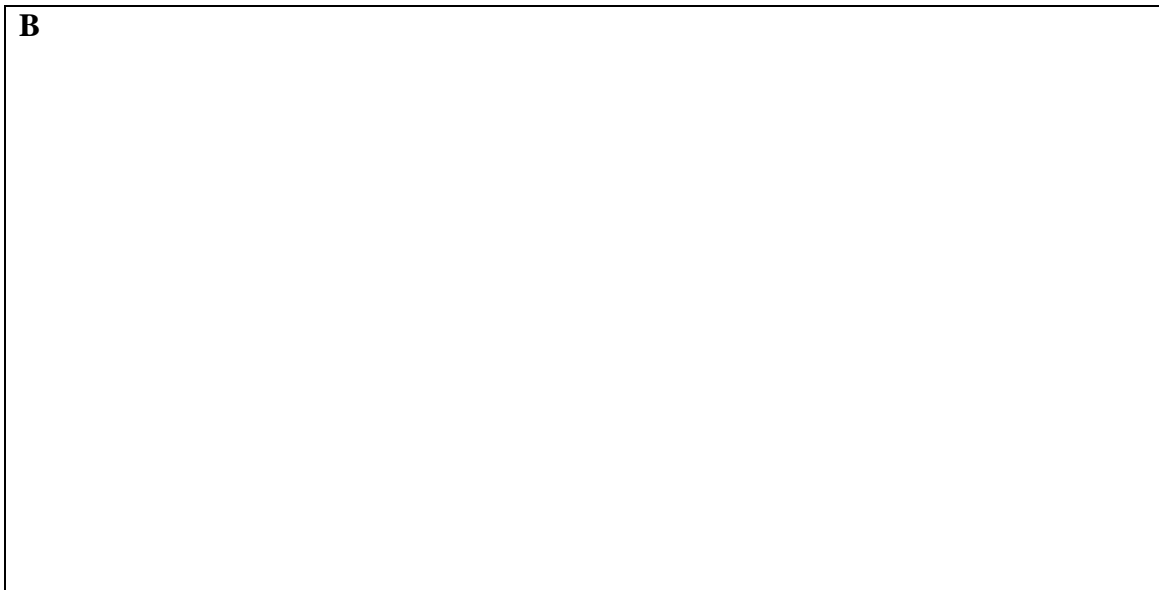




Name:

Code:

b. Suggest a structure for compound **B** consistent with the following  $^1\text{H-NMR}$  data:  
 $\delta$  7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (doublet, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz)



Name:

Code:

c. Suggest a structure for compounds **C**, **D**, and **F**.

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

d. Suggest reagents **X** and **Y** to convert compound **G** into *varenicline*, and provide the isolable intermediate **H** along this route.

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

Name:

Code:

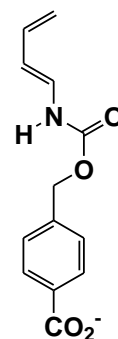
**PROBLEM 7****7.5 % of the Total**

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

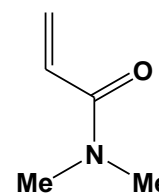
An artificial enzyme was designed to bind the two substrate molecules shown below (diene and dienophile) and catalyze a Diels-Alder reaction between them.

a. There are eight potential products from a Diels-Alder reaction involving these two molecules in the reaction without any enzyme.

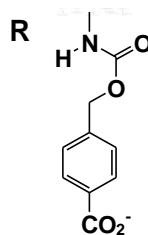
i. Draw the structures of **any** two of the potential products that are **regioisomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges ( — ) and dashes ( ..... ) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** shown below to represent the substituents in the molecules that are not directly involved in the reaction.



diene

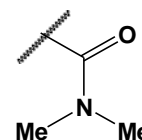


dienophile



R

R'



--	--

Name:

Code:

**ii.** Draw the structures of **any** two of the potential products that are **enantiomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges (  $\blacksquare$  ) and dashes (  $\blacksquare$  ) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** as in part (i).

--	--

**iii.** Draw the structures of **any** two of the potential products that are **diastereomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges (  $\blacksquare$  ) and dashes (  $\blacksquare$  ) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** as in part (i).

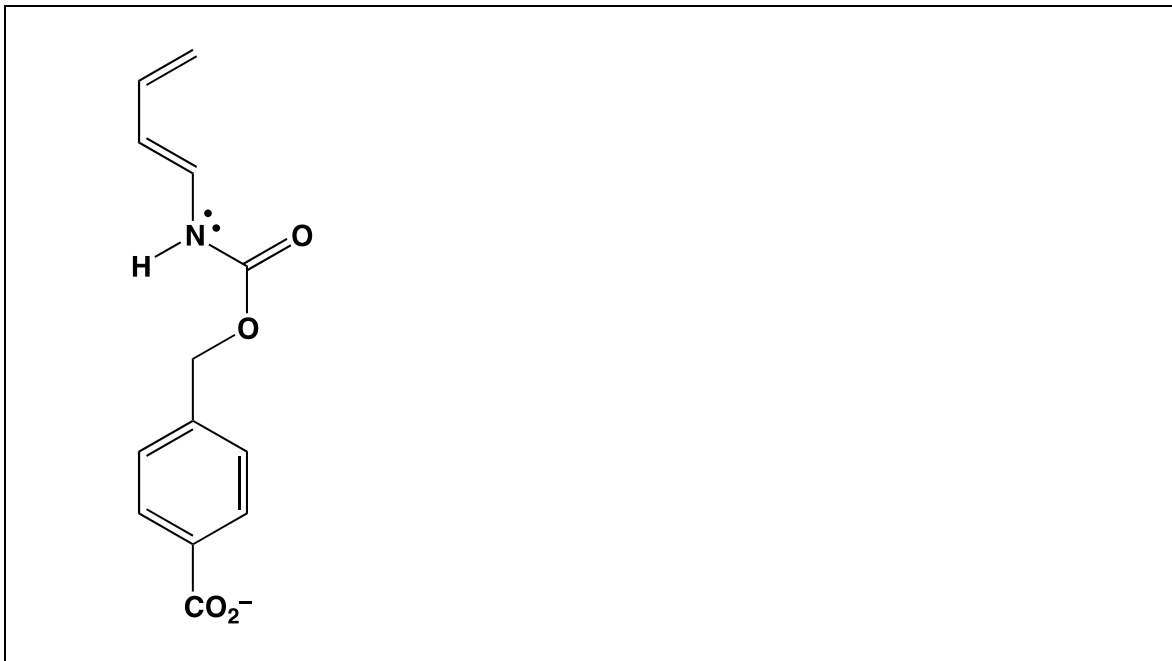
--	--

Name:

Code:

**b.** The rate and regioselectivity of a Diels-Alder reaction depend on the degree of electronic complementarity between the two reactants. The structures of the diene and the dienophile from part **a** are given below.

**i.** Circle the carbon atom in the diene that has increased electron density and therefore can act as an electron donor during the reaction. Draw one resonance structure of the diene in the box to support your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structure that you draw.



**ii.** Circle the carbon atom in the dienophile that has decreased electron density and therefore can act as an electron acceptor during the reaction. Draw one resonance structure of the dienophile in the box to support your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structure that you draw.



Name:

Code:

**iii.** Based on your assignments in parts (i) and (ii), predict the regiochemistry of the uncatalyzed Diels-Alder reaction of the diene and dienophile by drawing the major product. You need not show the stereochemistry of the product in your drawing.

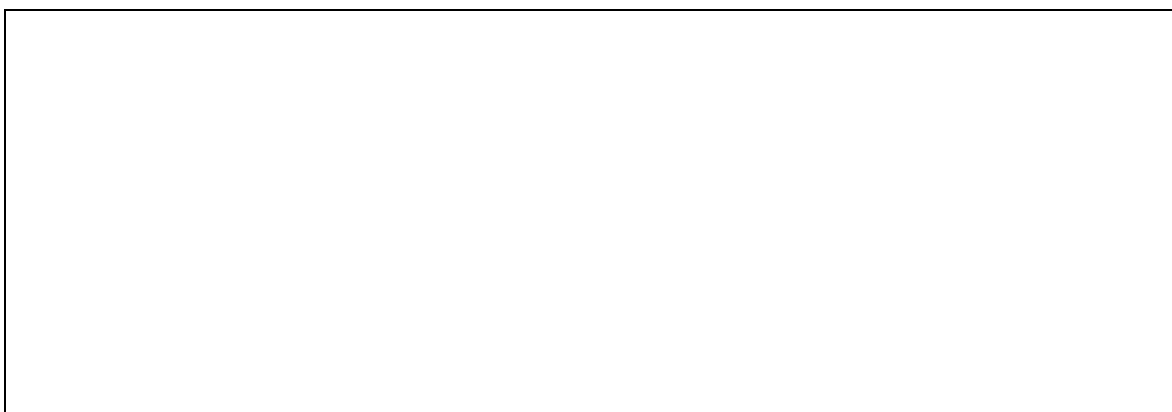
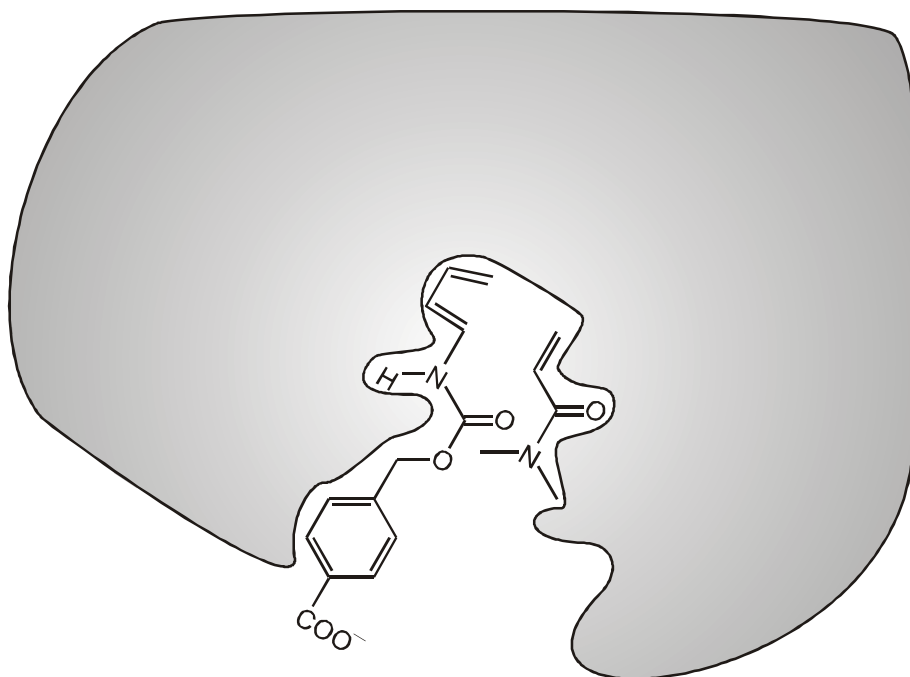


Name:

Code:

c. The figure below shows the Diels-Alder reactants as they are bound before they enter the transition state for product formation in the active site of the artificial enzyme. The gray area represents a cross-section through the enzyme. The dienophile is **below** the cross-section plane whereas the diene is **above** the cross-section plane, when the two molecules are bound in the active site that is shown.

Draw the structure of the product of the enzyme-catalyzed reaction in the box given below. Show the stereochemistry of the product in your drawing and use **R** and **R'** as you did for question a.



Name:

Code:

**-d.** Consider the following statements about enzymes (artificial or natural). For each statement, indicate whether that statement is True or False (draw a circle around “True” or “False”).

**i.** Enzymes bind more tightly to the transition state than to the reactants or products of the reaction.

**True False**

**ii.** Enzymes alter the equilibrium constant of the reaction to favor the product.

**True False**

**iii.** Enzymatic catalysis always increases the entropy of activation of the reaction compared to the uncatalyzed reaction.

**True False**



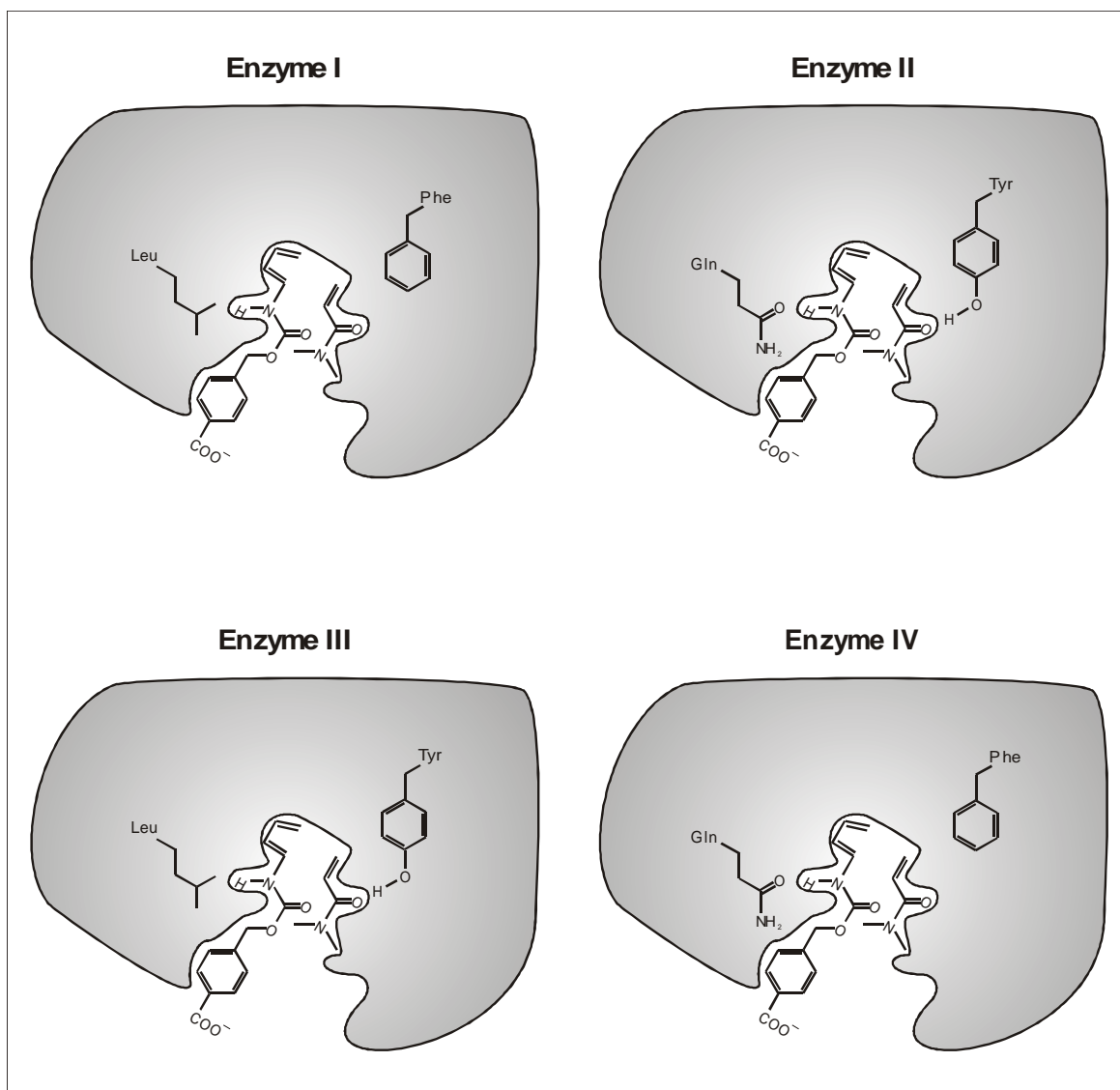
Name:

Code:

e. Modified versions of the artificial enzymes with different catalytic activities were prepared (enzymes I, II, III, and IV, shown in the figure below). Two amino acid residues that differ among the different enzymes are shown. Assume that the enzyme functional groups shown are located in close proximity to the matching fragments of the reagents when they form the transition state in the enzyme active site.

Of these four enzymes which one would cause the greatest increase in the rate of the Diels-Alder reaction compared to the uncatalyzed reaction?

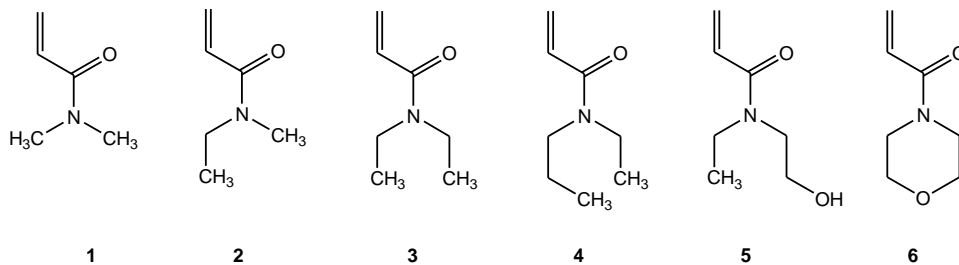
Enzyme #



Name:

Code:

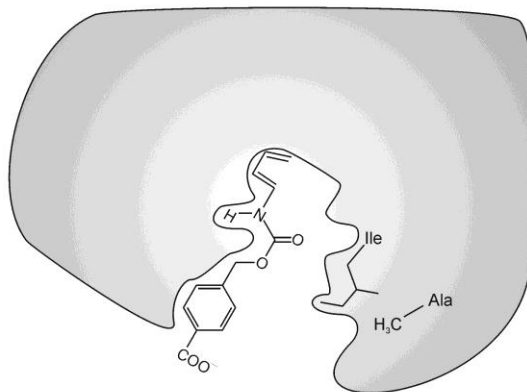
f. The substrate specificity of the artificial enzymes **V** and **VI** (see below) was tested by using the dienophile reactants **1 - 6**, shown below.



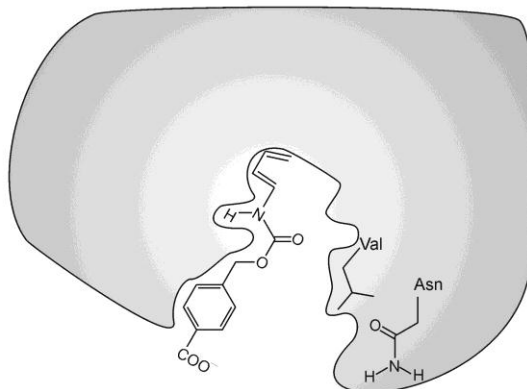
Dienophile #**1** reacted most rapidly in the reaction catalyzed by artificial **enzyme V** (see below). However, artificial **enzyme VI** catalyzed the reaction most rapidly with a different dienophile. Of the six dienophiles shown above, which one would react most rapidly in the Diels-Alder reaction catalyzed by **enzyme VI**?

Dienophile #

**Enzyme V**



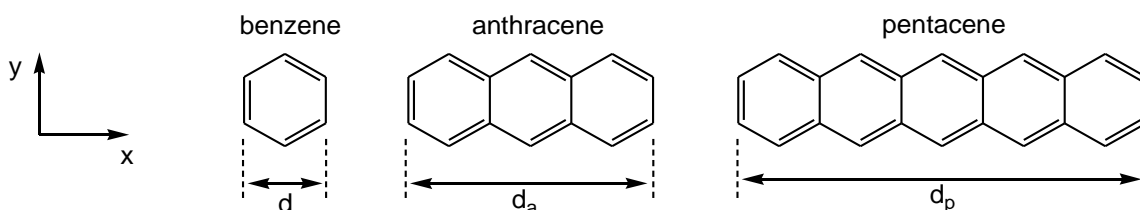
**Enzyme VI**



**PROBLEM 8****8.3% of the Total**

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

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are atmospheric pollutants, components of organic light emitting diodes and components of the interstellar medium. This problem deals with so-called linear PAHs, i.e., those being just one benzene ring wide whereas the length is varied. Specific examples are benzene, anthracene and pentacene whose structures are shown below. Their physical and chemical properties depend on the extent to which the  $\pi$  electron cloud is delocalized over the molecule.



**a.** The distance across the benzene ring is  $d = 240$  pm. Use this information to estimate the distances along the horizontal ( $x$ ) axis for anthracene and pentacene,  $d_a$  and  $d_p$ , respectively.

For anthracene,  $d_a =$

For pentacene,  $d_p =$

**b.** Assume for simplicity that the  $\pi$  electrons of benzene can be modeled as being confined to a square. Within this model, the conjugated  $\pi$  electrons of PAHs may be considered as free particles in a two dimensional rectangular box in the  $x$ - $y$  plane.

For electrons in a two-dimensional box along the  $x$ - and  $y$ -axes, the quantized energy states of the electrons are given by

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

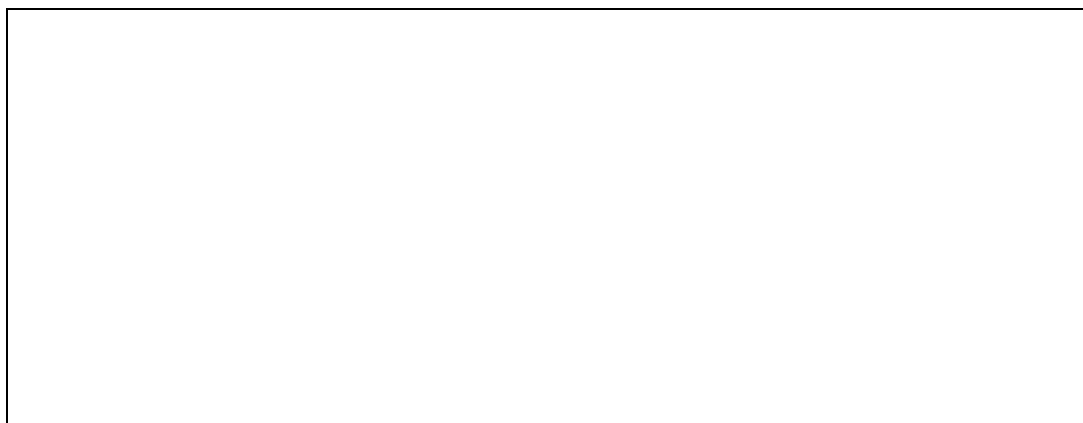
Name:

Code:

In this equation,  $n_x$  and  $n_y$  are the quantum numbers for the energy state and are integers between 1 and  $\infty$ ,  $h$  is Planck's constant,  $m_e$  is the mass of the electron and  $L_x$  and  $L_y$  are the dimensions of the box.

For this problem, treat the  $\pi$  electrons of the PAHs as particles in a two dimensional box. In this case, the quantum numbers  $n_x$  and  $n_y$  are **independent**.

i. For this problem, assume that the benzene unit has  $x$  and  $y$  dimensions that are each of length  $d$ . Derive a general formula for the quantized energies of linear PAHs as a function of quantum numbers  $n_x$  and  $n_y$ , the length  $d$ , the number of fused rings  $w$ , and the fundamental constants  $h$  and  $m_e$ .



ii. The energy level diagram below for pentacene shows qualitatively the energies and quantum numbers  $n_x, n_y$ , for all levels occupied by  $\pi$ -electrons and the lowest unoccupied energy level, with the electrons of opposite spins represented as the arrows pointing up or down. The levels are labeled with quantum numbers  $(n_x; n_y)$ .

Pentacene:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

Name:

Code:

The energy level diagram for anthracene is shown below. Note that some energy levels may have the same energy. Draw the correct number of up and down arrows to represent the  $\pi$  electrons in this diagram. Also, the blanks in parentheses within this diagram are the quantum numbers  $n_x, n_y$ , which you need to determine. Fill these blanks with the pertinent values of  $n_x, n_y$  for each filled and the lowest unfilled energy level(s).

Anthracene:

— ( ; )

— ( ; )    — ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

**iii.** Use this model to create an energy level diagram for benzene and fill the pertinent energy levels with electrons. Include energy levels up to and including the lowest unoccupied energy level. Label each energy level in your diagrams with the corresponding  $n_x, n_y$ . Do not assume that the particle-in-a-square-box model used here gives the same energy levels as other models.

Name:

Code:

iv. Often the reactivity of PAHs correlates inversely with the energy gap  $\Delta E$  between the highest energy level occupied by  $\pi$ -electrons and the lowest unoccupied energy level. Calculate the energy gap  $\Delta E$  (in Joules) between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels for benzene, anthracene and pentacene. Use your result from parts ii) and iii) for anthracene or benzene, respectively, or use (2, 2) for the highest occupied energy level and (3, 2) for the lowest unoccupied energy level for these two molecules (these may not be the true values).

$\Delta E$  for benzene:

$\Delta E$  for anthracene:

$\Delta E$  for pentacene:

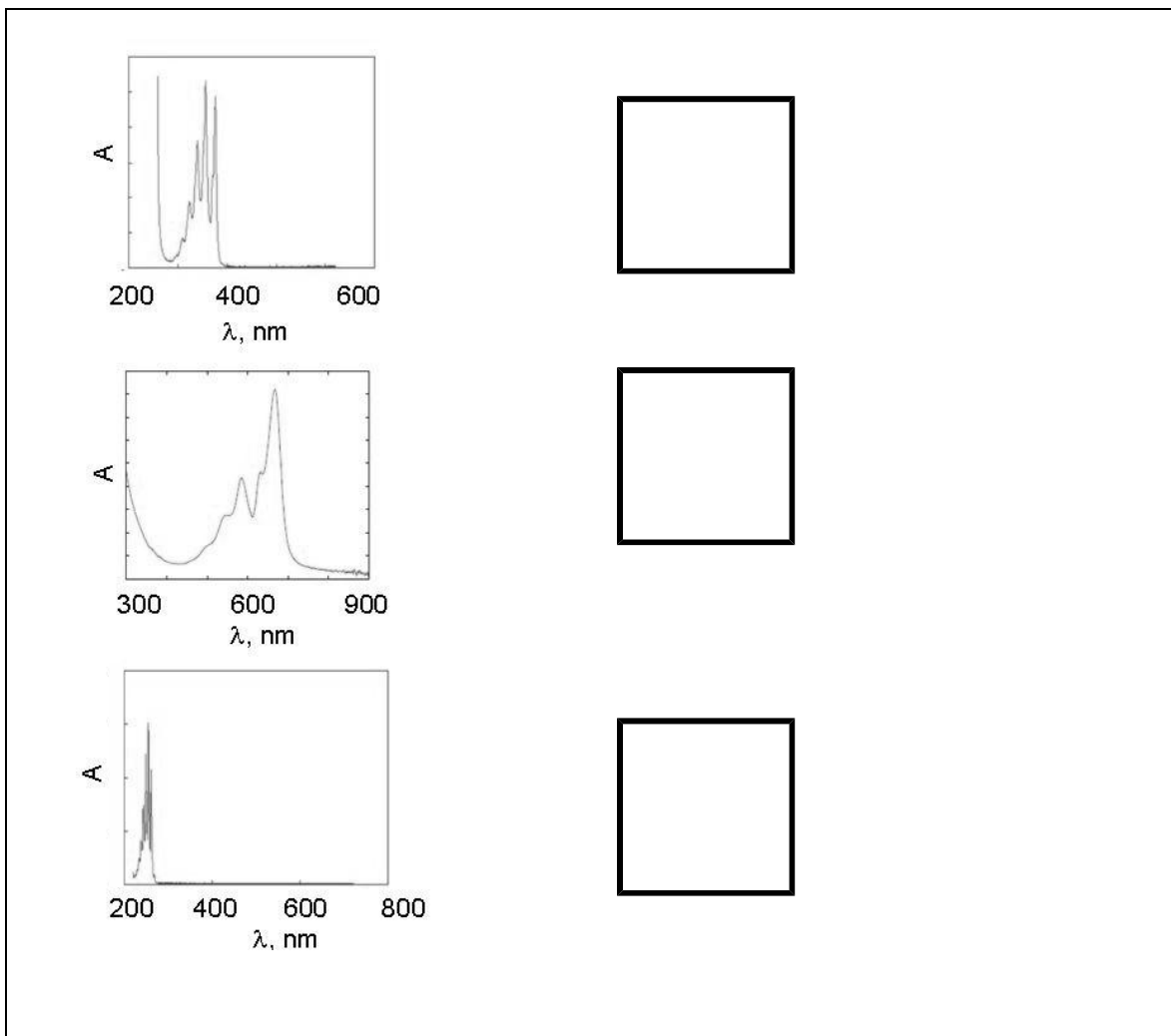
Name:

Code:

Rank benzene (**B**), anthracene (**A**), and pentacene (**P**) in order of increasing reactivity by placing the corresponding letters from left to right in the box below.

Least reactive -----> Most reactive
-------------------------------------

v. The electronic absorption spectra (molar absorptivity vs. wavelength) for benzene (**B**), anthracene (**A**), and pentacene (**P**) are shown below. Based on a qualitative understanding of the particle in the box model, indicate which molecule corresponds to which spectrum by writing the appropriate letter in the box to its right.

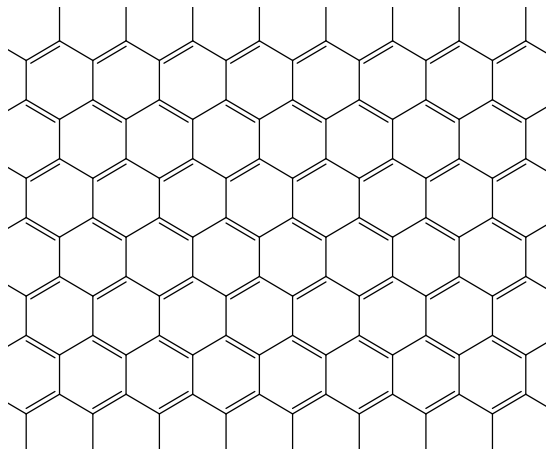


c. Graphene is a sheet of carbon atoms arranged in a two-dimensional honeycomb pattern. It can be considered as an extreme case of a polyaromatic hydrocarbon with essentially infinite length in the two dimensions. The Nobel Prize for Physics was awarded in 2010 to Andrei Geim and Konstantin Novoselov for groundbreaking experiments on graphene.

Name:

Code:

Consider a sheet of graphene with planar dimensions of  $L_x=25$  nm by  $L_y=25$  nm. A section of this sheet is shown below.



i. The area of one hexagonal 6-carbon unit is  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Calculate the number of  $\pi$  electrons in a (25 nm  $\times$  25 nm) sheet of graphene. For this problem you can ignore edge electrons (i.e., those outside the full hexagons in the picture).

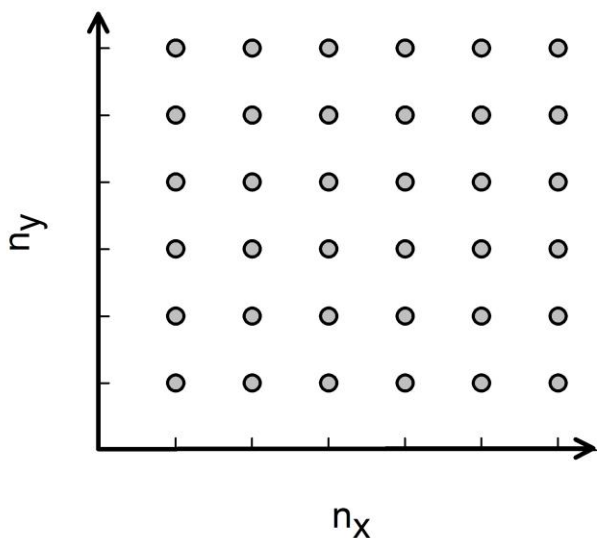


Name:

Code:

ii. We can think about the  $\pi$  electrons in graphene as being free electrons in a 2-dimensional box .

In systems containing large numbers of electrons, there is no single highest occupied energy level. Instead, there are many states of nearly the same energy above which the remaining are empty. These highest occupied states determine the so-called Fermi level. The Fermi level in graphene consists of multiple combinations of  $n_x$  and  $n_y$  quantum numbers. Determine the energy of the Fermi level for the  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  square of graphene relative to the lowest filled level. The lowest filled level has a non-zero energy; however, it is negligible, and can be assumed to be zero. To solve this problem it might be helpful to represent the  $(n_x, n_y)$  quantum states as points on a 2-D grid (as shown below) and consider how the energy levels are filled with pairs of electrons. For the number of electrons use your result from part i or use a value of 1000 (this may not be the true value).



Name:

Code:

**iii.** The conductivity of graphene-like materials correlates inversely with the energy gap between the lowest unoccupied and highest occupied energy levels. Use your analysis and understanding of  $\pi$  electrons in PAHs and graphene to predict whether the conductivity of a  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  square of graphene, at a given temperature, is less than, equal to or greater than the conductivity of a  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  square of graphene (which is the largest obtained to date). Circle the correct answer:

less	equal	greater
------	-------	---------



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

Nombre:

Código: ESP

# Instrucciones (Tarea 1)

- Este examen consta de 10 páginas para la Tarea 1 y las hojas de respuesta.
- Dispones de 15 minutos para leer el cuadernillo antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 15 minutos** para realizar la **Tarea 1**.
- Comienza únicamente cuando den la señal de **START**. Debes dejar de trabajar inmediatamente después que den la señal de **STOP**. Un retraso de 5 minutos implica que te anulen el examen práctico. Después de que te den la señal de **STOP**, **espera en tu lugar de trabajo**. Un supervisor revisará tu lugar de trabajo. Debes dejar en **tu lugar de trabajo**:
  - El problema/hojas de respuestas (este cuadernillo)
- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas de la IChO. Mientras estés en el laboratorio debes llevar puestas las **gafas de seguridad** o tus propias gafas si te dan permiso. Utiliza siempre la **pera de goma** para llenar las pipetas. Puedes usar **guantes** cuando manejes productos químicos.
- Recibirás un **SOLO AVISO** del supervisor del laboratorio si no cumples las normas de seguridad. Con el segundo aviso te expulsarán del laboratorio y tendrás un cero en todo el examen práctico.
- Pregunta al asistente de laboratorio si tienes alguna duda acerca de las cuestiones de seguridad o si necesitas abandonar el laboratorio.
- Trabaja únicamente en el espacio que te han asignado.
- Usa únicamente el bolígrafo que te han dado. No utilices el lápiz para escribir las respuestas.
- Utiliza la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utiliza la parte de detrás de las hojas como papel de borrador.
- Utiliza el recipiente etiquetado como “**Used Vials**” para desechar los viales cerrados con la disoluciones de reacción.
- Utiliza el contenedor rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para desechar los fragmentos de la ampolla.
- Usa el **contenedor** rotulado como “**Liquid Waste**” para desechar todos los residuos de disoluciones.
- Todos los productos químicos (exceptuando la acetona- $d_6$ ) y material de laboratorio te serán **rellenados o reemplazados** sin penalización por una sola vez. Por cada nuevo incidente **perderás un punto** de los 40 que tiene el examen práctico.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés.

Nombre:

Código: ESP -

## Reactivos y Materiales (Tarea 1)

Reactivos (se ha resaltado en negrita el nombre que aparece en la etiqueta de cada envase)

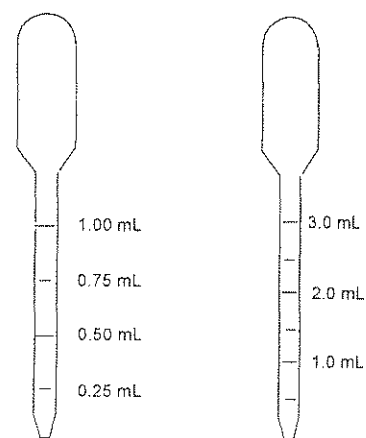
	Frases de Riesgo <sup>+</sup>	Frases de Seguridad <sup>+</sup>
~2 M HCl, * disolución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI <sub>3</sub> , * disolución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I <sub>2</sub> ".		
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
<b>Acetone-d<sub>6</sub></b> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.872 g mL <sup>-1</sup> , 3.0 mL en una ampolla de vidrio sellada	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> Ver la página 3 para la descripción de las frases de riesgo y de seguridad.

\* La molaridad exacta está indicada en la etiqueta, con la concentración antes del nombre de la sustancia.

### Material - Kit #1

- Una botella de vidrio llena con agua destilada.
- Quince viales de 20 mL con tapón de rosca recubierto de teflón.
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 1 mL graduadas en intervalos de 0.25 mL (ver el dibujo de la derecha).
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 3 mL graduadas en intervalos de 0.50 mL (ver dibujo de la derecha).
- Un cronómetro digital.



Nombre:

Código: ESP-

## **Frases de Riesgo y de Seguridad (Tarea 1)**

R11 Altamente inflamable

R34 Causa quemaduras

R36 Irrita los ojos

R37 Irrita el sistema respiratorio

R66 La exposición repetida puede causar sequedad y cuarteo de la piel

R67 Los vapores pueden causar mareos

S9 Mantenga el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Mantenga alejado de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con abundante agua y buscar ayuda médica

S45 En caso de accidente o si no se encuentra bien, busque ayuda médica inmediatamente

Nombre:

Código: ESP

## Tarea 1

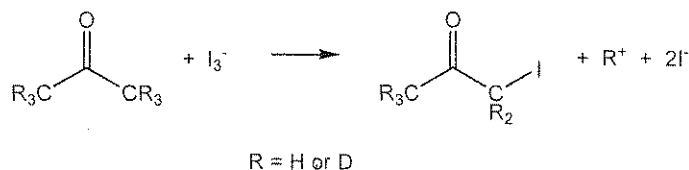
18% del Total

a	b	c	d	e	f	g	Tarea 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

## Cinéticas, Efecto Isotópico, y Mecanismo de Yodación de la Acetona

Los descubrimientos acerca de los mecanismos de reacciones químicas implican avances en catálisis y síntesis. Una de las herramientas más poderosas para validar mecanismos de reacción es realizar estudios cinéticos, debido a que la forma en que la velocidad varía con las condiciones de reacción, se relaciona directamente con el mecanismo de la reacción. Una segunda herramienta poderosa corresponde al estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. A pesar que los isótopos proporcionan reactividad similar a la molécula, existen pequeñas diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

En este experimento, emplearás tanto datos cinéticos como efectos isotópicos para obtener información de la yodación de la acetona en disolución acuosa ácida:



La reacción transcurre según la siguiente ley de velocidad

$$\text{Velocidad} = k [\text{acetona}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

donde deberás determinar tanto la constante de velocidad ( $k$ ) como los órdenes de reacción ( $m$ ,  $n$ , y  $p$ ) en números enteros. También, compararás la reactividad de la acetona con la de la acetona- $d_6$ , en la cual los 6 átomos de protio ( $^1\text{H}$ ) han sido sustituidos por deuterio ( $^2\text{H}$ , D), para determinar el efecto isotópico ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) de la reacción. A partir de estos datos, podrás sacar conclusiones acerca del mecanismo de esta reacción.

*Por favor, lee la descripción completa de este experimento y planifica tu trabajo antes de comenzar.*

Nombre:

Código: ESP

### Procedimiento

La velocidad de reacción depende de la temperatura. Escribe la temperatura del laboratorio en el que estás trabajando (pregunta al asistente de laboratorio):

°C
----

#### Instrucciones para el uso del cronómetro:

- (1) Presiona la tecla [MODE] hasta que aparezca el ícono COUNT UP en la pantalla.
- (2) Para comenzar a medir el tiempo, presiona la tecla [START/STOP].
- (3) Para detenerlo presiona nuevamente la tecla [START/STOP].
- (4) Para comenzar de nuevo, presiona la tecla [CLEAR].

#### Procedimiento General

Mide los volúmenes que has elegido de la disolución de ácido clorhídrico, agua destilada, y la disolución de triyoduro de potasio (esta última rotulada como "I<sub>2</sub>") y colócalos en el recipiente dónde vas a realizar la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos, en las mezclas de reacción deberán estar en los rangos dados a continuación (no necesitas explorar los rangos de concentración completamente, pero los valores que emplees no deben estar significativamente fuera de estos rangos):

[H<sup>+</sup>]: Entre 0.2 y 1.0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: Entre 0.0005 y 0.002 M

[acetona]: Entre 0.5 y 1.5 M

Para iniciar la reacción, añade el volumen elegido de acetona a la disolución que contiene los otros reactivos, tapa rápidamente el recipiente de reacción, pon en marcha el cronómetro, agita vigorosamente el recipiente, y luego colócalo sobre un fondo blanco. Escribe los volúmenes de los reactivos que has utilizado en la tabla (a). Durante el transcurso de la reacción, no debes tocar ni sostener el recipiente por debajo del nivel del líquido que contiene. El progreso de la reacción puedes seguirlo visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Anota el tiempo transcurrido hasta que desaparece el color. Cuando se complete la reacción, coloca a un lado el recipiente, y mantenlo cerrado para evitar la exposición a los vapores de yodoacetona.



Nombre:

Código: **ESP**

Repite el experimento las veces que desees, empleando diferentes concentraciones de reactivos. Anota las concentraciones de los reactivos que utilices en las tablas en (c) que aparecen más adelante. *Sugerencia: cambia sólo una de las concentraciones cada vez.*

Una vez que hayas estudiado la velocidad de reacción empleando acetona, deberás determinar la velocidad de reacción para la acetona- $d_6$ . Ten en cuenta que dispones de un amplio suministro de acetona, pero con tan solo 3.0 mL de acetona- $d_6$  debido al alto coste de este reactivo marcado isotópicamente. De este modo, si necesitas un volumen adicional de acetona- $d_6$ , serás penalizado con un punto. **Cuando necesites utilizar este reactivo, levanta tu mano y el supervisor del laboratorio te abrirá la ampolla.** Las reacciones de compuestos sustituidos con deuterio ( $^2\text{H}$ , D), son generalmente más lentas que con los compuestos sustituidos con hidrógeno ( $^1\text{H}$ ). Por lo tanto, es aconsejable que uses las condiciones de reacción que den lugar a reacciones más rápidas cuando trabajes con  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

Cuando termines de trabajar:

- a) Vacía la botella de agua y colócala junto a todo el material que no hayas utilizado en la caja rotulada "Kit#1";
- b) Deposita las pipetas usadas y los viales cerrados en los contenedores designados ubicados debajo de las campanas extractoras;
- c) Utiliza el contenedor etiquetado "**Broken Glass Disposal**" para depositar todas las partes de la ampolla vacía.

Puedes limpiar tu área de trabajo después de que hayan dado la señal de STOP.

Nombre:

Código: ESP

a. Escribe los resultados para la acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , en la tabla adjunta. *No necesitas rellenar la tabla entera.*

Experi- mento #	Volumen de disolución de HCl, mL	Volumen de $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volumen de disolución de $\text{I}_3^-$ , mL	Volumen de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tiempo de desaparición de $\text{I}_3^-$ , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Escribe los resultados para la acetona- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , en la tabla adjunta. *No necesitas rellenar la tabla entera.*

Experi- mento #	Volumen de disolución de HCl, mL	Volumen de $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volumen disolución de $\text{I}_3^-$ , mL	Volumen de $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tiempo de desaparición de $\text{I}_3^-$ , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Nombre:

Código: ESP-

c. Usa las siguientes tablas para calcular las concentraciones y las velocidades medias de reacción para cada experimento que has realizado. Asume que el volumen de la mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de cada reactivo añadido. **No es necesario usar todos los experimentos para el cálculo de  $k$  (apartado e y f), pero si debes indicar en la casilla correspondiente de la última columna de la tabla, que experimento o experimentos has usado para este cálculo.**

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :

Experi- mento #	$[\text{H}^+]$ inicial, M	$[\text{I}_3^-]$ inicial, M	$[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ inicial, M	Velocidad media de desaparición de $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Experimento usado para calcular $k_{\text{H}}$ ?	
					Si	No
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :

Experi- mento #	$[\text{H}^+]$ inicial, M	$[\text{I}_3^-]$ inicial, M	$[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ inicial, M	Velocidad media de desaparición de $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Experimento usado para calcular $k_{\text{D}}$ ?	
					Si	No
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nombre:

Código: **ESP**

d. Calcula el orden de reacción (número entero) para la acetona, el triyoduro, y el protón.

$$\text{velocidad} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$	$n =$	$p =$
-------	-------	-------

e. Calcula la constante de velocidad  $k_H$  para la reacción de la acetona,  $(CH_3)_2CO$ , e indica las unidades.

$k_H =$
---------

f. Calcula la constante de velocidad  $k_D$  para la reacción de la acetona- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , y calcula el valor de la relación  $k_H/k_D$  (el efecto isotópico de la reacción).

$k_D =$
$k_H/k_D =$

Nombre:

Código: ESP

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico puedes obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de la reacción. Más abajo se muestra un mecanismo razonable para la reacción de yodación de la acetona, donde una reacción es la etapa determinante de la velocidad (R.D.S.) y las demás etapas son equilibrios rápidos.

Coloca esta marca (✓) en la casilla de la primera columna de la tabla a continuación de cada mecanismo, si la *ley de velocidad medida experimentalmente* (apartado d) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una **X** si la *ley de velocidad medida experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad. Coloca esta marca (✓) en la casilla de la segunda columna de la tabla a continuación de cada mecanismo, si el *efecto isotópico medido experimentalmente* (apartado f) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una **X** si el *efecto isotópico medido experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad.

	¿R.D.S es consistente con la ley de velocidad?	¿R.D.S es consistente con el efecto isotópico?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Nombre:

Código: ESP

## Instrucciones (Tarea 2)

- Este examen consta de **13** páginas para la Tarea 2 y las hojas de respuestas.
- Dispones de 15 minutos para leer el cuadernillo antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 45 minutos** para realizar la **Tarea 2**. Cuando planifiques tu trabajo, por favor ten en cuenta que una de las etapas requiere 30 minutos.
- Comienza únicamente cuando den la señal de **START**. Debes de parar tu trabajo inmediatamente después de que den la señal de **STOP**. Un retraso de 5 minutos implica que te anulen el examen práctico. Después de que te den la señal de **STOP**, **espera en tu lugar de trabajo**. Un supervisor revisará tu lugar de trabajo. Debes dejar en **tu lugar de trabajo**:
  - El problema/hojas de respuestas (este cuadernillo)
  - Una placa TLC en la bolsa de plástico con tú código de estudiante
  - El vial rotulado “Product”
- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas de la IChO. Mientras estés en el laboratorio debes llevar puestas las **gafas de seguridad** o tus propias gafas si te dan permiso. Utiliza siempre la **pera de goma** para llenar las pipetas. Puedes usar **guantes** cuando manejes productos químicos.
- Recibirás un **SOLO AVISO** del supervisor del laboratorio si no cumples las normas de seguridad. Con el segundo aviso te expulsarán del laboratorio y tendrás un cero en todo el examen práctico.
- Pregunta al asistente de laboratorio si tienes alguna duda acerca de las cuestiones de seguridad o si necesitas abandonar el laboratorio.
- Trabaja únicamente en el espacio que te han asignado.
- Usa únicamente el bolígrafo que te han dado. No utilices el lápiz para escribir las respuestas.
- Utiliza la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utiliza la parte de detrás de las hojas como papel de borrador.
- Utiliza el contenedor rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para desechar los viales usados.
- Utiliza el **contenedor** rotulado como “**Liquid Waste**” para desechar todos los residuos de disoluciones.
- Todos los productos químicos y material de laboratorio te serán **rellenados o reemplazados** sin penalización por una sola vez. Por cada nuevo incidente **perderás un punto** de los 40 que tiene el examen práctico.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés

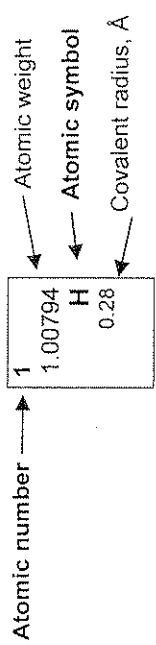
Nombre:

Código: ESP

Tabla Periódica

18

1 1.00794 H 0.28	2 4.00260 He 1.40																
3 6.941 Li	4 9.01218 Be																
11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg																
19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 (97.905) Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I	54 131.29 Xe
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf	73 180.948 Ta	74 183.84 W	75 186.207 Re	76 190.23 Os	77 192.217 Ir	78 195.08 Pt	79 196.967 Au	80 200.59 Hg	81 204.383 Tl	82 207.2 Pb	83 208.980 Bi	84 (208.98) Po	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn
87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo



57 138.906 La	58 140.115 Ce	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 (144.91) Pm	62 150.36 Sm	63 151.965 Eu	64 157.25 Gd	65 158.925 Tb	66 162.50 Dy	67 164.930 Ho	68 167.26 Er	69 168.934 Tm	70 173.04 Yb	71 174.04 Lu
89 (227.03) Ac	90 232.038 Th	91 231.036 Pa	92 238.029 U	93 (237.05) Np	94 (244.06) Pu	95 (243.06) Am	96 (247.07) Cm	97 (247.07) Bk	98 (251.08) Cf	99 (252.08) Es	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

Nombre:

Código: ESP

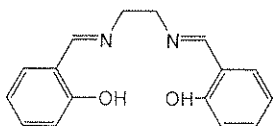
## Reactivos y Materiales (Tarea 2)

**Reactivos (se ha resaltado en negrita el nombre que aparece en la etiqueta de cada envase)**

	Frase de riesgo <sup>+</sup>	Frase de seguridad <sup>+</sup>
<b>(salen)H<sub>2</sub></b> , <sup>a</sup> ~1.0 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
<b>Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b> , ~1.9 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Disolución de cloruro de litio</b> , LiCl, 1 M disolución en etanol, 12 mL en una botella	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Etanol</b> , 70 mL en una botella	R11	S7 S16
Acetona, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , 100 mL en una botella	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
<b>(salen*)MnCl<sub>x</sub></b> , <sup>c</sup> ~32 mL de una disolución ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> en una botella		
KI <sub>3</sub> , ~0.010 M disolución en agua, <sup>b</sup> 50 mL en una botella, etiquetada "I <sub>2</sub> ".		
<b>Ácido Ascórbico</b> , ~0.030 M disolución en agua, <sup>b</sup> 20 mL en una botella		
<b>1% Almidón</b> , disolución en agua, 2 mL en una botella		
<b>Placa para TLC</b> – una placa de 5 cm × 10 cm de silica gel en una bolsa de plástico con cierre hermético		

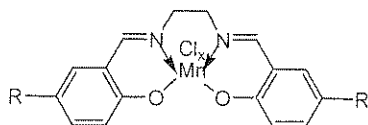
<sup>+</sup> Ver la página 5 para la definición de las frases de riesgo y de seguridad.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> El valor exacto está indicado en la etiqueta.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (ambos grupos R son iguales y pueden ser: H o COOH o SO<sub>3</sub>H):





Nombre:

Código: **ESP**

**Materiales**

**De uso común:** Balanza

- Dos **soportes con pinzas** ubicados dentro de la campana de extracción de gases etiquetados con tu código.
- Una placa **agitadora/calefactora**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

**Kit #2:**

- Dos **Matraces Erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la cristalización)
- Una **probeta graduada** de 50 mL
- Una **agitador magnético** de 20 mm
- Un **embudo Buchner** (embudo Hirsch)
- **Papeles de filtro** circulares para el Kitasato y para la cámara de cromatografía TLC
- Un **Kitasato de 125 mL** para filtrar a vacío
- Un **adaptador de goma** para el Kitasato
- Un **baño de plástico** para hielo de 0.5 L
- Una **varilla** de vidrio
- Dos pipetas de transferencia de plástico (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** de plástico
- Un **vial con tapa** de 4 mL rotulado como "Product" para el producto de la reacción



**Kit #3:**

- Tres **viales pequeños con tapa de rosca** (para las disoluciones de cromatografía TLC)
- Diez **tubos capilares** (100 mm) para las aplicaciones sobre las placas TLC
- Un **vidrio de reloj** (para cubrir la cámara de cromatografía TLC)
- Un **vaso de precipitados de 250 mL** para usar como cámara de cromatografía TLC

**Kit #4:**

- Una **bureta de 25 mL** instalada y lista para usar
- Un **embudo de plástico** pequeño
- **Cuatro matraces Erlenmeyer** de 125 mL
- Una **pera de goma** para pipetas
- Una **pipeta volumétrica** de 10 mL
- Una **pipeta volumétrica** de 5 mL

Nombre:

Código: **ESP**

## **Frases de Riesgo y de Seguridad (Tarea 2)**

R11 Altamente inflamable

R36/37/38 Irrita ojos, sistema respiratorio y la piel

R62 Posible riesgo de esterilidad

R63 Posible riesgo de daño en el feto

R66 Exposición prolongada puede causar resequedad o agrietamiento de la piel

R67 Los vapores pueden causar somnolencia y mareo

S7 Mantener el recipiente herméticamente cerrado

S9 Mantener el recipiente en un lugar ventilado

S16 Mantener lejos de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con agua y busque asistencia médica

S28 Al contacto con la piel, lave inmediatamente con agua.

S37 Usar guantes de protección adecuados.

S37/39 Usar guantes de protección y protección en cara/ojos.

S45 En caso de accidente o si no se encuentra bien, busque asistencia médica de inmediato

Nombre:

Código: ESP.

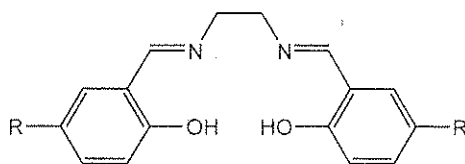
## Tarea 2

22% del Total

### Síntesis de un Complejo Salen de Manganeso y Determinación de la Fórmula del Producto

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Tarea 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Los complejos de los metales de transición de los elementos del grupo  $3d$  derivados del ligando bis(saliciliden)etilendiamina (salen) son catalizadores eficientes para varias reacciones redox en síntesis orgánica.



(salen) $H_2$ , R = H

(salen\*), R = H, COOH, o  $SO_3H$

La habilidad del ligando salen para estabilizar estados de oxidación elevados en elementos del bloque  $3d$  es importante en esta química. En particular, compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +2 hasta +5 se pueden obtener dependiendo de las condiciones de la reacción durante la preparación del complejo salen de manganeso. En este problema debes preparar un complejo salen de manganeso haciendo reaccionar (salen) $H_2$  con acetato de Mn(II) en etanol, en aire y en presencia de cloruro de litio. En estas condiciones, se puede obtener un complejo con fórmula (salen)MnCl $_x$ , donde  $x = 0, 1, 2,$  o  $3$ .

Tienes que: i) determinar la masa del producto, ii) caracterizar su pureza utilizando cromatografía de capa fina (TLC), y iii) determinar el estado de oxidación del metal en el complejo utilizando una valoración redox yodométrica. Para la valoración redox, dispondrás de una disolución de un análogo de tu compuesto, (salen\*)MnCl $_x$ , donde el manganeso tiene el mismo estado de oxidación que en tu producto y el sustituyente R en el anillo de benceno puede ser: H, COOH, o  $SO_3H$ .

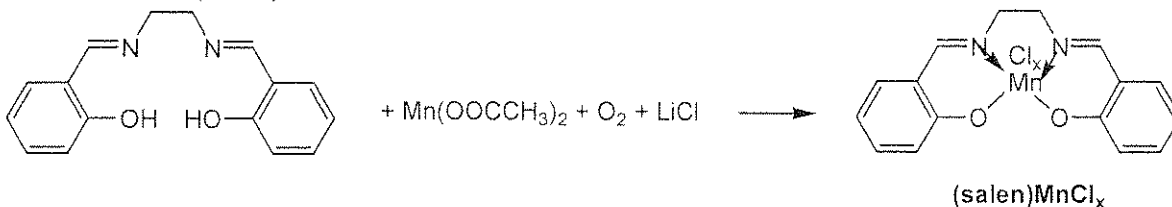
*Por favor lee toda la descripción de este problema y planifica tu trabajo antes de empezar. Algunas de las operaciones deben ser realizadas en paralelo para poder completar tu trabajo en el tiempo previsto.*

Nombre:

Código: ESP. -

**Procedimiento:**

**A. Síntesis de (salen)MnCl<sub>x</sub>**



- 1) Coloca 2–3 cristales de (salen)H<sub>2</sub> en un vial para utilizarlo más tarde en el experimento de TLC.
- 2) Transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 mL toda la muestra pre-pesada de ~1.0 g de (salen)H<sub>2</sub> junto con el agitador magnético. Añade 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloca el matraz Erlenmeyer sobre la placa calefactora/agitadora. Caliéntalo con agitación constante hasta que el sólido se disuelva (normalmente, el compuesto se disuelve completamente cuando el etanol empieza a hervir). A continuación, baja la temperatura para mantener la mezcla cerca pero por debajo de su punto de ebullición. No dejes que la mezcla hierva, el cuello del matraz debe mantenerse frío. Si el matraz Erlenmeyer está muy caliente, usa un trozo de papel doblado para cogerlo.
- 4) Retira el matraz Erlenmeyer de la placa calefactora/agitadora y añade la muestra pre-pesada de ~1.9 g de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. La mezcla cambiará a un color marrón oscuro. Coloca inmediatamente el matraz sobre la placa calefactora/agitadora y continúa calentando y agitando durante 15 min. La mezcla no debe hervir, de forma que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 5) Retira el matraz de la placa calefactora/agitadora y añade la disolución proporcionada de LiCl 1 M en etanol (12 mL, en exceso). Coloca nuevamente el matraz sobre la placa calefactora/agitadora y continúa calentando y agitando durante 10 min. La mezcla no debe hervir, de forma que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 6) A continuación quita el matraz de la placa calefactora/agitadora, y colócalo en un baño de hielo para la cristalización del producto durante 30 min. Cada 5 min, rasca con la varilla de vidrio las paredes del matraz por la parte de adentro y bajo el nivel del líquido, para acelerar la cristalización de (salen)MnCl<sub>x</sub>. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al enfriar la disolución o después de un periodo de unos 10-15 minutos.
- 7) Usa la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está marcada “Vacuum”) y filtra a vacío el sólido cristalino formado utilizando el embudo Buchner y el matraz Kitasato proporcionado. Usa una pipeta de transferencia para lavar el sólido formado con unas pocas gotas de acetona, sin desconectar el matraz de la línea de vacío y déjalo en el filtro (bajo vacío) durante 10-15 min para secar el producto.
- 8) Transfiere el producto sólido a un vial pre-pesado etiquetado como “Product”, luego determina y anota su masa,  $m_p$ , en el espacio proporcionado a continuación. Anota también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_s$ , y Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .
- 9) Coloca el vial rotulado con el producto dentro de una bolsa de plástico.

Nombre:

Código: **ESP**

Masa del vial vacío: \_\_\_\_\_ g

Masa del vial con el producto seco: \_\_\_\_\_ g

Masa del producto,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ g

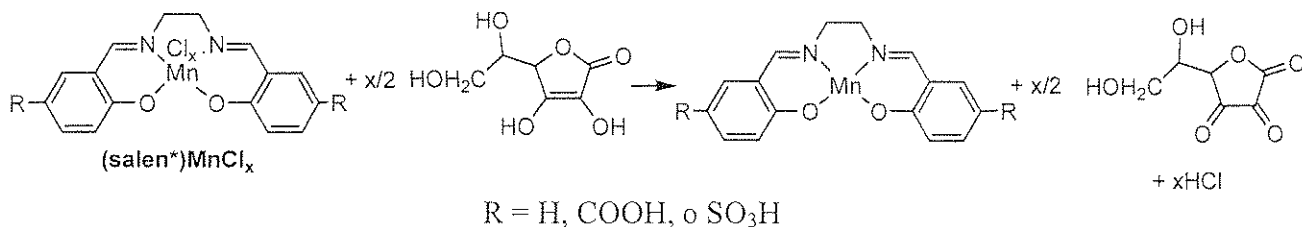
Masa del  $(\text{salen})\text{H}_2$  especificada en la etiqueta del vial  
(copia este dato de la etiqueta),  $m_S$ : \_\_\_\_\_ g

Masa del  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  especificada  
en la etiqueta del vial (copia este dato de la etiqueta),  $m_{Mn}$ : \_\_\_\_\_ g

Nombre:

Código: ESP

**B. Análisis volumétrico de la muestra de (salen\*)MnCl<sub>x</sub> que te han proporcionado**



**Uso de la pera de goma (propipeta)**

- 1) Colocar la pera en la pipeta
- 2) Apretar firmemente la pera de goma
- 3) Para llenar la pipeta con la disolución, apretar el botón con la flecha hacia arriba
- 4) Para vaciar la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia abajo

**Nota:** Las pipetas y la bureta están listas para usarse y no necesitan ningún lavado.

- 1) Coloca 10.00 mL de la disolución de (salen\*)MnCl<sub>x</sub> que te han proporcionado en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta aforada.
- 2) Añade 5.00 mL de la disolución de ácido ascórbico, mézclala bien, y déjala en reposo durante 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O<sub>2</sub> valora la disolución inmediatamente con la disolución de KI<sub>3</sub> usando como indicador 5 gotas de la disolución de almidón al 1%. El color azul o verde-azulado del punto final de la valoración debe persistir por lo menos durante 30 segundos.
- 4) Si el tiempo lo permite, repite la valoración 1-2 veces para mejorar la precisión.  
Escribe los resultado(s) de tu(s) valoraciones(es) en la siguiente tabla:

#	Lectura inicial del volumen de la disolución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Lectura final del volumen de la disolución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Volumen gastado de la disolución de KI <sub>3</sub> , mL
1			
2			
3			

Nombre:

Código: **ESP**

i. Indica el volumen gastado (seleccionado o promedio) de la disolución de  $\text{KI}_3$  en mL que vas a utilizar para los cálculos de la masa molar de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  :

Volumen de la disolución de  $\text{KI}_3$  que vas a utilizar en los cálculos: \_\_\_\_\_ mL

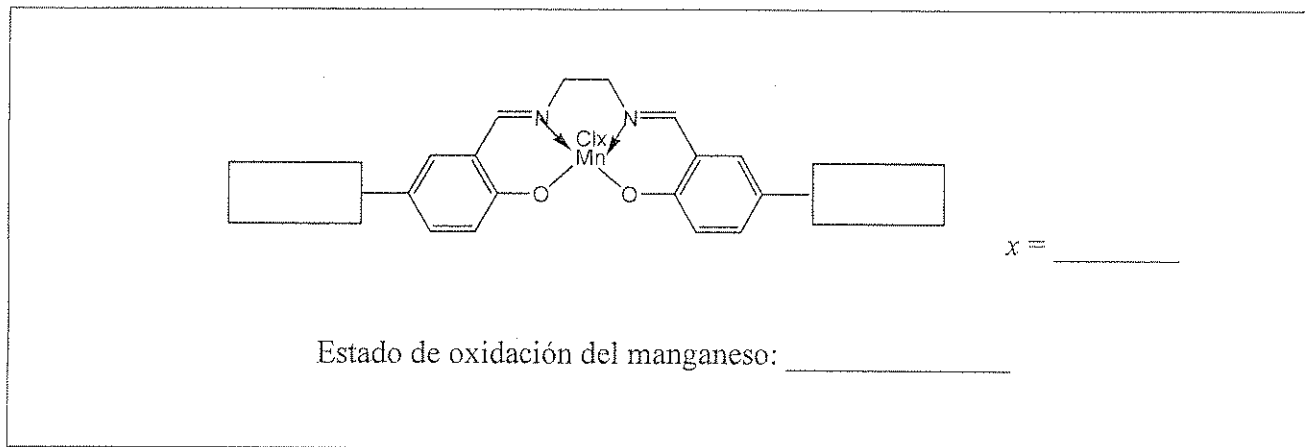
Concentración de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  (de la etiqueta de la botella): \_\_\_\_\_ mg/mL

Concentración de ácido ascórbico (de la etiqueta de la botella): \_\_\_\_\_ M

Nombre:

Código: **ESP**

ii. A partir de los datos obtenidos en la valoración y utilizando la tabla que se muestra debajo, deduce el valor de  $x$ , el estado de oxidación del manganeso, e identifica el sustituyente en el ligando salen ( $R = H, COOH, SO_3H$ ). Escríbelos en el siguiente esquema:



R	$x$	(Masa molar teórica)/ $x$ , g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO <sub>3</sub> H	1	517
SO <sub>3</sub> H	2	276
SO <sub>3</sub> H	3	196



Nombre:

Código: ESP ~

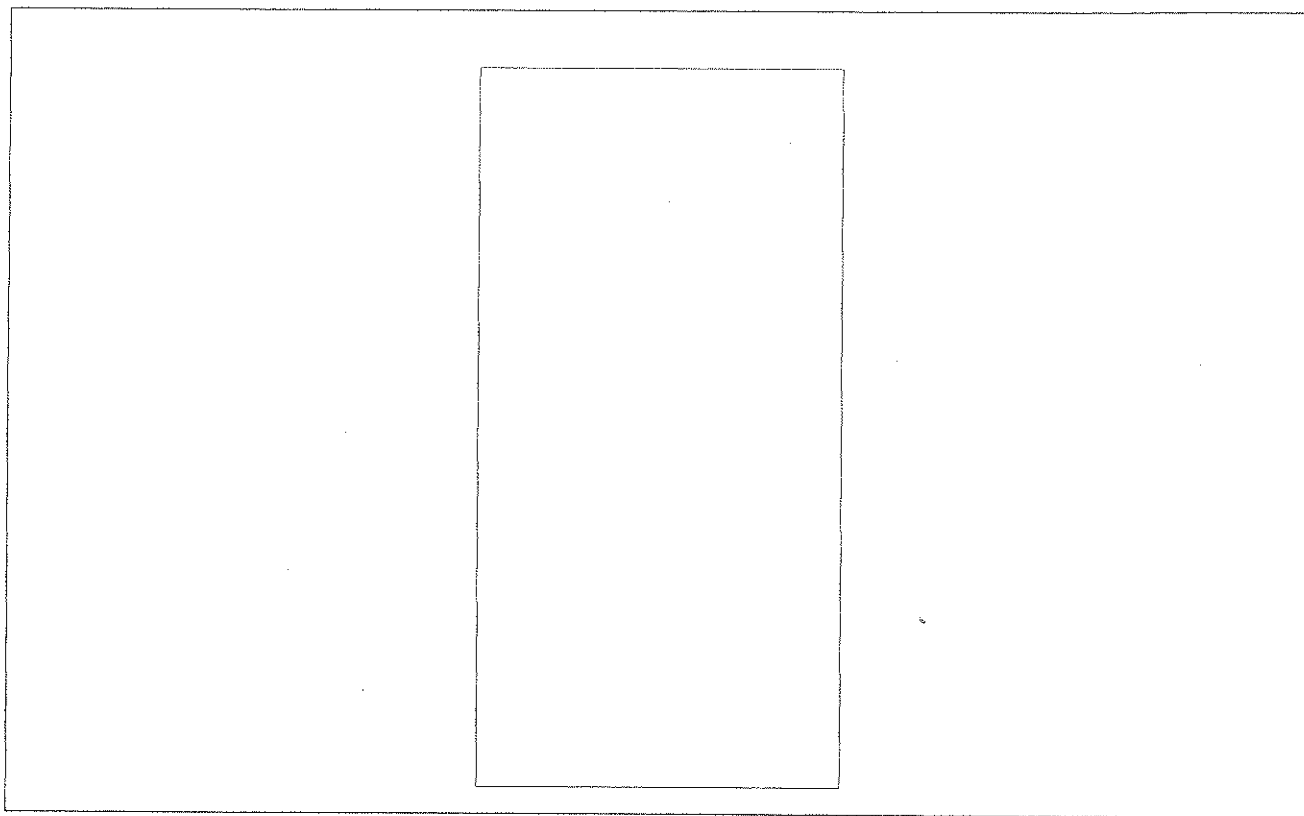
**C. Caracterización del compuesto (salen)MnCl<sub>x</sub> por TLC**

- 1) Disuelve unos pocos cristales del (salen)MnCl<sub>x</sub> preparado por ti con unas gotas de etanol absoluto, usando un vial pequeño y una pipeta de plástico para transferir el etanol.
- 2) Disuelve unos pocos cristales de (salen)H<sub>2</sub> con unas gotas de etanol absoluto, usando otro vial pequeño.
- 3) Si es necesario, corta la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC (las tijeras pueden solicitarse al asistente del laboratorio).
- 4) Dobla o corta un papel de filtro circular grande y colócalo en la cámara de manera que ocupe toda la altura de la misma. Esto es necesario para saturar la cámara con vapores de etanol. Añade etanol a la cámara hasta una altura de 3-4 mm, y asegúrate que todo el papel de filtro queda empapado. Tapa la cámara con el vidrio de reloj.
- 5) Marca el origen.
- 6) Deposita en la placa de TLC ambas disoluciones utilizando los capilares que te han suministrado.
- 7) Desarrolla la TLC en la cámara cromatográfica tapada con el vidrio de reloj durante 10-15 min.
- 8) Marca el frente del disolvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Seca la placa de TLC al aire y colócala de nuevo en la bolsa de plástico con cierre.
- 10) Calcula el  $R_f$  para los productos: (salen)H<sub>2</sub> y (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Nombre:

Código: ESP

i. Dibuja la placa de TLC en la hoja de respuestas:



ii. Determina y escribe los valores de  $R_f$  para:  $(\text{salen})\text{H}_2$  y  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f, (\text{salen})\text{H}_2:$	_____
$R_f, (\text{salen})\text{MnCl}_x:$	_____

Cuando termines el trabajo:

- Deposita los residuos líquidos en el contenedor etiquetado como **Liquid Waste**.
- Deposita los viales usados en el contenedor etiquetado como **Broken Glass Disposal**.
- Deposita el material de vidrio usado en cada una de sus cajas "Kit #2", "Kit #3" y "Kit #4".