

Nombre: _____

Calificación Final: _____/20 - _____%



OLIMPIADA HONDUREÑA DE QUÍMICA II EXÁMEN SELECTIVO PARA OLIMPIADAS INTERNACIONALES 2023

Examen elaborado por:

Adrian Gallardo Loya

Instrucciones:

Debes escribir tu nombre dentro del espacio indicado en la primera página del examen.

Dispones de tres horas para trabajar en los problemas. No leas las preguntas hasta que se indique el comienzo del examen.

Al comenzar el tiempo del examen deberás revisar que cuente con **todas las páginas** y sigue la secuencia de los numerales de las preguntas (son **6 páginas** en total), en caso de que el examen esté incompleto notifica a un profesor.

Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros apropiados. Cualquier procedimiento o respuesta fuera de dichos recuadros **no** será evaluada. Te recomendamos hacer los procedimientos en una hoja separada y después pasarlos a la hoja del examen de manera organizada. Puedes hacer tus procedimientos **con lápiz** pero tus respuestas deben estar escritas **con pluma**, además de estar **indicadas** de alguna manera (circuladas, subrayadas, etc.).

Escribe los cálculos y procedimientos matemáticos relevantes en los cuadros indicados. Si das un resultado correcto para un cálculo complicado sin mostrar un procedimiento puede que no se puntúe.

Los resultados numéricos carecen de significado si no tienen **unidades**. Serás penalizado si no indicas las unidades de tus respuestas.

Puedes utilizar una calculadora científica no programable sin función de graficar. Si eres sorprendido utilizando calculadoras con estas funciones se te decomisará.

Sugerimos fuertemente que intentes resolver las preguntas en orden ya que si no obtienes un resultado en un procedimiento **no podrás continuar** algunos ejercicios de forma adecuada. Utilizar un **resultado erróneo** para el procedimiento de otra pregunta **no afectará** la puntuación de tu respuesta.

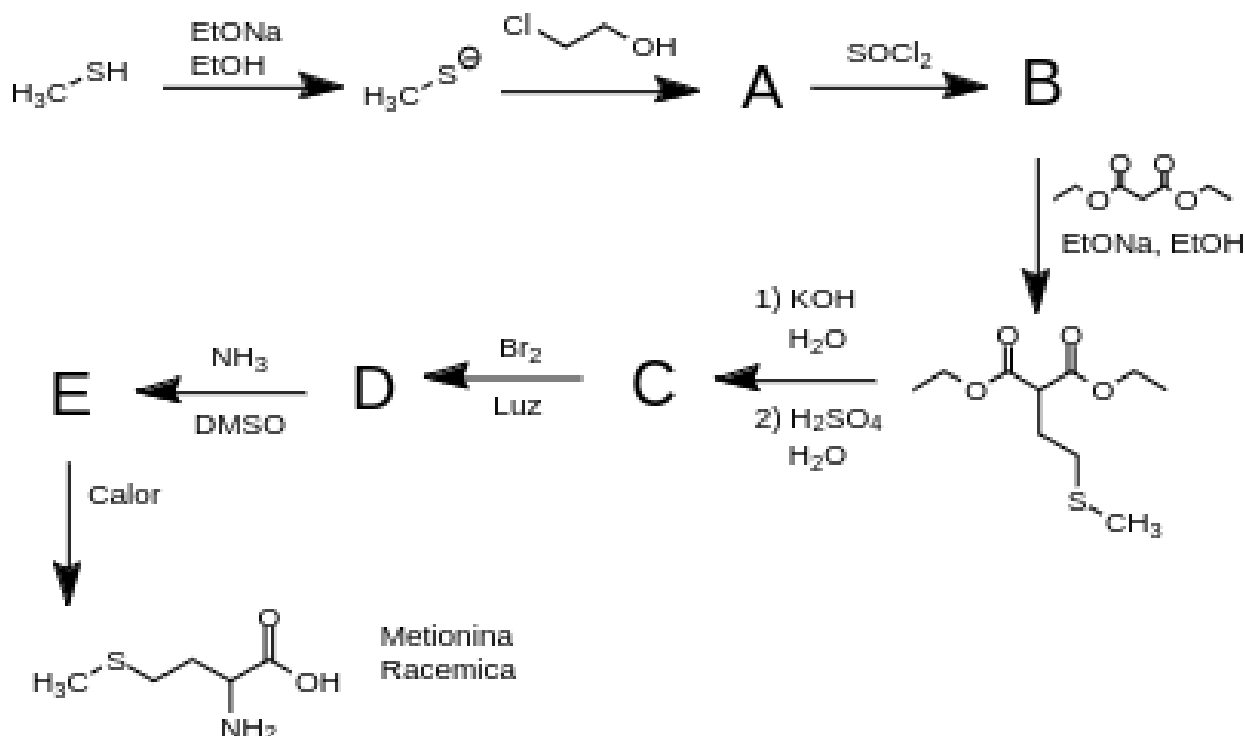
Debes dejar de trabajar inmediatamente cuando se dé la señal de finalización. Cualquier demora en hacerlo puede conducir a tu descalificación.

¡Mucha Suerte!

PROBLEMA 1: UN AMINOÁCIDO ESENCIAL

Las proteínas son un tipo de biomolécula muy importante, dentro de los organismos tienen varias funciones como lo son, catalizar reacciones químicas, dar estructura a los organismos, neutralizar agentes infecciosos, e incluso permitir que ocurra el transporte de sustancias y nutrientes dentro del organismo. Las proteínas son formadas por unidades más simples conocidas como aminoácidos, los cuales son sustancias orgánicas que contienen en su estructura un grupo ácido (usualmente ácidos carboxílicos) y un grupo amino que en la mayoría de los casos se encuentra en la posición alfa al carbonilo. La unión que da lugar a las proteínas es conocida como enlace peptídico y consta de amidas, las cuales son estables en condiciones neutras. Biológicamente, los ribosomas de las células interpretan ARN y a partir de los aminoácidos fabrican proteínas en un proceso llamado traducción, uno podría decir que el ARN son un instructivo de ensamblado y que los ribosomas son la fábrica que produce proteínas.

Hay una clasificación de los aminoácidos que considera si un organismo puede fabricarlo por su cuenta o si es necesario que lo obtenga a partir de su dieta; si el organismo no puede fabricar el aminoácido este es considerado esencial. Un aminoácido esencial para los humanos es la Metionina, la cual fue descubierta por Hermann Joseph Muller en 1923. En 1928 George Barger propuso una síntesis complicada y poco eficiente para el aminoácido recién descubierto, y en 1930 Wallace Windus propuso una síntesis conveniente para esta sustancia, la cual será objeto de estudio de este problema.



Problema 1.1. Propón las estructuras de los productos intermediarios A, B, C, D, y E.

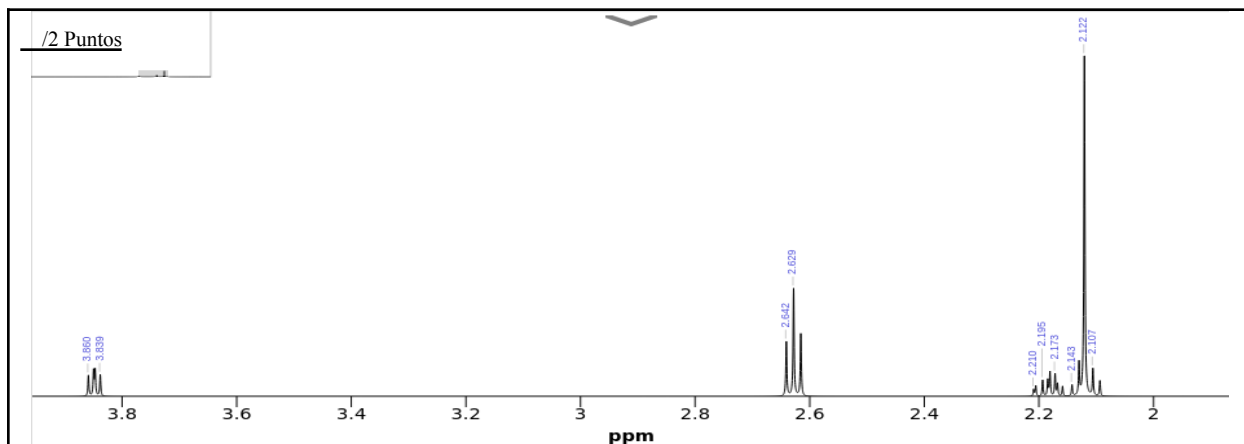
/5 Puntos

Problema 1.2. a) Dibuja la estructura de la metionina e indica cuál o cuáles de los átomos de carbono son estereogénicos. b) En el esquema de reacción se especifica que el producto es metionina racémica, explica a que se refiere esto. c) Dibuja los enantiómeros R y S de la metionina, indica cual es cual.

/3 Puntos

Problema 1.3. A continuación encontrarás el espectro de resonancia magnética de protio de la metionina. Indica que señal o señales corresponden al átomo de hidrógeno que está alfa al carbonilo.

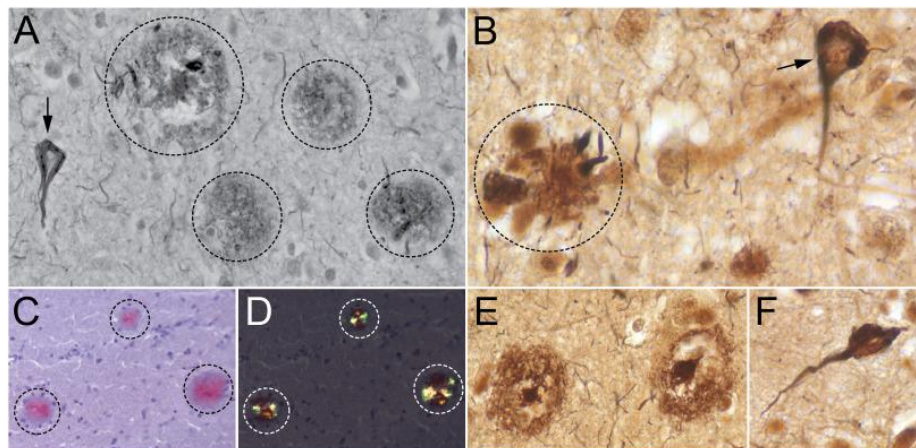
/2 Puntos



PROBLEMA 2: “METHIONINE KILLED THE NATURAL PROTEIN STAR”

En la membrana celular de las neuronas del cerebro existe una proteína conocida como Proteína Precursora Amiloidea (PPA), la función de esta proteína se sigue estudiando hasta la fecha, pero una de las funciones que se conocen se relaciona a la comunicación sináptica, la cual permite que se transmitan señales a lo largo del cerebro. Cuando esta proteína se hidroliza por acción enzimática usualmente se generan proteínas inofensivas, las cuales se reciclan para volver a formar más PPA.

La enfermedad de Alzheimer es una neuropatología caracterizada por varios síntomas, entre ellos destaca un aumento gradual en la dificultad para formar y recordar memorias. Mediante histología (la rama de la medicina encargada del análisis



de tejidos como los procedentes de biopsias o autopsias) se ha encontrado que el tejido cerebral de los pacientes de la enfermedad de Alzheimer contiene aglomerados denominados “plaquetas”. Los materiales que forman estas plaquetas son oligómeros de una proteína llamada Amiloide Beta ($A\beta$), y se sabe que estas plaquetas impiden las conexiones sinápticas, ocasionando la sintomatología que se aprecia en los pacientes de la enfermedad. Científicos de todo el mundo han enfocado sus líneas de investigación en el entendimiento de la fisicoquímica involucrada en la formación de las plaquetas, para lograr desarrollar novedosos fármacos que puedan detener o frenar el avance progresivo de la enfermedad de Alzheimer.

La metionina es metabolizada en el cuerpo por acción de la enzima metionina adenosiltransferasa para formar otro aminoácido llamado homocisteína. Estudios recientes han descubierto que la hiperhomocisteinemia (presencia de altas concentraciones de homocisteína en la sangre) está relacionada estrechamente con la formación de los oligómeros de $A\beta$. Con la intención de encontrar el mecanismo bioquímico que ocurre al inyectar a ratones con homocisteína, estos estudios han analizado un complejo de proteínas llamado secretasa, el cual contiene varias proteínas y se encarga de romper las proteínas encontradas en la pared celular, como la PPA. Se ha averiguado que la hiperhomocisteinemia causa un incremento en la producción de una proteína del complejo, la denominada PS-1. El incremento en el PS-1 puede ser el factor que cause la producción de $A\beta$ debido a un clivaje incorrecto de la proteína PPA.

Problema 2.1. Explica cuál es la función bioquímica de una enzima en términos fisicoquímicos.

/2 Puntos

Problema 2.2. Un investigador quiere medir de manera indirecta la masa molar de la A β usando la presión osmótica, una propiedad coligativa. La presión osmótica (π) es la presión ejercida por un disolvente puro sobre una membrana semipermeable que separa al mismo disolvente puro de una disolución de concentración molar conocida (C) a cierta temperatura (T). La presión osmótica que se ejerce sobre una disolución de 25 g de A β en medio litro de disolución a 25 °C es de 2.75×10^4 pa. Asume que la disolución estudiada tiene un comportamiento ideal.

Fórmula: $\pi = CRT$ **Constante:** $R = 8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

/4 Puntos

Problema 2.3. Utiliza la ley de Hess para calcular la entalpía de la siguiente reacción:

Reacción: $\text{metionina}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{homocisteína}(s) + \text{MeOH}(l)$

Fórmula: $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \Sigma(\Delta H_f^{\circ} \text{productos}) - \Sigma(\Delta H_f^{\circ} \text{reactivos})$

Constantes: $\Delta H_f^{\circ} \text{metionina}(s) = -431.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\Delta H_f^{\circ} \text{homocisteína}(s) = -428.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$\Delta H_f^{\circ} \text{agua}(l) = -286.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\Delta H_f^{\circ} \text{metanol}(l) = -239.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

/4 Puntos

FIN DEL EXÁMEN

REFERENCIAS:

Tapia-Rojas, C., Lindsay, C. B., Montecinos-Oliva, C., Arrazola, M. S., Retamales, R. M., Bunout, D., Inestrosa, N. C. (2015). Is L-methionine a trigger factor for Alzheimer's-like neurodegeneration?: Changes in A β oligomers, tau phosphorylation, synaptic proteins, Wnt signaling and behavioral impairment in wild-type mice. *Molecular Neurodegeneration*, 10(1). doi:10.1186/s13024-015-0057-0

Windus, W., & Marvel, C. S. (1930). A Synthesis of Methionine. *Journal of the American Chemical Society*, 52(6), 2575–2578. doi:10.1021/ja01369a066

Zhang, C.-E., Wei, W., Liu, Y.-H., Peng, J.-H., Tian, Q., Liu, G.-P., Wang, J.-Z. (2009). Hyperhomocysteinemia Increases β -Amyloid by Enhancing Expression of γ -Secretase and Phosphorylation of Amyloid Precursor Protein in Rat Brain. *The American Journal of Pathology*, 174(4), 1481–1491. doi:10.2353/ajpath.2009.081036