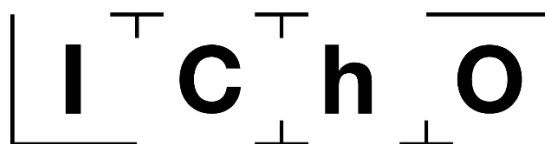


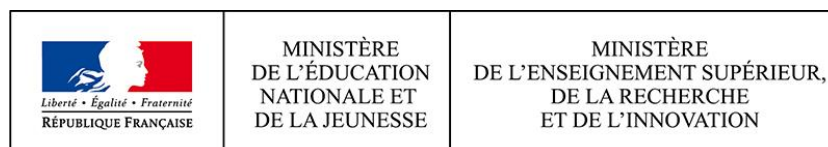
EXAMEN TEÓRICO



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

¡Fuerza y Fé Venezuela!

2019-07-26



Instrucciones Generales

- Este examen teórico tiene 62 páginas.
- Usted puede empezar cuando se le sea dada la instrucción de START.
- Usted tiene 5 horas para completar este examen.
- Todas sus respuestas deben ser claramente escritas con bolígrafo en los espacios designados para tal fin. Todo aquello que sea escrito fuera de los espacios designados no será evaluado.
- Si usted necesita papel borrador, use la parte de atrás de las hojas de examen. Recuerde que nada escrito fuera de los espacios designados será evaluado.
- Sólo use la calculadora que se le entregó.
- La versión oficial de este examen teórico (en inglés) está disponible a su solicitud y es sólo para aclarar dudas.
- Si usted necesita abandonar la sala del examen (para ir al baño o para comer algo), levante la tarjeta IChO. Un supervisor lo acompañará.
- En las preguntas de selección simple: si usted quiere cambiar su respuesta, rellene todo el recuadro y haga un nuevo y vacío al lado de este.
- El supervisor le notificará cuando falten 30 minutos antes de la instrucción STOP que indica la finalización del examen.
- Usted debe parar de trabajar inmediatamente cuando se dé la instrucción de STOP. En caso de no hacerlo en 30 s, se le puede anular el examen.
- Luego de que la instrucción STOP sea dada, coloque este examen en un sobre y espere en su asiento. El supervisor del examen vendrá a sellar el sobre delante de usted.

¡ÉXITO!

Tabla de Contenidos

Este examen teórico está compuesto de 9 problemas independientes entre sí, como se muestra a continuación. La ponderación relativa de cada uno se indica entre paréntesis.

Problema P1: Caja infinita y butadieno	(6%)	p. 8
Problema P2: Producción de hidrógeno por disociación de agua.	(7%)	p. 13
Problema P3: Sobre el cloruro de plata	(5%)	p. 19
Problema P4: Del polvo negro al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 25
Problema P5: La formación de complejos de las nanomáquinas	(8%)	p. 31
Problema P6: Caracterización de un copolímero en bloque	(8%)	p. 40
Problema P7: Movimiento del anillo en el [2]catenano	(6%)	p. 48
Problema P8: Síntesis e Identificación de los inositoles	(6%)	p. 53
Problem T9: Síntesis de la levobupivacaina	(7%)	p. 58

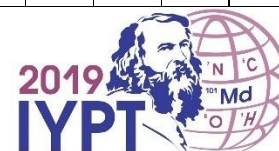
Constantes Físicas y Ecuaciones.

Se supone, en estos problemas que todas las actividades de las especies acuosas se aproximan a sus respectivas concentraciones en mol L⁻¹. (Recuerde que 1 M equivale a 1 mol L⁻¹). Para simplificar, se omite la concentración estándar $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Constante de Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases:	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Presión estándar:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Cero en la escala Celsius:	273,15 K
Constante de Faraday:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hora:	$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constante de Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elemental:	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Potencia eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiencia:	$\eta = P_{\text{obtenida}}/P_{\text{suministrada}}$
Relación de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda$
Ecuación de los gases ideales:	$pV = nRT$
Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cel}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Cociente de reacción Q para una reacción	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
$a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:	
Ecuación de Henderson–Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Ecuación de Nernst–Peterson:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
donde Q es el cociente de la semi-reacción de reducción	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$
Ley Beer–Lambert:	$A = \epsilon l c$
Leyes integradas de velocidad:	
- Orden cero:	$[A] = [A]_0 - kt$
- Primer orden:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- Segundo orden:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Tiempo de vida media del proceso de primer orden:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Masa molar promedio-número M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Masa molar promedio-masa M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Índice de dispersión I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

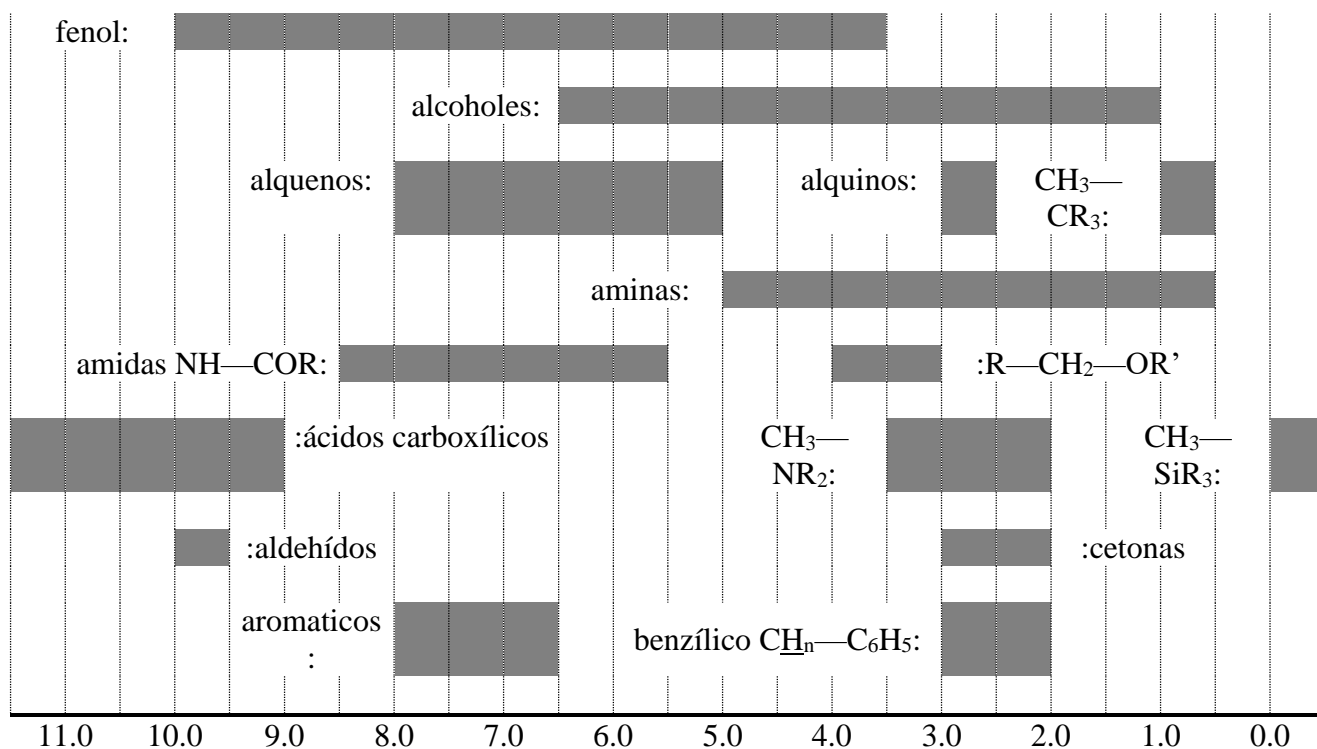
Tabla Periódica

1 H 1.008																	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 -			



RMN H¹

Desplazamientos químicos del hidrógeno (en ppm / TMS)



Constantes de acoplamiento H-H (en Hz)

Tipo de hidrógeno	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC-CR_2H_b$	2-12 Si hay rotación libre: 6-8 ax-ax (ciclohexano): 8-12 ax-ec o ec-ec (ciclohexano): 2-5
$R_2H_aC-CR_2-CR_2H_b$	Si hay rotación libre: < 0,1 Si no (rígido): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)-CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR-CR_2H_b$	0,5-2,5

ec = ecuatorial, ax = axial

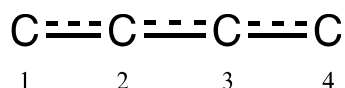
Tabla de IR

Modo vibracional	σ (cm ⁻¹)	Intensidad
alcohol O—H (flexión)	3600-3200	fuerte
carboxylic acid O—H (flexión)	3600-2500	fuerte
N—H (flexión)	3500-3350	fuerte
\equiv C—H (flexión)	3300	fuerte
=C—H (flexión)	3100-3000	débil
C—H (flexión)	2950-2840	débil
—(CO)—H (flexión)	2900-2800	débil
C \equiv N (flexión)	2250	fuerte
C \equiv C (flexión)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (flexión)	1740-1720	fuerte
anhydride C=O (flexión)	1840-1800; 1780-1740	débil; fuerte
ester C=O (flexión)	1750-1720	
ketone C=O (flexión)	1745-1715	fuerte
amide C=O (flexión)	1700-1500	fuerte
alkene C=C (flexión)	1680-1600	fuerte
aromatic C=C (flexión)	1600-1400	débil
CH ₂ (torsión)	1480-1440	medio
CH ₃ (torsión)	1465-1440; 1390-1365	medio
C—O—C (flexión)	1250-1050	fuerte
C—OH (flexión)	1200-1020	fuerte
NO ₂ (flexión)	1600-1500; 1400-1300	fuerte

Problem T1 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
Score													

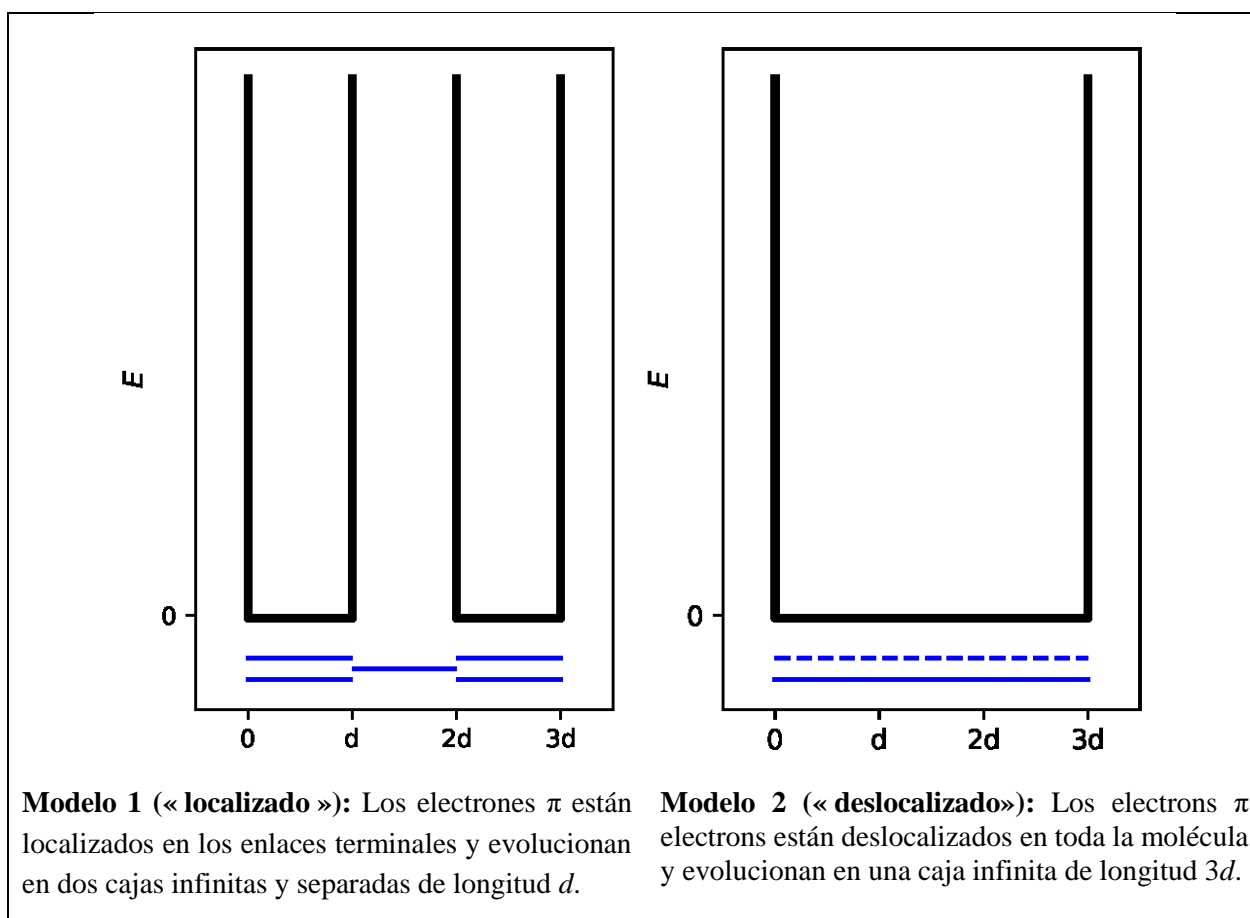
Problema T1: Caja infinita y el butadieno

La molécula de buta-1,3-dieno se escribe con frecuencia $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, con enlaces simples y dobles alternantes. Sin embargo, su reactividad química no es consistente con esta descripción y los electrones π están mejor descritos por una distribución electrónica a lo largo de los tres enlaces.



Este sistema puede ser modelado como una caja 1D (*i.e.*, un potencial infinito) donde los electrones están libres. La energía de un electrón en una caja infinita de longitud L es: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, donde n es un número entero positivo diferente de cero.

- Dos modelos diferentes son estudiados. **Dibuje** al menos los tres niveles de energía E_n más bajos **para cada modelo** en los siguientes diagramas. Asegúrese de indicar clara y cualitativamente las diferencias de energía dentro, y entre los modelos.



- Coloque** los electrones π del modelo 1 en el diagrama anterior y **exprese** la energía total del sistema en función de h , m_e y d .

$$E(1) =$$

3. **Coloque** los electrones π del modelo 2 en el diagrama anterior y **exprese** la energía total del sistema en función de h , m_e y d .

$$E(2) =$$

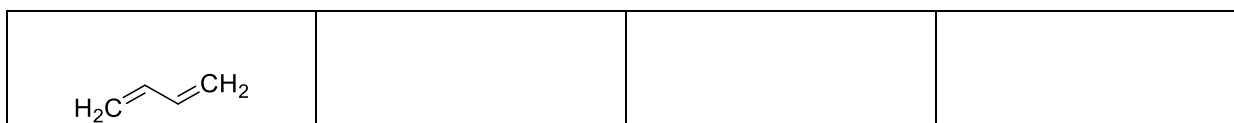
La energía de conjugación es la energía total del sistema π , menos la suma de las energías del mismo número de electrones π en moléculas de etileno.

4. **Expresa** la energía de conjugación ΔE_c of butadieno, en función de h , m_e y d .

$$\Delta E_c =$$

Los modelos 1 y 2 son muy simples. Un nuevo modelo será detallado a continuación.

5. **Dibuje** tres estructuras de resonancia del butadiene que satisfagan la notación de Lewis.



Para tomar en consideración el tamaño de los átomos de carbono, el modelo 2 es modificado en el modelo 3 de la siguiente manera:

- La nueva longitud de la caja es L y está localizado en la abscisa entre 0 y L ;
- Los átomos de carbono están localizados en las abscisas $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ y $7L/8$.

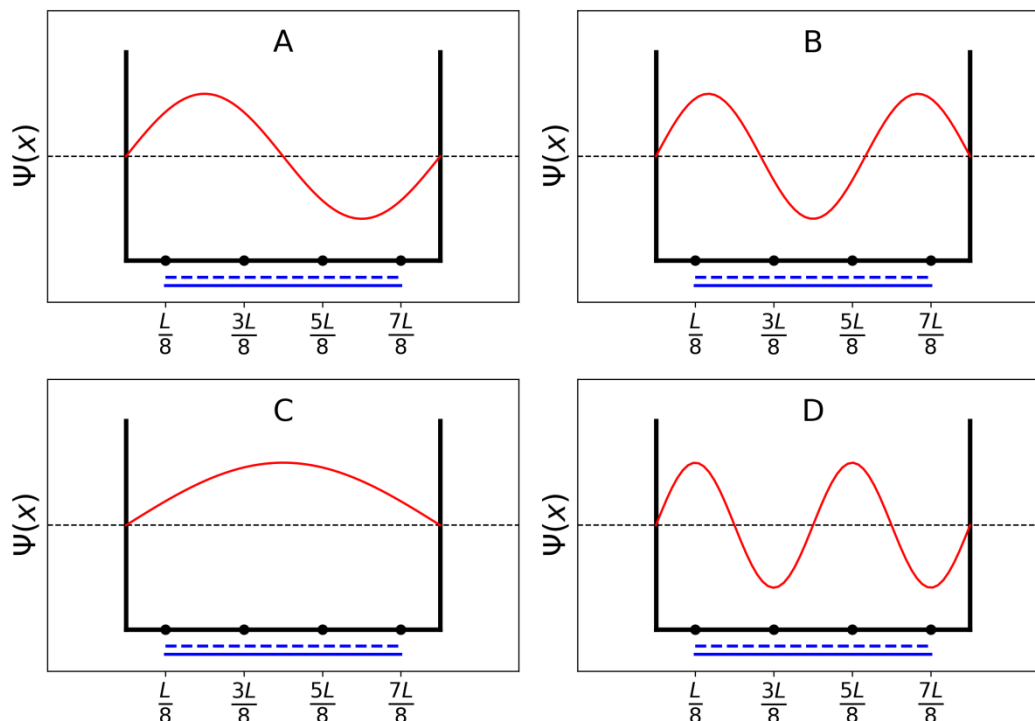
Para cada nivel n , la función de onda π es:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

y la densidad electronica π del sistema con N electrons es:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Las cuatro funciones de onda π , que corresponden a los orbitales moleculares del sistema π , son presentadas a continuación (**orden arbitrario**).



6. **Ordene** las energías de las cuatro funciones de onda π (E_A , E_B , E_C y E_D).

< < <

7. **Proporcione** las etiquetas (A, B, C o D) de los orbitales que están llenos de electrones en el butadieno.

8. Dentro del modelo 3, **proporcione** los valores de las funciones de onda π , ψ_n , para los niveles ocupados ($n = 1$ y $n = 2$) en las posiciones 0 , $L/4$ y $L/2$ y en función de L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

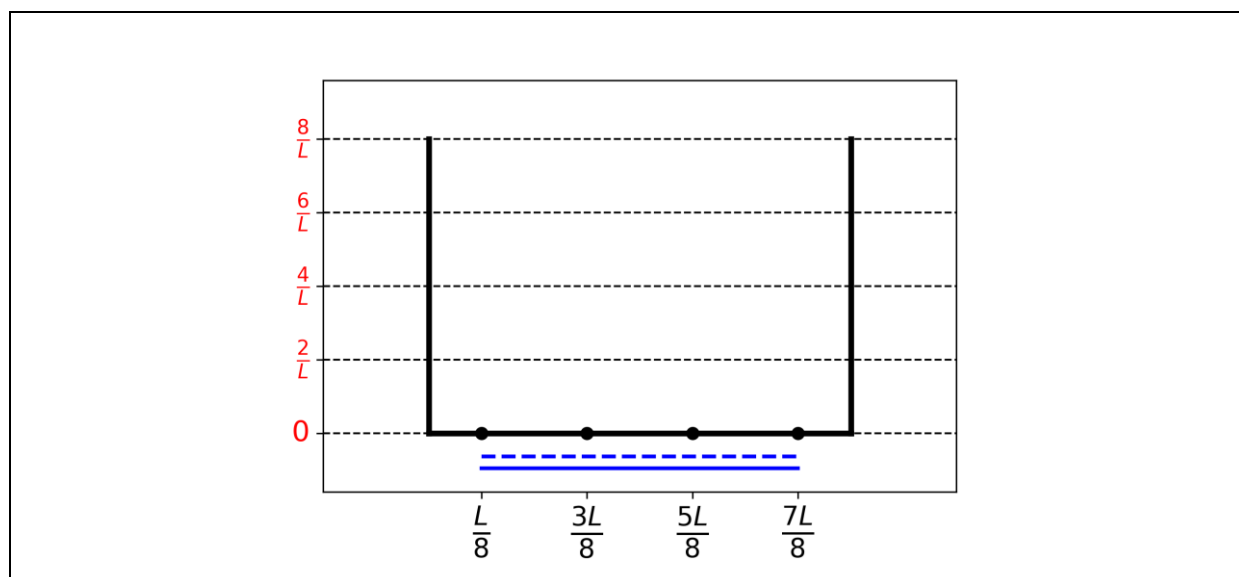
9. Dentro del modelo 3, **proporcione** los valores de la densidad electrónica ρ en las posiciones 0, $L/4$ y $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Dibuje** la densidad electrónica π entre 0 y L .



11. **Ordene** los siguientes enlaces CC (B1, B2, ..., B5) en orden creciente de longitud, usando los símbolos = o <:

- B1: C1C2 en la molécula de butadieno
- B2 : C2C3 en la molécula de butadieno
- B3 : C3C4 en la molécula de butadieno
- B4 : CC en la molécula de etano
- B5 : CC en la molécula de etano

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2 7%	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Score											

Problema T2: Producción de hidrógeno por disociación de agua

Datos:

Compuesto	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

El hidrógeno molecular (H₂) es una alternativa a los combustibles tradicionales que emiten dióxido de carbono. Por lo tanto, la disminución del costo y el impacto ambiental en su producción es un reto significativo de nuestra época. La disociación de agua es una tecnología que promete ser importante para solventar este problema.

1. **Escriba** la ecuación química balanceada para la disociación del agua líquida usando un coeficiente estequiométrico de 1 para el agua.

2. Usando solamente los datos termodinámicos proporcionados, **justifique numéricamente** si esta reacción es termodinámicamente favorable a 298 K.

Cálculos:

¿Es la reacción termodinámicamente favorable?

Si

No

La disociación del agua puede ser realizada electroquímicamente usando dos electrodos conectados a un generador e inmersos en una solución acuosa acidificada (Fig. 1). Se forman burbujas de gas en ambos electrodos.

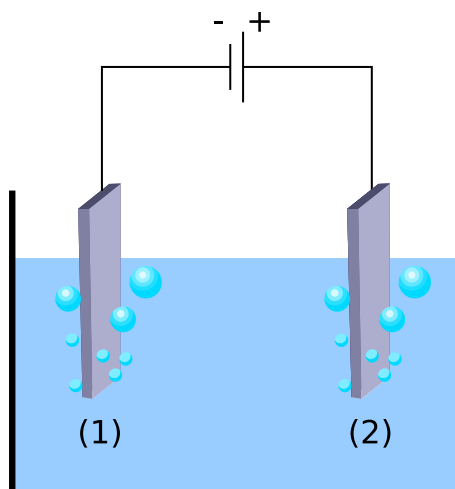


Fig. 1 – Celda electroquímica para la disociación del agua.

3. **Escriba** las semi-reacciones electroquímicas balanceadas que ocurren en los electrodos.

Electrodo (1):

Electrodo (2):

4. Usando solamente los datos termodinámicos proporcionados (o su resultado a la pregunta 2), **determine** la condición que requiere el voltaje aplicado entre los electrodos ΔE_{th} para que el proceso sea termodinámicamente favorable. Asuma que todos los reactivos y productos están en su estado estándar. **Marque** la condición correcta y **proporcione** el valor numérico con 3 decimales.

Cálculo:

- $\Delta E_{th} =$
- $\Delta E_{th} >$ V (proporcione su resultado con 3 decimales)
- $\Delta E_{th} <$

Si usted no pudo calcular ΔE_{th} , utilice el valor 1,200 V para el resto del problema

Experimentalmente, se necesita un voltaje más alto para observar la disociación del agua. Cuando se utiliza un cátodo de Pt, el voltaje mínimo necesario para disociar el agua ΔE_{min} depende de la naturaleza del ánodo (vea la Tabla).

Ánodo	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

La diferencia entre ΔE_{\min} y ΔE_{th} determina las pérdidas energéticas en la celda electroquímica.

5. **Determine** la eficiencia η_{elec} (fracción de la potencia que se utiliza para dissociar el agua) en función de ΔE_{th} y ΔE_{\min} . Asumiendo que el valor de la corriente I es el mismo, **calcule** la eficiencia para la electrólisis del agua con un cátodo de Pt y un ánodo de Fe_2O_3 . **Determine** cuál es el ánodo más eficiente.

$\eta_{\text{elec}} =$

Eficiencia cuando se usan electrodos de Pt y a Fe_2O_3 :

$\eta_{\text{elec}} =$ %

Ánodo más eficiente:

Si no pudo calcular η_{elec} , utilice el valor $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ para el resto del problema.

Una alternativa a la electrólisis del agua es la disociación fotocatalítica del agua. En este caso se utiliza un semiconductor que se activa al absorber parte del espectro solar.

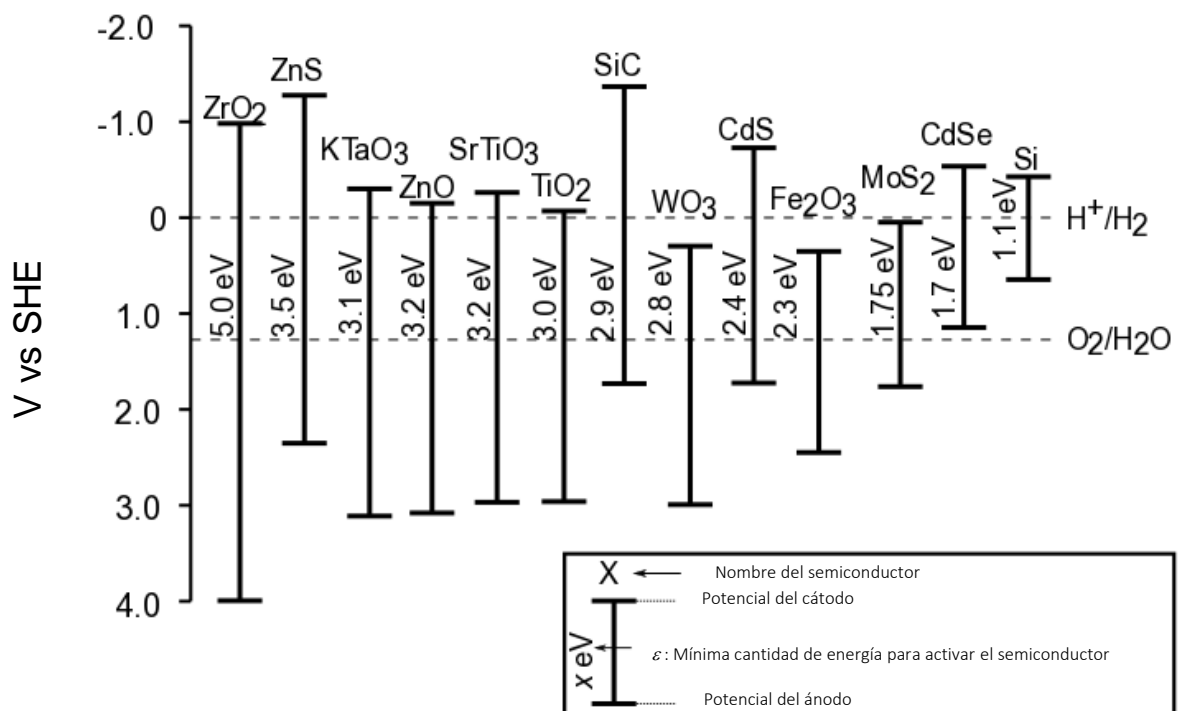


Fig. 2 – Condición de activación, y potencial de los electrodos para los distintos semiconductores. Las líneas punteadas corresponden a los potenciales de oxidación y reducción del agua. SHE es el Potencial Estándar de un electrodo de Hidrógeno.

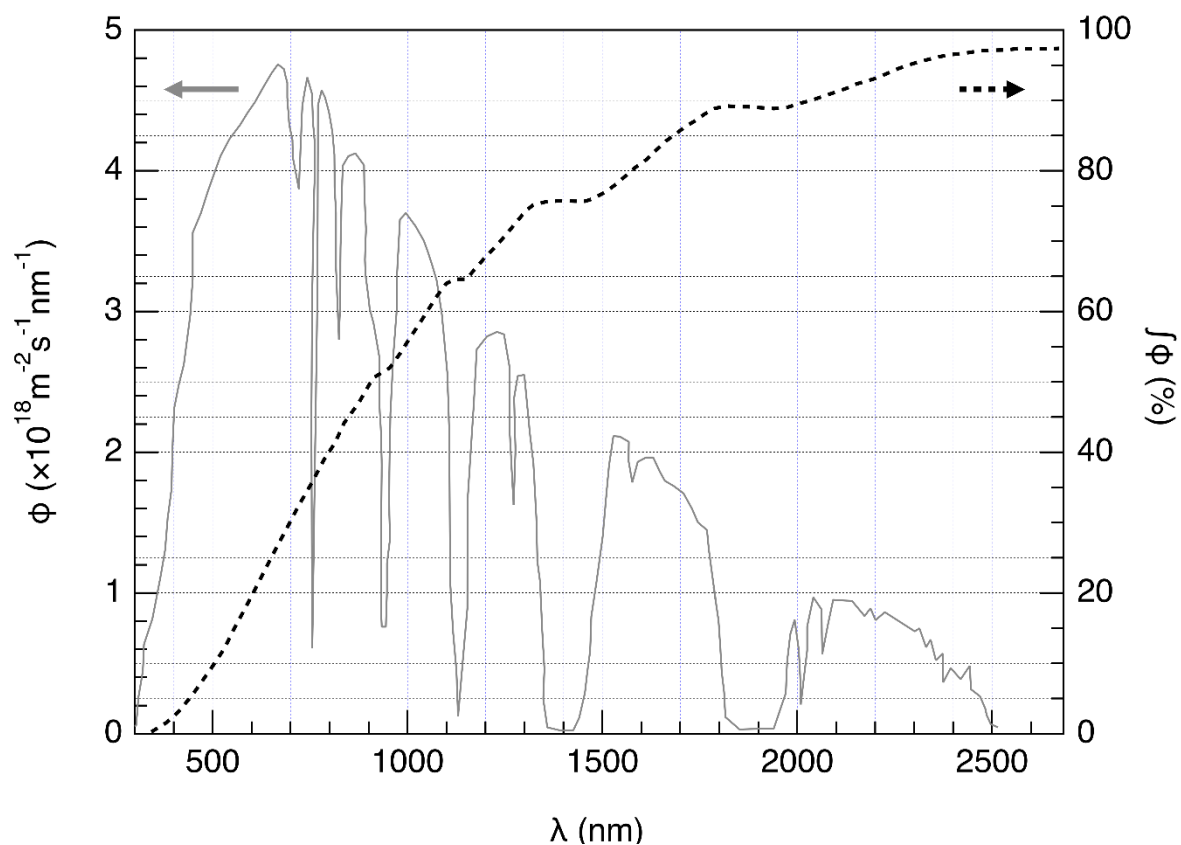


Fig. 3 – **Eje izquierdo:** Espectro de distribución del flujo solar de fotones ϕ . El flujo de fotones es el número de fotones por unidad de área que irradian al semiconductor por unidad de tiempo. **Eje derecho** y línea pespunteada: flujo de fotones acumulado (es decir, la fracción del flujo solar de fotones que se absorbe hasta una determinada longitud de onda).

6. **Estime** la fracción del flujo solar de fotones que puede activar los siguientes semiconductores: TiO_2 , CdS , Si. **Justifique** sus resultados mostrando explícitamente las ecuaciones y las unidades usadas para su cálculo.

Explicación/cálculo:

	Fracción aproximada
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

La activación de un semiconductor resulta en una modificación en los potenciales de superficie. Por lo tanto, este material puede ser considerado como dos electrodos con una diferencia de potencial.

7. Usando la data en la Fig 2, **escoja** el(los) semiconductor(es) en la siguiente lista que, una vez activados, pueden actuar como ánodo y cátodo para la disociación del agua.

<input type="checkbox"/> ZrO ₂	<input type="checkbox"/> ZnO	<input type="checkbox"/> TiO ₂	<input type="checkbox"/> WO ₃
<input type="checkbox"/> CdS	<input type="checkbox"/> Fe ₂ O ₃	<input type="checkbox"/> CdSe	<input type="checkbox"/> Si

8. **Determine** el semiconductor que, una vez usado como ánodo y cátodo, debe ser más eficiente en la disociación del agua en presencia de luz solar.

Recientemente, se estudió la formación de H₂ y O₂ irradiando un semiconductor con un simulador solar a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y p_{atm} . Usando una potencia de incidencia de luz solar de $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ y un semiconductor (fotoelectrodo) de superficie $S = 16\text{ mm}^2$, se formaron $V = 0.37\text{ cm}^3$ de H₂(g) después de $\Delta t = 1$ hora de reacción.

9. **Calcule** la eficiencia η_{direct} de la conversión.

Cálculo:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \quad \quad \%$$

Si no pudo calcular η_{direct} , utilice $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ el resto del problema.

Dos formas de conversión de energía solar en hidrógeno pueden ser comparadas: fotocátalisis directa, y fotoelectrólisis indirecta en la que se combina un panel fotovoltaico con una celda de electrólisis. La eficiencia de un panel fotovoltaico es de $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Compare** las eficiencias de las dos formas de conversión, η_{direct} y $\eta_{\text{indirecto}}$, usando Fe_2O_3 y Pt como los electrodos para la electrólisis.

Cálculo:

$\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3 5%	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Score													

Problema T3: Sobre el cloruro de plata

Datos a 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Constante de formación del complejo } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potenciales con respecto al electrodo estándar de hidrógeno:

$$\text{Potencial estándar de } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Potencial aparente de } \text{O}_2(\text{ac})/\text{HO}^-(\text{ac}) \text{ (en agua de mar)}: E'(\text{O}_2(\text{ac})/\text{HO}^-(\text{ac})) = 0,75 \text{ V}$$

Parte A: Citas de una clase de química de Louis Joseph Gay-Lussac

Las siguientes citas son de una clase de química de Louis Joseph Gay-Lussac (químico y físico francés, 1778-1850) y se refieren a algunas propiedades del cloruro de plata.

Cita A: "Ahora hablaré sobre el cloruro de plata, un sólido blanco como la leche. Se obtiene fácilmente vertiendo ácido clorhídrico en una solución acuosa de nitrato de plata".

Cita B: "Esta sal no tiene sabor ya que es insoluble".

Cita C: "Este compuesto es completamente insoluble en alcoholes e incluso ácidos, excepto en el ácido clorhídrico concentrado en el que se disuelve fácilmente".

Cita D: "Por otro lado, el cloruro de plata es altamente soluble en solución acuosa de amoníaco".

Cita E: "Entonces, podemos hacer que el cloruro de plata vuelva a aparecer agregando un ácido que reaccione con el amoníaco".

Cita F: "Si tomas un recipiente hecho de plata para evaporar agua salada de mar, obtendrás cloruro de sodio impuro, mezclado con un sólido blanco como la leche".

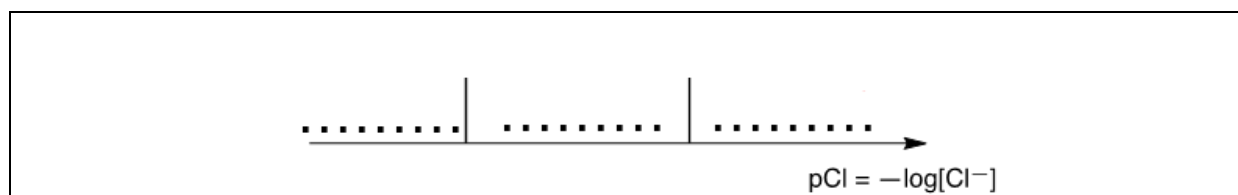
1. **Cita A:** Escriba la ecuación química balanceada para la síntesis del AgCl(s) .

2. **Cita B:** Calcule la solubilidad s de AgCl(s) en agua a 298 K en mol L^{-1} .

Cálculo:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Cita C:** En una solución muy concentrada de iones cloruro, se forma un complejo de estequiometría 1: 2. En el siguiente eje cualitativo (con un aumento de pCl de izquierda a derecha), **coloque** en cada espacio la especie de plata que es predominante.



Cita D: Cuando se agrega amoníaco al cloruro de plata, se forma un complejo definido con estequiometría n .

4. **Escriba** la ecuación química balanceada para la síntesis del complejo $[Ag(NH_3)_n]^+$ a partir de cloruro de plata y **calcule** la constante de equilibrio correspondiente.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$

Si no pudo calcular K , utilice el siguiente valor para el resto del problema: $K = 10^{-3}$

5. El amoníaco se agrega a 0,1 mol de cloruro de plata en 1 L de agua hasta que el último grano de sólido desaparece. En este momento, $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determine** la estequiometría del complejo ignorando los efectos de dilución.

Cálculo:

$n =$

6. **Escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la Cita E.

7. Suponiendo que el agua de mar es ligeramente básica y rica en oxígeno, y que el metal de plata puede reducir al oxígeno en tales condiciones, **escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del sólido mencionado en la **Cita F**. Utilice un coeficiente estequiométrico de 1 para el oxígeno. **Calcule** su constante de equilibrio a 298 K.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$

Parte B: El método de Mohr

El método de Mohr se basa en la titulación colorimétrica de Cl^- por Ag^+ en presencia de cromato de potasio (2K^+ , CrO_4^{2-}). Tres gotas ($\sim 0,5$ mL) de una solución de K_2CrO_4 a aproximadamente $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ se agregan a $V_0 = 20,00$ mL de una solución de cloruro de sodio de concentración desconocida C_{Cl} . Esta solución luego se titula con nitrato de plata (Ag^+ , NO_3^-) a $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, lo que inmediatamente resulta en la formación del sólido A. Aparece un precipitado rojo (sólido B) a $V_{\text{Ag}} = 4.30$ mL.

8. **Escriba** las ecuaciones balanceadas de las dos reacciones que ocurren durante el experimento. **Calcule** las constantes de equilibrio correspondientes.

$K^{\circ}_1 =$
$K^{\circ}_2 =$

9. **Identifique** los sólidos.

Sólido A:
Sólido B:

10. **Calcule** la concentración desconocida C_{Cl} de iones de cloruro en la solución de cloruro de sodio.

Cálculo:
$C_{\text{Cl}} =$ mol L^{-1}
<i>Si no pudo calcular C_{Cl}, utilice el valor $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ para el resto del problema.</i>

11. **Calcule** el volumen mínimo $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ para el cual el $\text{AgCl}(\text{s})$ precipita.

Cálculo:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Calcule** la concentración residual $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ de los iones cloruro cuando el cromato de plata comienza a precipitar. **Justifique** por qué el CrO_4^{2-} es un buen indicador de punto final al comparar dos valores.

Cálculo:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} es un buen indicador de punto final de titulación porque:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Score									

Problema T4: De la pólvora al descubrimiento del yodo

En el siglo XIX, el empresario francés B. Courtois se especializó en la producción del nitrato **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$), utilizado en la pólvora. **A** era inicialmente importado de Asia y luego producido a partir del nitrato **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) utilizando una reacción de intercambio con el compuesto **C** que es obtenido a partir de las algas.

- Determine** las fórmulas de los nitratos **A** y **B** sabiendo que son sales anhidras de metales alcalinos o alcalinotérreos (M_A y M_B). Uno de los nitratos no contiene más de 1% en masa de impurezas no metálicas, mientras que el otro contiene 9 ± 3 % en masa de impurezas. El contenido de los metales M_A y M_B en las muestras es de 38,4 % m/m y 22,4 % m/m, respectivamente. **Justifique** su respuesta con cálculos.

A: _____ y B: _____

Para obtener **A**, 262,2 g del compuesto sólido **C** se agregaron a una disolución que contiene 442,8 g de **B**. Se sabe que **B** está en exceso. Como resultado, se formaron 190,0 g de precipitado blanco **D** que se eliminaron por filtración. El filtrado se evaporó y la mezcla sólida obtenida, **E**, se calentó hasta que la masa de la muestra (que solo contenía nitritos, NO_2^-) se equilibró a un valor constante. El único

producto gaseoso obtenido fue oxígeno: 60,48 L a 0 °C a 1 atm (el oxígeno puede ser considerado como un gas ideal).

2. **Calcule** la composición (en % m/m) de la mezcla **E** considerando que contenía únicamente los compuestos **A** y **B** sin impurezas, y que **C** se utilizó en estado anhídrico y puro.

% m/m de **A**: y de **B**:

3. **Determine** las fórmulas de los compuestos **C** y **D** y **escriba** la ecuación química balanceada de la reacción entre **B** y **C**

C: **y D:**

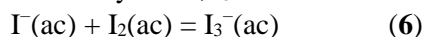
Reacción entre **B** y **C:**

En 1811, cuando trabajaba con cenizas de algas, Courtois observó que los recipientes de cobre se desgastaban más rápido de lo habitual. Mientras estudiaba este fenómeno, su gato entró al laboratorio y derramó una solución de ácido sulfúrico concentrado en cenizas de algas secas: vapores violetas salieron instantáneamente del recipiente (**1**, el ácido sulfúrico es el agente oxidante). ¡El yodo (I_2) acababa de ser descubierto! El yodo provocaba la corrosión del cobre (**2**). Debido a las aplicaciones medicinales del yodo, Courtois desarrolló un nuevo método para producirlo mediante la reacción de algas con cloro (**3**). Hoy en día, el yodo se prepara a partir del conjunto de reactivos (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) or (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Escriba** las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones **1–5**.

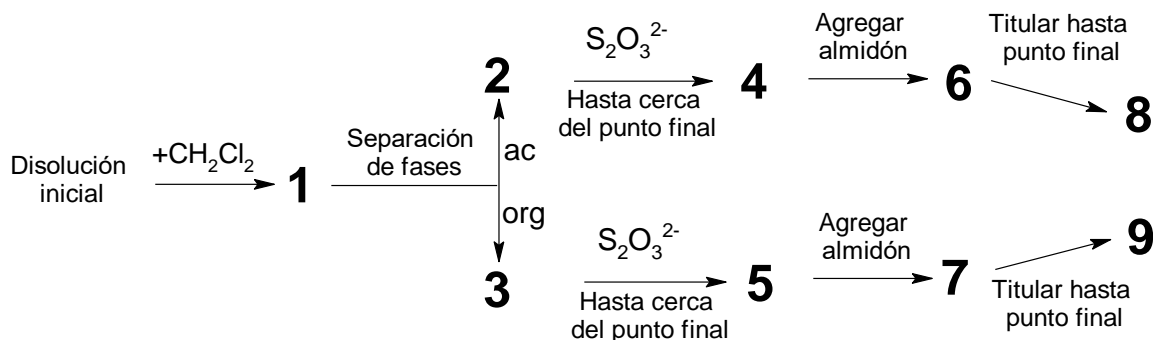
1
2
3
4
5

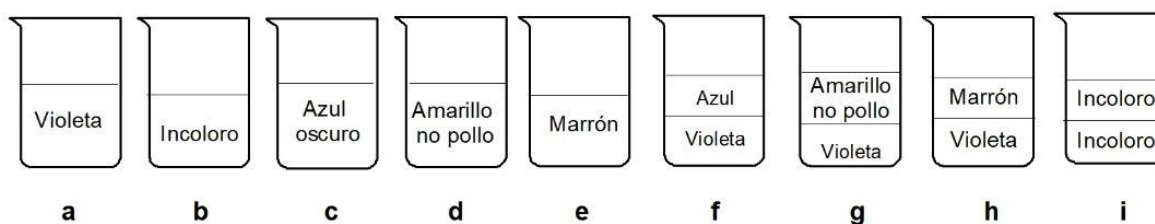
La solubilidad del yodo es muy baja en agua, pero aumenta significativamente cuando se agregan iones de yoduro. Juntos forman iones como el triyoduro, I_3^- :



El equilibrio (**6**) se puede estudiar mediante la extracción de I_2 con diclorometano. De hecho, I^- y I_3^- no se disuelven en disolventes orgánicos pero el I_2 sí y, cuando se extrae, está 15 veces más concentrado en diclorometano que en agua.

Se realizó el siguiente experimento. Para preparar la disolución inicial, se disolvieron unos pocos cristales de yodo sólido en 50,0 ml de una solución acuosa de yoduro de potasio (0,1112 g). Luego, se agregaron 50,0 mL de diclorometano y la mezcla se agitó vigorosamente hasta alcanzar equilibrio. Después de la separación de fases, cada fase se valoró con 16,20 mL (fase orgánica) y con 8,00 ml (fase acuosa) de la solución acuosa estándar de tiosulfato de sodio pentahidratado (14,9080 g en 1,000 L de disolución) en presencia de almidón. El proceso se representa esquemáticamente a continuación:





5. **Encuentre** la correspondencia entre las etapas en el esquema (1–9) y las representaciones esquemáticas (a–i).

Etapa	Imagen
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Escriba** las ecuaciones químicas balanceadas para las dos posibles reacciones químicas en la fase acuosa durante la titulación que involucra especies de yodo y tiosulfato de sodio.

7. **Calcule** la masa de yodo empleada para preparar la disolución inicial.

$m(\text{I}_2) =$ g

8. Calcule la constante de equilibrio K° para el equilibrio de la reacción (6).

$K^\circ =$

Problem T5 8%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
Score														

Problema T5: Complejos de azobenceno – β -ciclodextrino para la formación de nanomáquinas

Las nanomáquinas son ensamblajes moleculares que permiten la transformación de energía en movimientos nanomoleculares que sirven para transporte de drogas farmacéuticas. Numerosas nanomáquinas usan la fotoisomerización de los compuestos azo ($R-N=N-R'$)

1. **Dibuje** los estereoisómeros del azobenceno ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) y **dibuje** una línea entre los dos átomos de carbono que se encuentran más lejanos el uno del otro. **Compare** estas dos distancias (d_{trans} and d_{cis}).

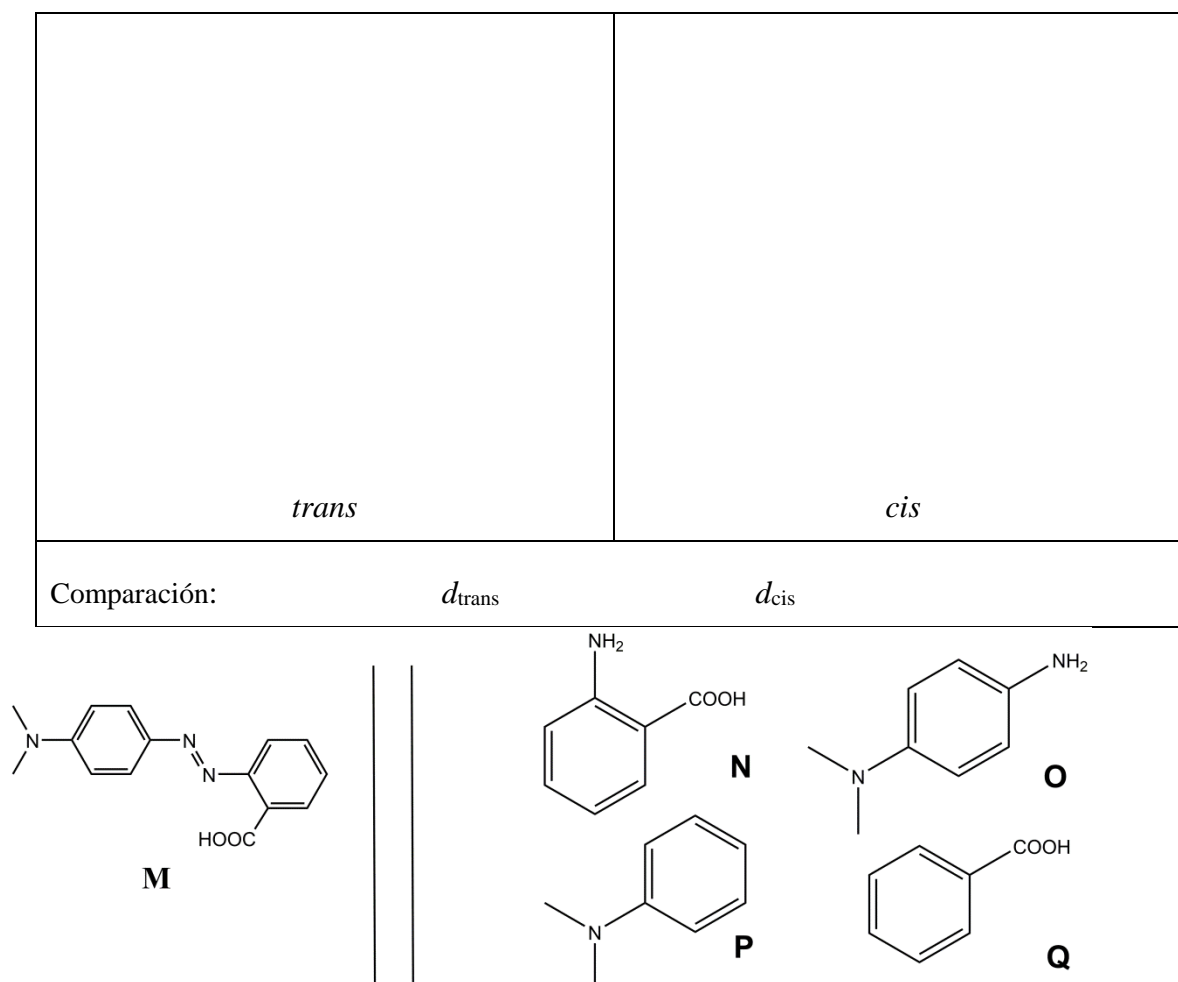


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

2. **M** puede ser sintetizado en dos pasos a partir de reactivos simples (Fig. 1). **Seleccione** entre los reactivos sugeridos (**N** a **Q**) aquellos que resultan en una gran regioselectividad para **M**. El nitrito de sodio ($NaNO_2$) en una solución fría de ácido clorhídrico es utilizado como un reactivo en el primer paso de la síntesis.

Reactivos: y

Determinación de la constante de asociación K_t

β -ciclodextrino (**C**, Fig. 2) es un heptámero cíclico de glucosa que puede formar complejos de inclusión con los compuestos azo. En las partes 3-6 de este problema, se determinará espectroscópicamente la constante de asociación K_t , que corresponde a la formación del complejo de inclusión CM_{trans} (Fig. 2).

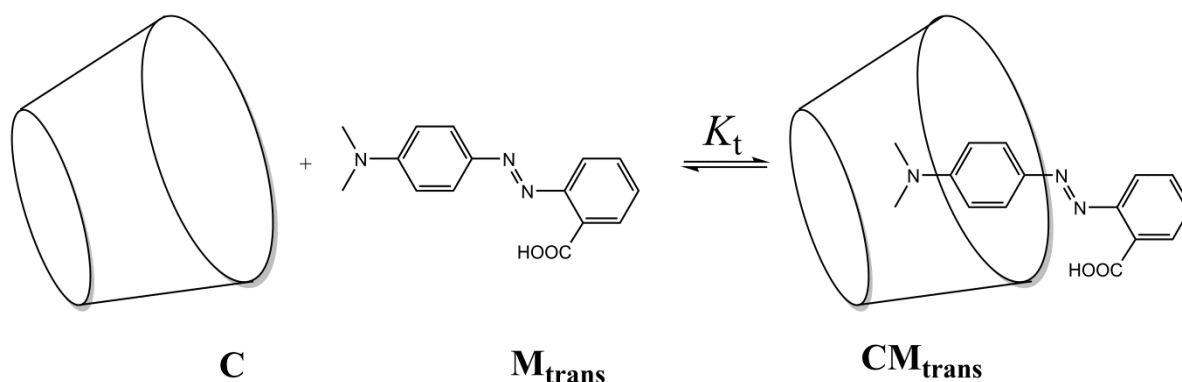


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión CM_{trans} .

Varias soluciones son preparadas mezclando **C** y M_{trans} en diferentes proporciones para obtener concentraciones iniciales $[C]_0$ y $[M_{trans}]_0$. Mientras $[M_{trans}]_0$ es el mismo para todas las soluciones, $[C]_0$ varía. Se monitorea, a una longitud de onda fija, la evolución de la diferencia de absorbancia ΔA entre la absorbancia de cada solución y la de una solución de M_{trans} puro. Note que los coeficientes de absorción molar de CM_{trans} y M_{trans} son respectivamente $\epsilon_{CM_{trans}}$ y $\epsilon_{M_{trans}}$. L es la longitud de la cubeta. La absorbancia de **C** (ϵ_C) es despreciable.

3. Demuestre que $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ y exprese α en función de constante(s) conocida(s)

Demostración:

$$\alpha =$$

4. **Demuestre** que, cuando C está en gran exceso con respecto a M_{trans} (i.e. $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), la concentración de C es aproximadamente constante $[C] \approx [C]_0$.

Demostración:

5. **Demuestre** que, cuando C está en gran exceso con respecto a M_{trans} (i.e. $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ y **exprese** β in función de constante(s) y concentración(es) iniciales.

Demostración:

$$\beta =$$

6. **Determine** K_t usando la siguiente curva experimental (Fig. 3).

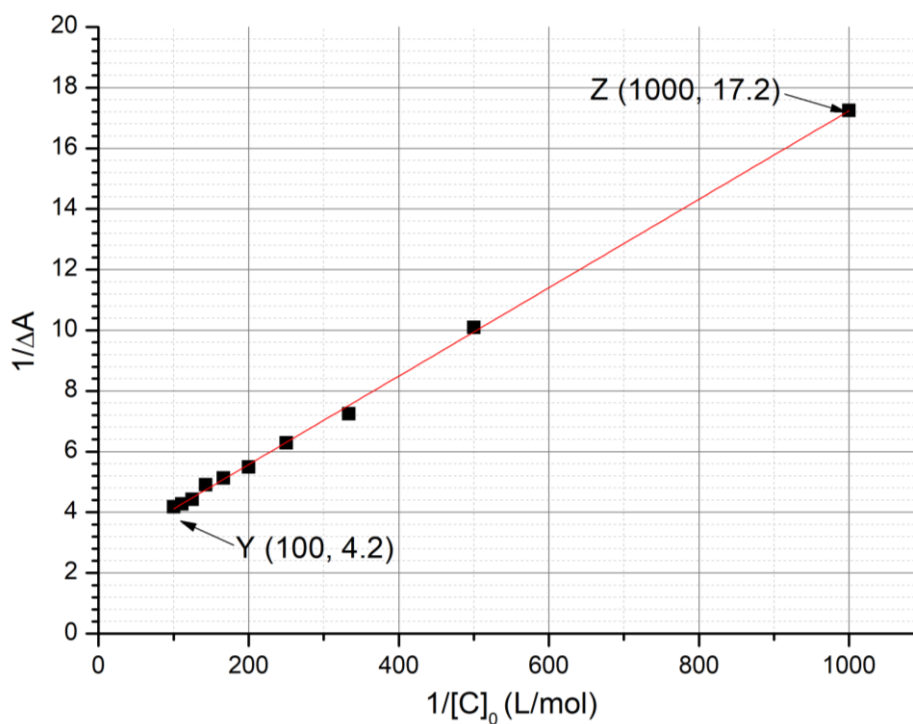


Fig. 3 $1/\Delta A$ en función de $1/[C]_0$.

Cálculos:

$$K_t =$$

Determinación de la constante de asociación K_c

En las partes 7-9, se determinará a través de estudios cinéticos la constante de asociación K_c correspondiente a la formación del complejo de inclusión CM_{cis} a partir de M_{cis} . Una muestra que contiene sólo M_{trans} es irradiada para producir una cantidad conocida de M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (libre o acomplexado) luego isomeriza térmicamente a M_{trans} . En la ausencia de C , la isomerización sigue una cinética de primer orden con constante de velocidad k_1 . Todos los equilibrios de complejación son más rápidos que los procesos de isomerización. El esquema cinético correspondiente a este experimento se presenta en la Fig. 4.

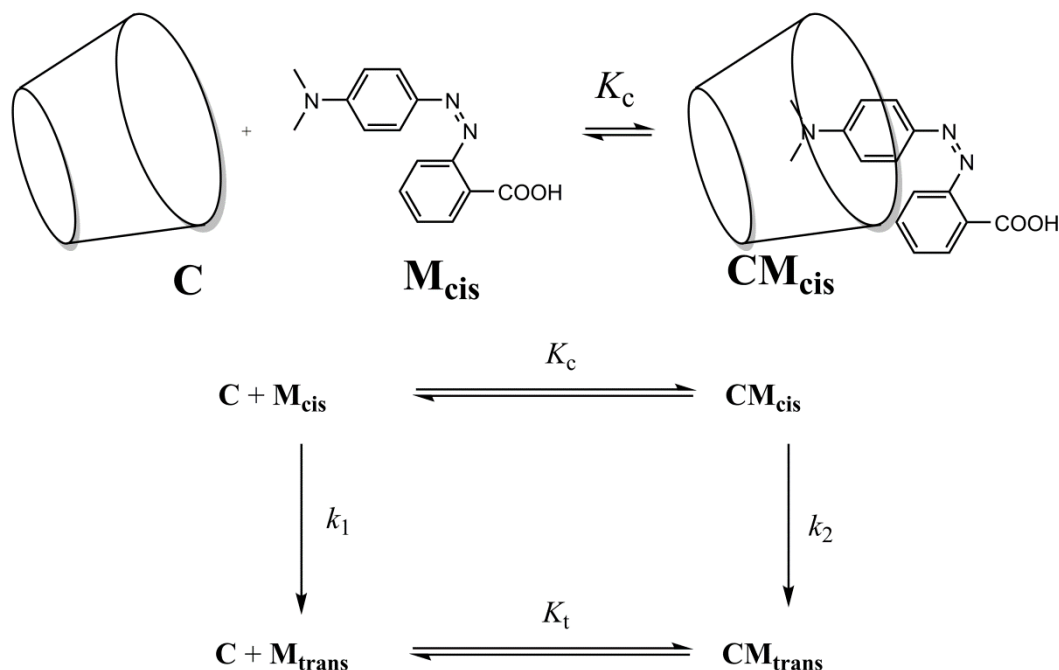


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de M_{cis} en presencia de C .

La velocidad de desaparición r para la cantidad de total de M_{cis} (libre y acomplexado) está definida como

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimentalmente, r sigue una ley cinética de pseudo-primer orden con una constante de reacción k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Demuestre** que $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ y **expresé** γ y δ en términos de constante(s) conocida(s).

Demostración:

$$\gamma = \qquad \qquad \qquad \text{and} \qquad \qquad \delta =$$

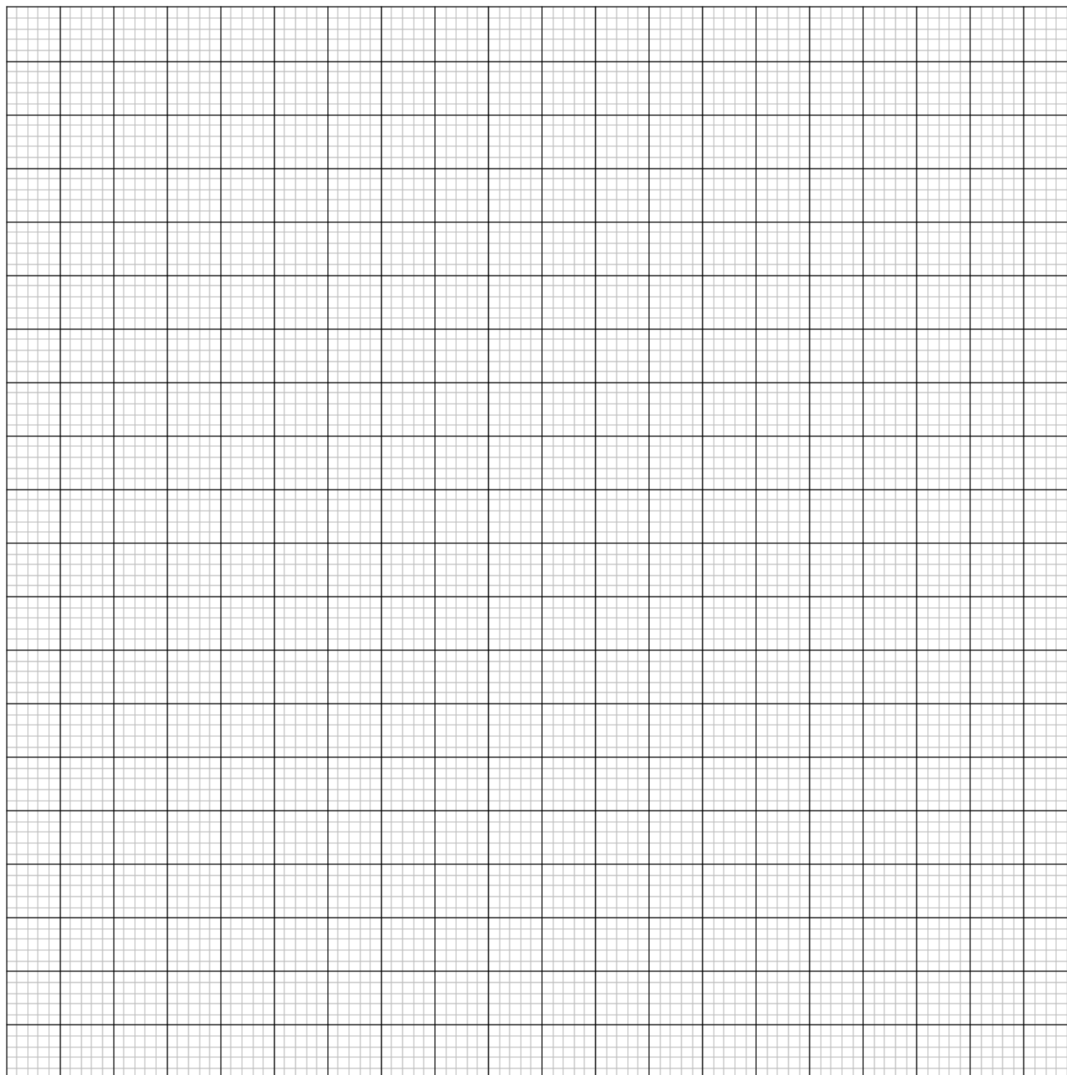
8. **Seleccione** en qué condición(es) el tiempo de vida media $t_{1/2}$ asociado a k_{obs} puede ser expresado como $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ considerando que $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$. **Justifique** su respuesta con cálculos.

- La isomerización del M_{cis} es muy lenta dentro del ciclodextrino
- La isomerización del M_{cis} cuando está libre
- CM_{cis} es muy estable
- CM_{trans} es muy estable

Demostración:

9. Asumiendo que la(s) condición(es) de la parte 8 se satisfacen, **determine** K_c usando una regresión lineal con la data presentada a continuación. Puede usar una calculadora o graficar.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Ecuación de la regresión lineal:

$$K_c =$$

Formación de nanomáquinas

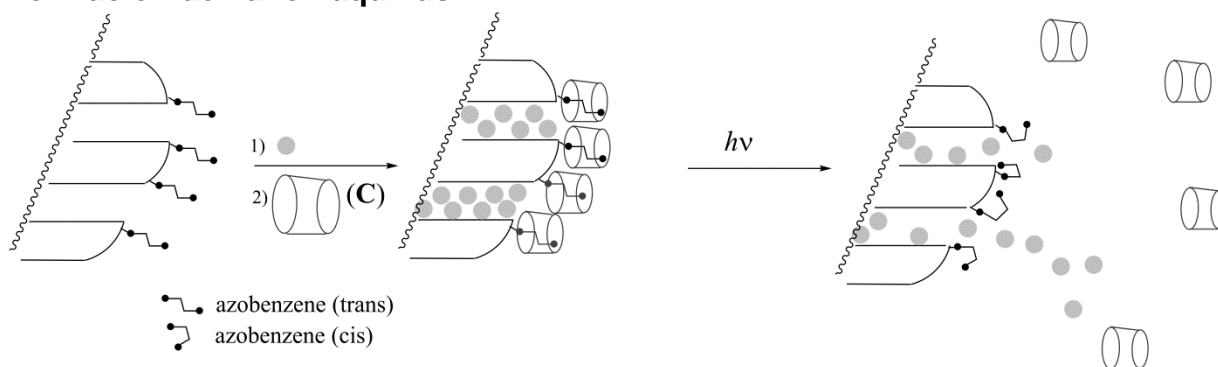


Fig. 5 – Ruptura de un complejo de inclusión azobenceno-ciclodextrino inducida por una fotoisomerización que permite el transporte de un colorante (círculos grises).

Otro compuesto de azobenceno (para el cual $K_c \ll K_t$) se encuentra inicialmente en la forma *trans* y enlazado covalentemente con silica (Fig. 5). Los poros de silica están llenos de un colorante (rodamina B, círculos grises en la Fig. 5). Al añadir C, se forma un complejo de inclusión que bloquea los poros e impide la salida del colorante.

10. **Seleccione** la condición más apropiada (una sola opción) para que los poros se encuentren inicialmente bloqueados en presencia de C, y que el colorante salga con irradiación.

- $K_t \gg 1$
- $K_t \gg 1$ y $K_c \ll 1$
- $K_t / K_c \ll 1$
- $K_t \gg 1$ y $K_c \gg 1$
- $K_c \ll 1$

Este polvo de azobenceno-silica es cargado inicialmente con un colorante y colocado en la esquina de una cubeta (Fig. 6) para que el azobenceno no entre en solución. El polvo es irradiado a una longitud de onda λ_1 para activar la salida del colorante de los poros (Fig. 5). Para monitorear esta salida vía espectroscopía de absorbancia, se mide la absorbancia de la solución a una longitud de onda λ_2 .

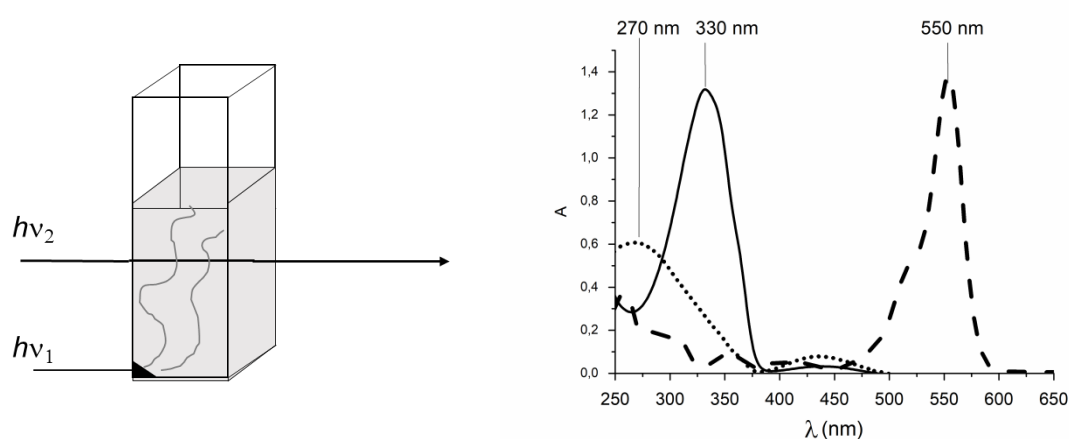


Fig. 6 – *Izquierda*: montaje experimental usado para monitorear la salida del colorante; *derecha*: espectro de absorción del *trans*-azobenceno (línea), *cis*-azobenceno (línea punteada) y rodamina B (línea pespunteada).

11. **Determine** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

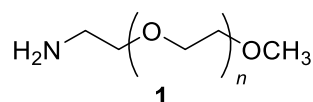
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Score										

Problema T6: Caracterización de un polímero en bloque

Los polímeros en bloque se obtienen conectando covalentemente diferentes polímeros (bloques) y por ende tienen propiedades únicas como la habilidad de auto-ensamblarse. En este problema, la síntesis y caracterización de este tipo de macromolécula es estudiado.

Estudio del primer bloque



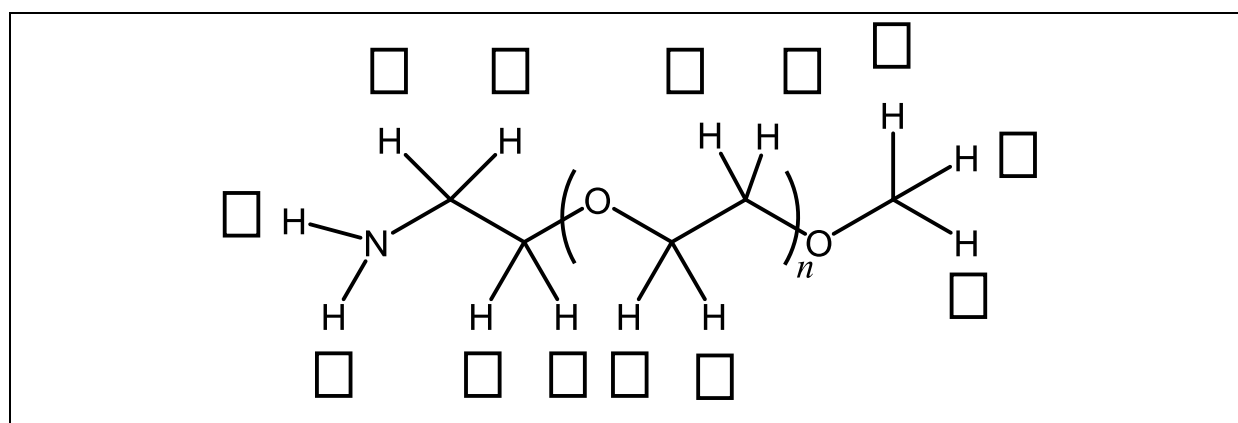
En esta primera parte del problema, estudiaremos el homopolímero **1** (α -metoxi- ω -aminopoli(etilenglicol) soluble en agua.

El espectro de ^1H RMN de **1** (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) presenta las siguientes señales:

Índice	δ (ppm)	Área del Pico
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

Tabla 1, *en presencia de D_2O , la señal a 2,7 ppm desaparece.

1. **Asigne** las señales de ^1H RMN (a, b, c, d) de la Tabla 1 a cada uno de los protones correspondientes.



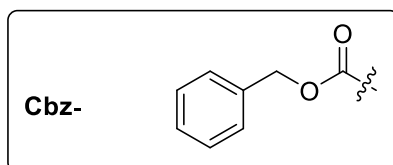
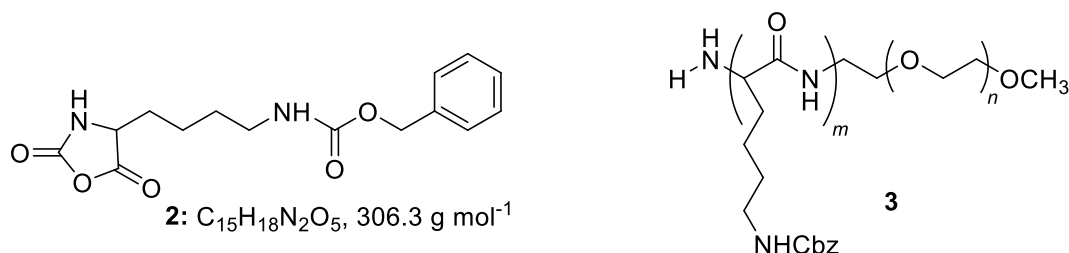
2. **Expres**e el grado de polimerización promedio n en función del área $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ del pico RMN de la unidad repetida, y el área A_{OCH_3} del pico RMN del grupo terminal metilo. **Calcule** n .

$$n =$$

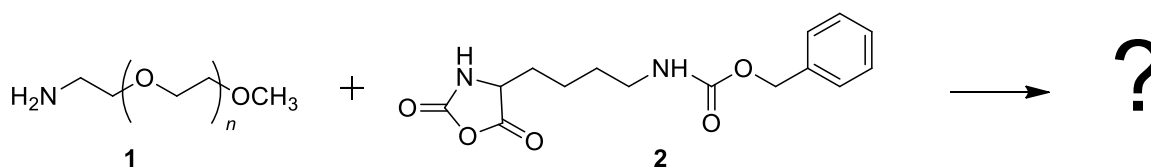
Si no pudo calcular n , use el valor $n = 100$ en el resto del problema

Estudio del polímero en dibloque

La síntesis del segundo bloque del copolímero es realizada a través de la reacción de **1** con **2** (ϵ -(benziloxicarbonilo)-lisina *N*-carboxianhídrido). Esta resulta en el polímero en bloque **3**.

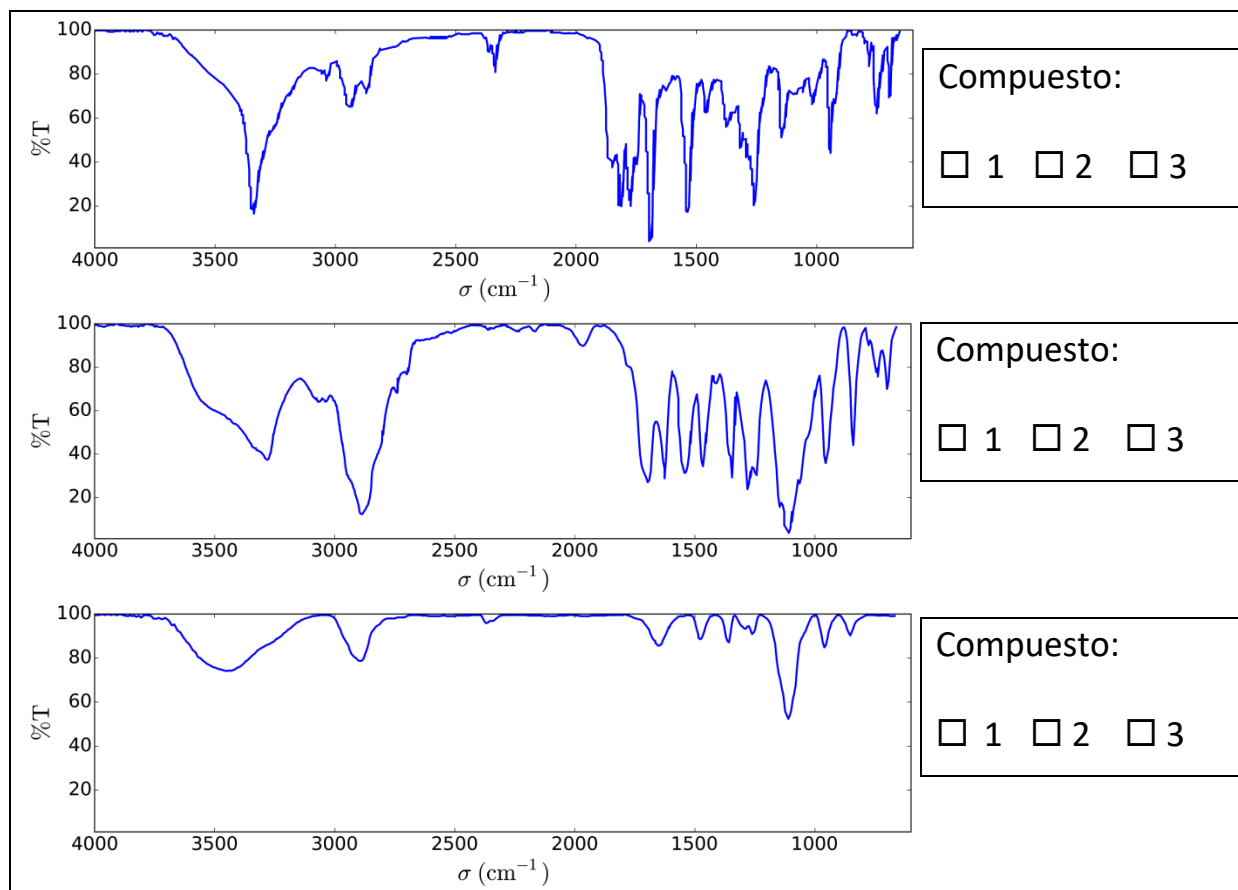


3. **Dibuje** el intermediario de la reacción que se forma en el primer paso de la adición de **1** con **2**. El segundo paso del mecanismo resulta en la formación de una molécula de gas **G**. **Dibuje** su estructura.



G:

4. Se realizan los espectros de infrarrojo (IR) para caracterizar los compuestos. **Asigne** el espectro de IR que corresponde a cada compuesto **1**, **2**, y **3**.



5. El espectro de ¹H RMN del copolímero **3** (en DMSO-*d*₆, a 60 °C, 500 MHz) es reportado en la Fig. 1. Usando algunas o todas las señales del RMN (áreas de los picos reportadas en la Tabla 2), **calcule** la masa molar número promedio M_n considerando el valor de n calculado en la pregunta 2. Para sus cálculos, **encierre** en un círculo el(los) grupo(s) de átomos que usó y **asigne** su(s) símbolo(s) correspondiente(s) (α , β , ...).

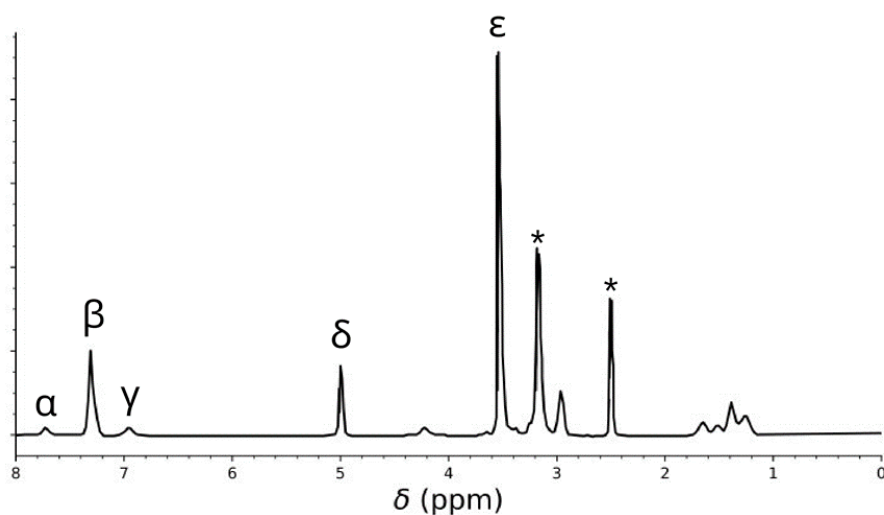
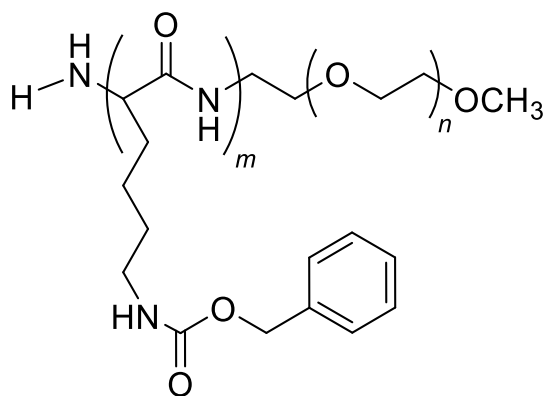


Tabla 2

Pico	Área
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Fig. 1 – las señales marcadas con * corresponden al solvente y al agua.



$M_n =$ kg mol^{-1}
Proporcione su respuesta con dos decimales

La reacción de **1** con **2** resulta en los copolímeros **3a** después de 20 h, **3b** después de 25 h, y **3c** después de 30 h de reacción a 40 °C. Los resultados de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC por sus siglas en inglés) se presentan en la Fig.2.

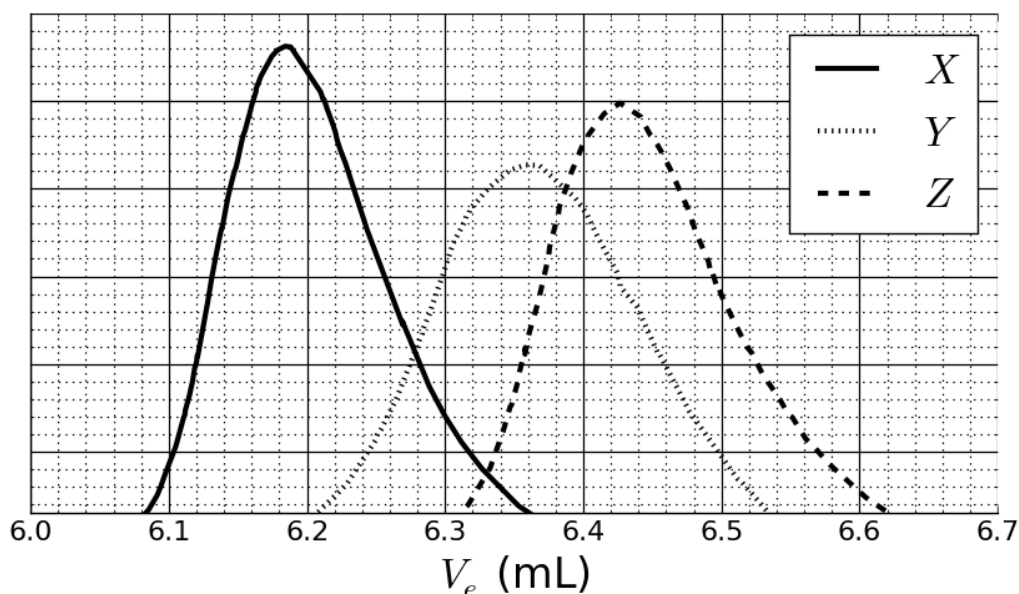


Fig. 2 – Cromatogramas de SEC de **3a**, **3b** y **3c** en función del volumen de elución, V_e .

6. Asigne las señales en la Fig. 2 a los copolímeros **3a**, **3b** y **3c**.

3a:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3b:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3c:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

Para calibrar el cromatograma, una mezcla de polímeros estándares con masas molares conocidas (3, 30, 130, 700, y 7000 kg mol⁻¹) ha sido estudiada (Fig. 3). Note que el valor logarítmico de la masa molar es lineal en función del volumen de elución, V_e .

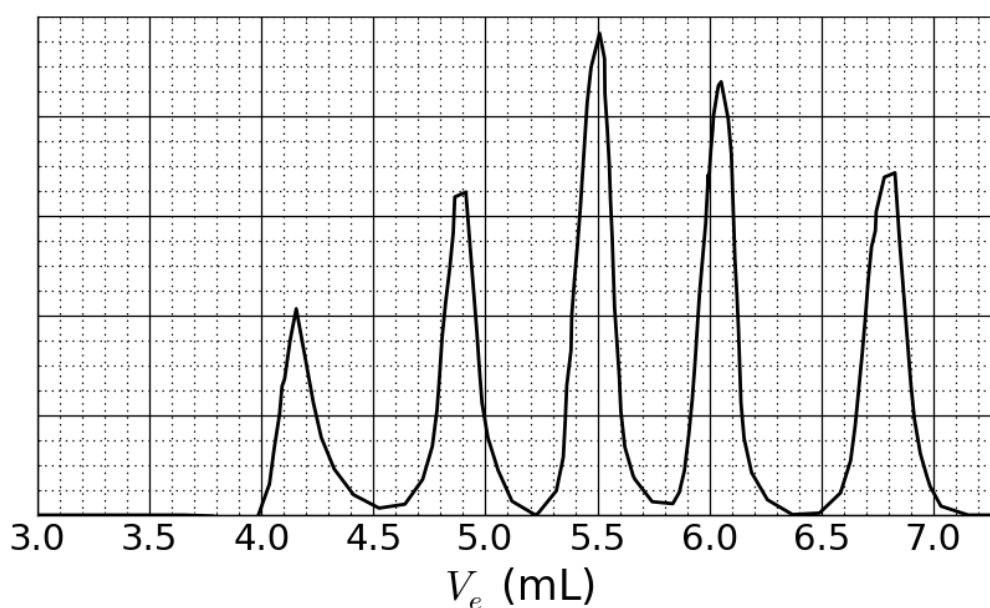
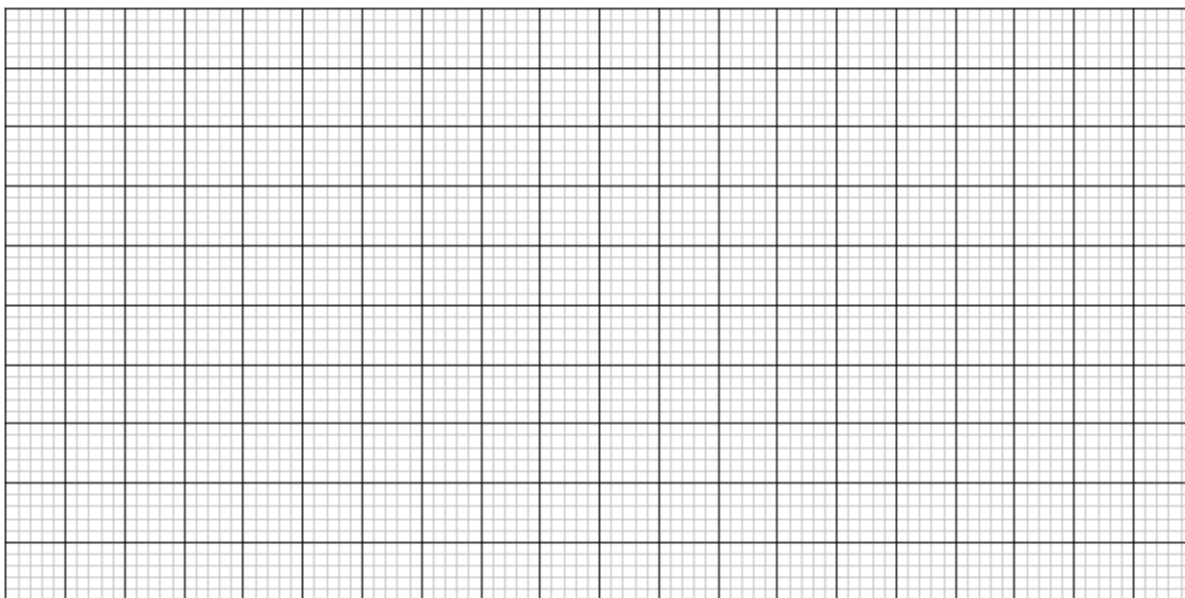


Fig. 3 – Cromatograma SEC de la mezcla de estándares.

7. Basado en las curvas de SEC en las Fig. 2 y 3, **determine** el volume de elución V_e del polímero que corresponde a la curva X y úselo para **estimar** el grado de polimerización m del segundo bloque. **Presente** detalladamente sus cálculos. Puede usar una calculadora o graficar.

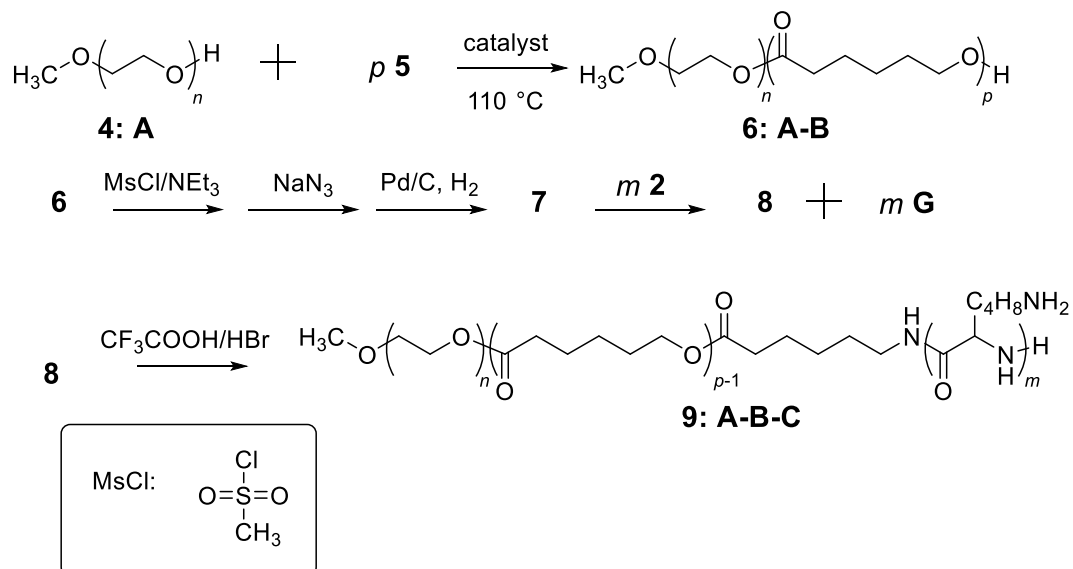
 $V_e =$

mL

 $m =$

Síntesis de un polímero en tribloque

Para aplicaciones biológicas, que involucran la formación de micelas, un copolímero en tribloque **9** puede ser sintetizado a través de la introducción de un bloque en el medio de la cadena, **B**, usando un monómero **5**.



8. **Dibuje** las estructuras de **5**, **7** y **8**.




5 (ningún producto además de **6:A-B** es obtenido)

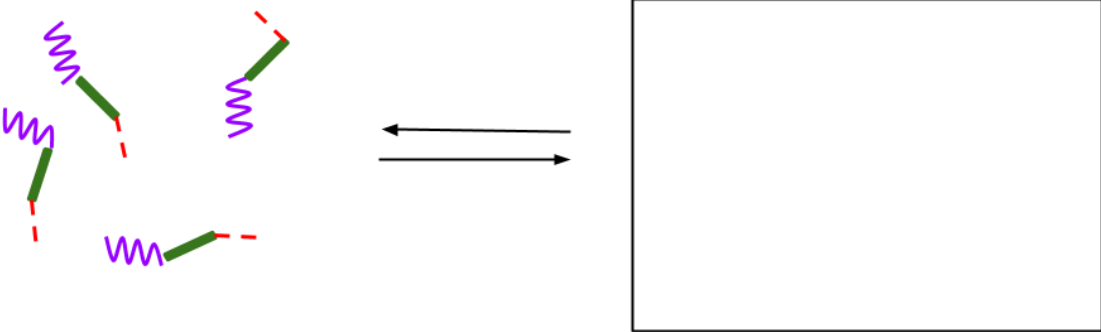
7 (un gas se forma en el paso final)

8

9. Los polímeros en bloque anfifílicos, como **9: A-B-C**, pueden ser usados para aplicaciones médicas ya que se auto-ensamblan en micelas en agua (pH=7), que sirven como transportadoras de drogas farmacéuticas. **Indique** si cada bloque del copolímero es hidrofílico o hidrofóbico. **Dibuje** un esquema de la micela sólo con 4 cadenas de polímero.

A:	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico
B:	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico
C:	<input type="checkbox"/> hidrofóbico	<input type="checkbox"/> hidrofílico

A  **B**  **C** 



Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7 6%	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Score												

Problema T7: Movimiento del anillo en un [2]catenano

En 2016, el Premio Nobel de Química fue otorgado a J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart y B. L. Feringa “por el diseño y la síntesis de las máquinas moleculares”. Un ejemplo de éstas es el [2]catenano, una molécula que consiste en dos anillos entrelazados. En este sistema, el primer macrociclo contiene un solo ligando de fenantrolina (bidentado) y el segundo contiene dos ligandos: uno de fenantrolina y el otro de terpiridina (tridentado). Un ion de cobre es coordinado por un ligando de cada macrociclo. Dependiendo del estado de oxidación del cobre (I o II), se obtienen dos configuraciones (Fig. 1).

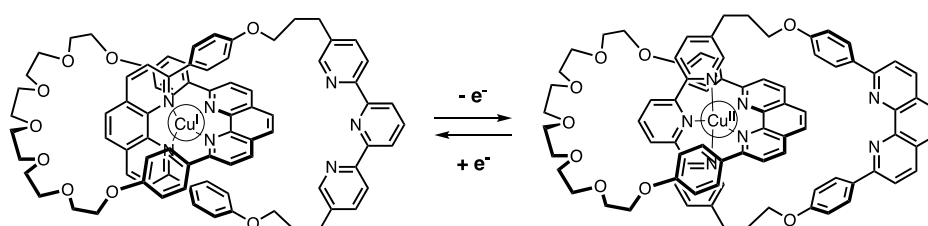
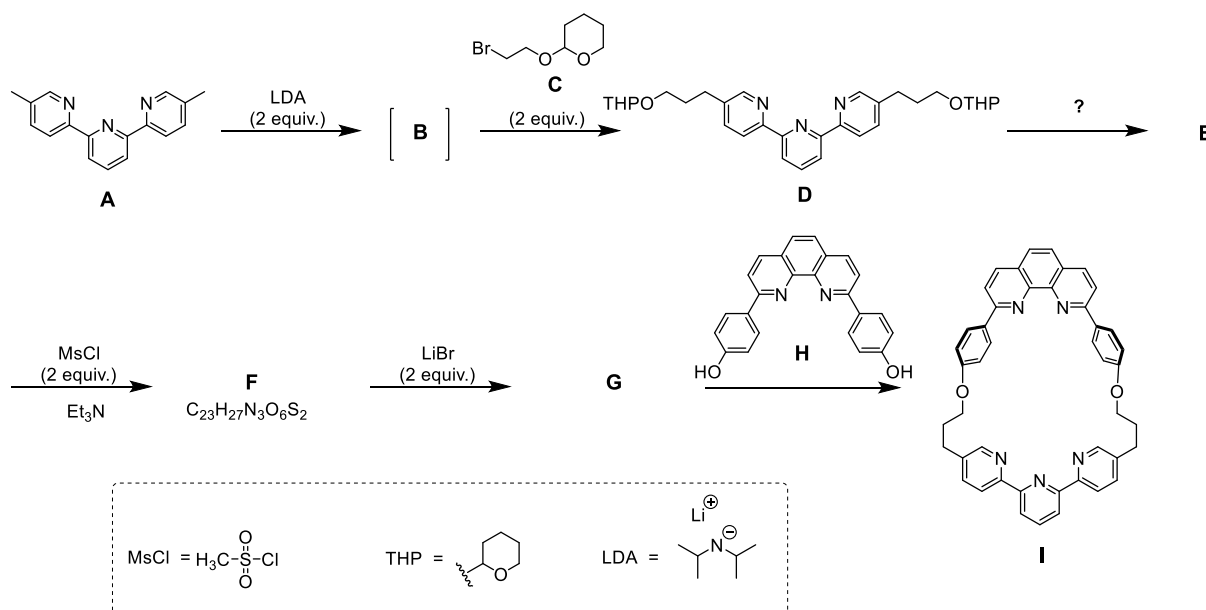


Fig. 1 – Multi-estabilidad de un anillo de [2]catenano.

La síntesis de un macrociclo es la siguiente:



1. **Dibuje** la estructura de **B**.

B

2. **Dibuje** las estructuras de **E**, **F** y **G**.

E**F****G**

3. De las siguientes condiciones de reacción, escoja cuál(es) de ella(s) puede producir **E** a partir de **D**:

- H⁺, H₂O
- OH⁻, H₂O
- NaBH₄, CH₃OH
- H₂, Pd/C, THF

4. En la estrategia sintética, MsCl se utiliza para obtener:

- Un grupo saliente
- Un grupo protector
- Un grupo desactivador
- Un grupo director

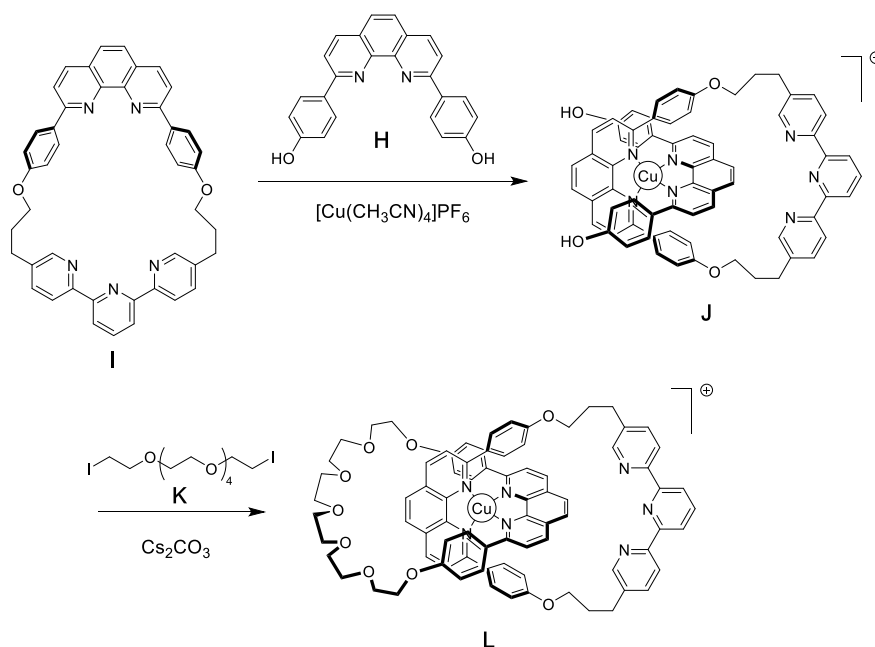
5. **G** se obtiene a través de la reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es:

- Sustitución aromática electrofílica
- Sustitución aromática nucleofílica
- S_N1
- S_N2

6. **Dibuje** el estado de transición del paso lento (limitante) de la velocidad de reacción $F \rightarrow G$, indicando la geometría 3D. Represente sólo un centro de reacción, y el carbono principal de la cadena como un grupo R.

Estado de transición:

La síntesis del [2]catenano **L** usa el efecto director (template effect) de un complejo de cobre:



7. **Escriba** la configuración electrónica del Cu(0) en su estado basal. Proporcione el estado de oxidación del Cu en el complejo **J** y escriba la configuración electrónica del Cu, en la forma iónica libre, correspondiente a **J**.

Configuración electrónica del Cu(0):

Estado de oxidación del Cu en **J**:

Configuración electrónica del Cu en **J**:

8. **Seleccione** la geometría del ion cobre en **L**. Asumiendo una geometría ideal de los ligandos alrededor del centro de cobre, **dibuje** los niveles electrónicos de los orbitales *d* sometidos al campo cristalino. **Llene** el diagrama de orbitales. **Proporcione** el máximo valor del spin (*S*) para este complejo.

La geometría del Cu en **L** es:

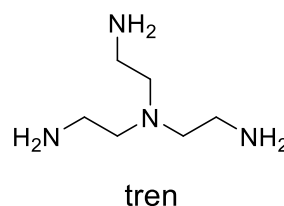
- Octaedro
 Tetraedro
 Plano cuadrado
 Bipirámide trigonal

Desdoblamiento y llenado de los orbitales *d*:

$S =$

9. De los siguientes compuestos, **seleccione** el(los) que puede(n) extraer el ion cobre en **L** para obtener [2]catenano libre:

- CH_3CN
 NH_4PF_6
 KCN
 tren



En el [2]catenano **L**, el ion cobre puede existir en dos estados de oxidación (+I) o (+II), y cada uno de ellos presenta una esfera de coordinación diferente (tetra- o penta-coordinado, respectivamente).

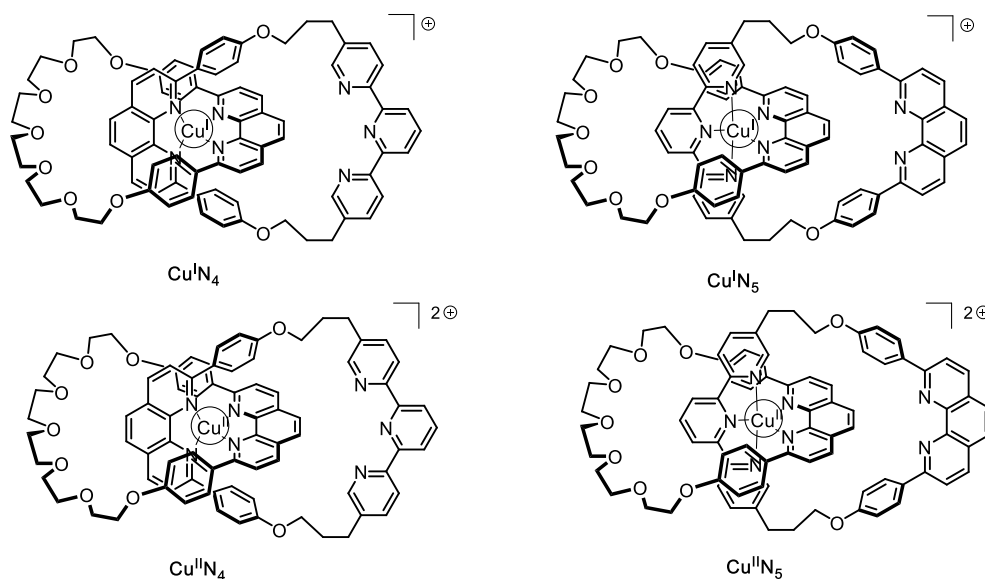


Fig. 2 – Estados del [2]catenano **L**

La estabilidad de los complejos de Cu(I) puede ser deducida comparando sus estructuras electrónicas con las de un gas noble.


10. **Rellene** o **marque** los espacios en blanco de las siguientes preguntas:

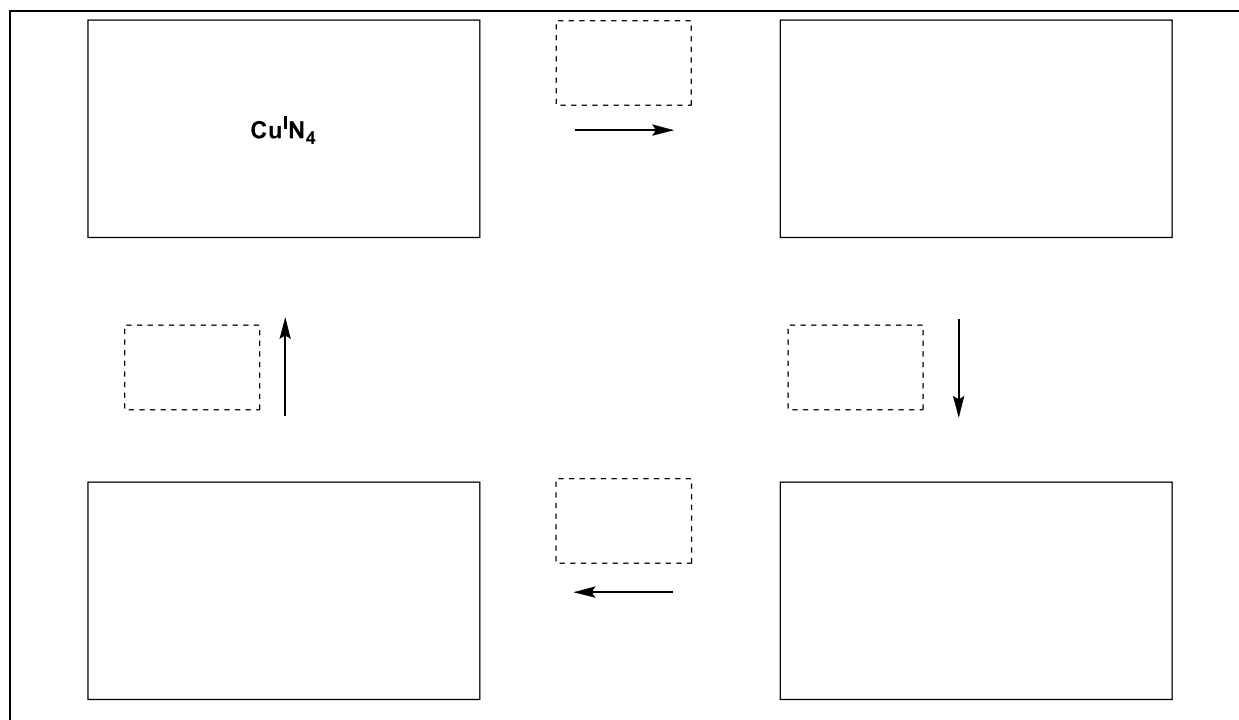
El complejo de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ tiene ... electrones en la esfera de coordinación del metal.

El complejo de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ tiene ... electrones en la esfera de coordinación del metal.

El complejo de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ es más / menos estable que el complejo de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

11. **Rellene** los recuadros sólidos con la designación que involucra a los complejos en la Fig. 2, y **complete** la secuencia para alcanzar un control electroquímico del sistema; usando la siguiente

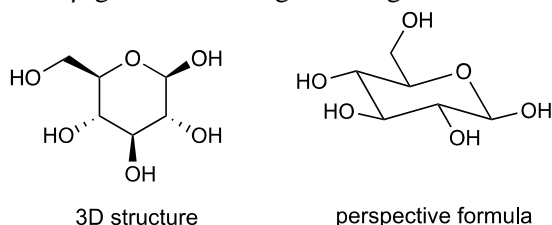
notación para los recuadros pespunteados:  (rotación); $+e^-$; $-e^-$.



Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Score																

Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles

En este problema se definen “3D structure” (estructura 3D) y “perspective formula” (fórmula en perspectiva) como se indica para la β -glucosa en la siguiente figura.



Los inositoles son ciclohexan-1,2,3,4,5,6-hexoles. Algunos de estos carbociclos de 6 miembros, en particular el *myo*-inositol, están involucrados en un gran número de procesos biológicos.

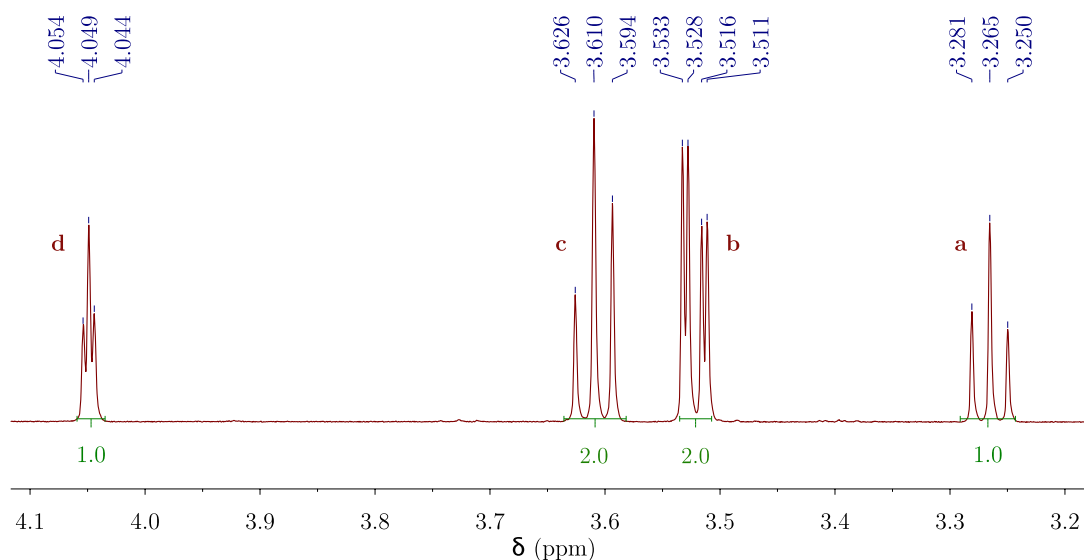
Estructura del *myo*-inositol

- Dibuje** la estructura de los inositoles sin tomar en cuenta la estereoquímica.

Esta familia de moléculas contiene 9 esteroisómeros diferentes, incluyendo enantiómeros.

- Dibuje** todas las estructuras 3D de los esteroisómeros que son ópticamente activos.

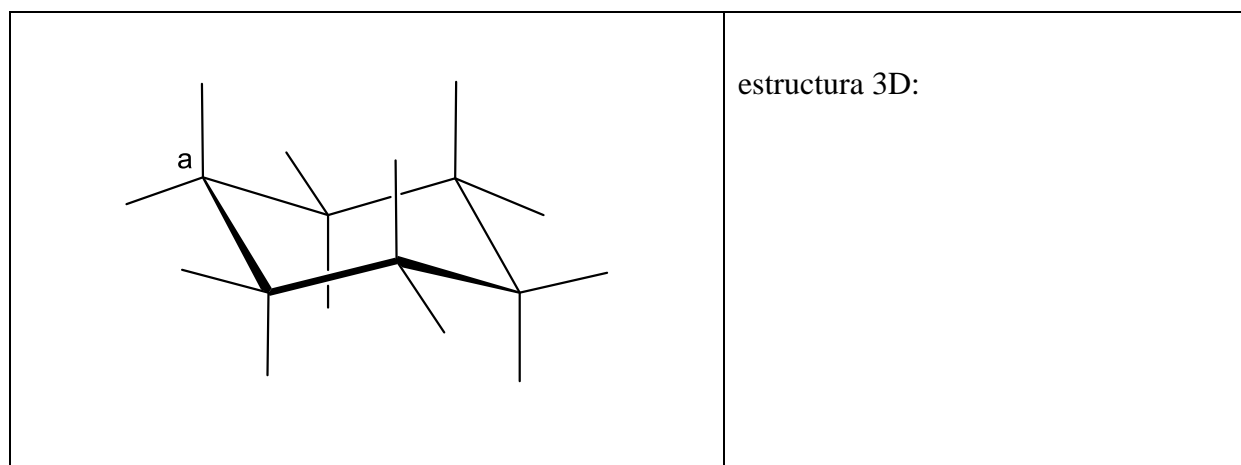
Se estudiará la estructura de un inositol específico, llamado *myo*-inositol. Sólo uno de sus confórmeros de silla es predominante y su estructura puede ser deducida a partir del espectro ^1H RMN. El espectro presentado a continuación fue obtenido a 600 MHz en D_2O . Ninguna otra señal de ese compuesto fue observada en el espectro. Las integrales se indican debajo de cada señal.



3. **Escriba** la fórmula molecular del compuesto predominante derivado del *myo*-inositol en esta muestra que sea consistente con el número de protones observado en el espectro ^1H RMN.

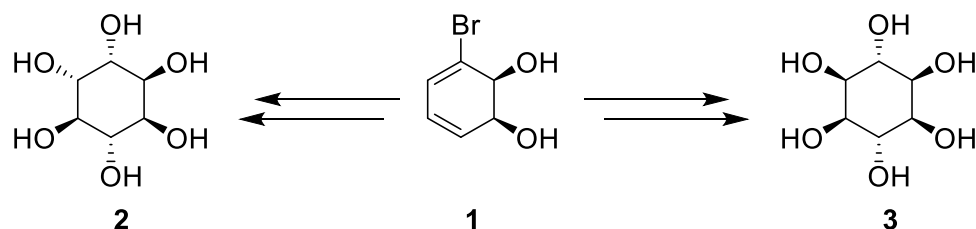
4. Basado en el número de señales de protones y en el valor de su integral, **reporte** el número de plano(s) de simetría que existen en esta molécula.

5. **Complete** la siguiente perspectiva para el conformero más estable del *myo*-inositol. Además, **etiquete** cada hidrógeno con la letra correspondiente (a, b, c ó d) de acuerdo al espectro RMN presentado anteriormente. Por ejemplo, el protón a debe ubicarse en el carbono a en la siguiente representación. **Dibuje** además su estructura 3D.



Síntesis de inositoles

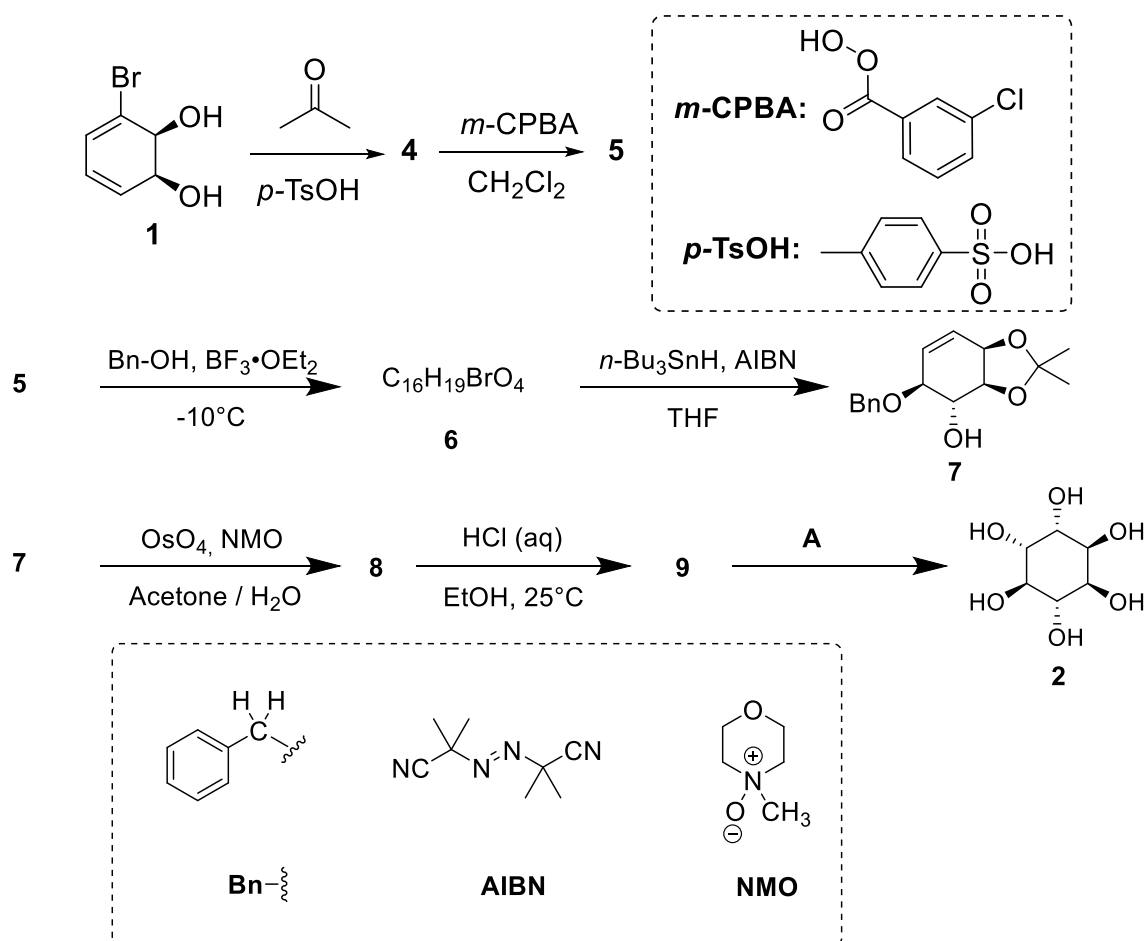
Para aplicaciones médicas, es útil sintetizar fosfatos de inositol a gran escala. Se estudiará la síntesis de inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



6. **Seleccione** la(s) relación(es) estructural(es) correcta(s) entre **2** y **3**.

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| <input type="checkbox"/> | enantiómeros |
| <input type="checkbox"/> | epímeros |
| <input type="checkbox"/> | diastereoisómeros |
| <input type="checkbox"/> | atropoisómeros |

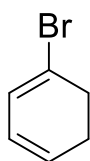
El Inositol **2** puede ser obtenido a partir del compuesto **1** en siete pasos.



7. **Dibuje** la estructura 3D de **4**.

4

8. La reacción que produce **5** ocurre en el doble enlace con mayor densidad de electrones. Abajo se presenta la estructura del 1-bromo-1,3-ciclohexadieno, el cual es una subestructura de **4**. **Encierre en un círculo** el doble enlace con la mayor densidad electrónica. **Represente**, en estructuras diferentes, todos los efectos electrónicos debido al bromo.



9. **Dibuje** la estructura 3D del diastereoisómero mayoritario **5**.

10. **Indique** el número total de estereoisómeros de **5** que son posibles de obtener mediante esta síntesis, comenzando por el enantiómero puro **1**.

11. Para el paso **5** → **6**, se puede obtener otro producto con la misma fórmula molecular, llamado **6'**. **Dibuje** la estructura 3D de **6** y **6'**.

6

6'

12. **Dibuje** las estructuras 3D de los diastereoisómeros mayoritarios **8** y **9**.

8	9
----------	----------

13. **Selecione** las condiciones adecuadas **A** para obtener **2**.

- H₂, Pd/C
- K₂CO₃, HF
- HCOOH, H₂O
- BF₃·OEt₂

14. Si el bromo no está presente en el compuesto **1**, además de **2** también se obtendrá otro estereoisómero. Considerando que la estereoselectividad de las reacciones que ocurren en la síntesis se mantiene igual, y que los siguientes pasos son los mismos que los que se usaron para obtener **2**, **dibuje** la estructura 3D de este estereoisómero e **indique** su relación con **2**.

- enantiómeros
- epímeros
- diastereoisómeros
- atropoisómeros

En la síntesis de **2** a partir de **1**, **selecione** el(los) paso(s) que se usaron para remover o eliminar grupos directores o protectores

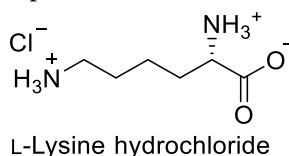
- 1 → 4
- 4 → 5
- 5 → 6
- 6 → 7
- 7 → 8
- 8 → 9
- 9 → 2

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Score														

Problem 9: Síntesis de levobupivacaína

Parte I.

El anestésico local bupivacaína (cuyo nombre comercial es Marcaína) está en la Lista de Medicamentos Esenciales de la Organización Mundial de la Salud. A pesar de que el medicamento se usa actualmente como una mezcla racémica, se ha demostrado que uno de los enantiómeros de la bupivacaína, la levobupivacaína, es menos cardiotóxica y, por lo tanto, más segura que el uso de la mezcla racémica. La levobupivacaína puede ser sintetizada a partir del aminoácido natural L-lisina.



1. **Asigne** la configuración absoluta del carbono asimétrico en la L-lisina y **justifique** su respuesta clasificando los sustituyentes por orden de prioridad.

Configuración:	Prioridad 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	 <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></div> <div style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></div> </div>

2. El prefijo L en la L-lisina se refiere a su configuración relativa. **Seleccione** las afirmaciones correctas:

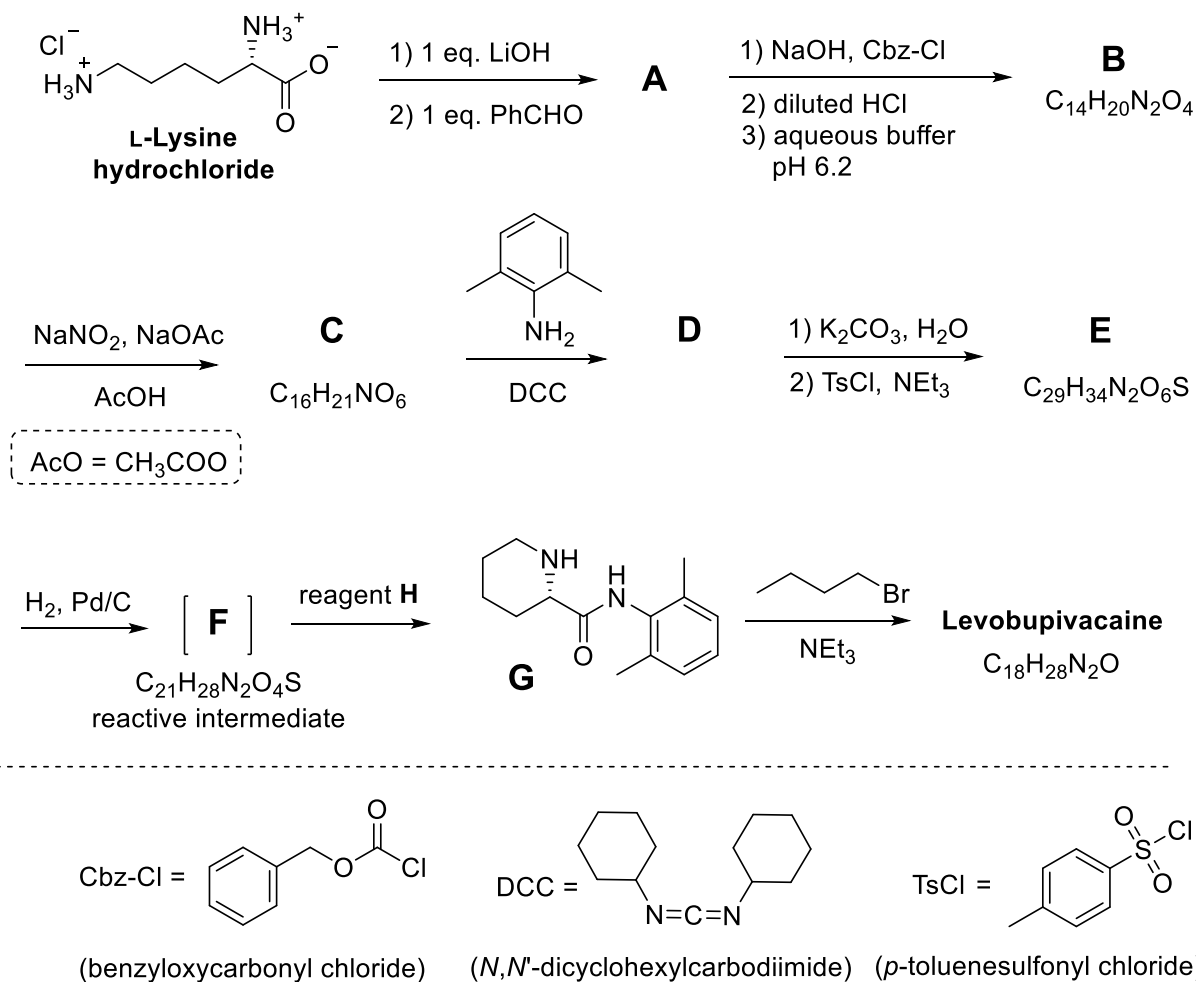
- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Todos los L-amino ácidos naturales son levógiros.
<input type="checkbox"/> Los L-amino ácidos naturales pueden ser levógiros o dextrógiros.
<input type="checkbox"/> Todos los L-amino ácidos naturales son (S).
<input type="checkbox"/> Todos los L-amino ácidos naturales son (R). |
|---|

Con frecuencia se requiere que solo uno de los grupos amino de la L-lisina reaccionen. Una sal de Cu^{2+} con exceso de hidróxido acuoso puede enmascarar selectivamente la reactividad de uno de los grupos amino. Luego de que el complejo se forma, sólo el grupo NH_2 no acomplexado queda disponible para reaccionar.

3. Considere que la L-lisina actúa como un ligando bidentado y que dos moléculas de L-lisina se coordinan con un ión de Cu^{2+} en presencia de hidróxido acuoso, **dibuje** la estructura del complejo.

Complejo

Afortunadamente, en la síntesis de levobupivacaína mostrada abajo, el mismo grupo amino reacciona incluso sin la sal de Cu^{2+} .



De ahora en adelante, puede usar las abreviaciones que se presentan en el esquema de reacción

4. **Dibuje** la estructura del compuesto **A**, incluyendo la estereoquímica adecuada.

A

5. La reacción de L-lisina en **A** es (**seleccione** la(s) respuesta(s) adecuada(s)):

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> Una reacción enantioselectiva.
<input type="checkbox"/> Una reacción enantioespecífica.
<input type="checkbox"/> Una reacción regioselectiva. |
|--|

6. **Dibuje** las estructuras de los compuestos **B–F**, incluyendo la estereoquímica adecuada.

B C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	C C ₁₆ H ₂₁ NO ₆
D	E C ₂₉ H ₃₄ N ₂ O ₆ S
F C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	

7. ¿Cuál es el rol del DCC en la reacción **C** → **D**?

- | |
|---|
| <input type="checkbox"/> Grupo protector del grupo amino.
<input type="checkbox"/> Grupo protector del grupo hidroxilo.
<input type="checkbox"/> Agente de activación para la formación del enlace amida. |
|---|

8. El TsCl se usa en la síntesis para permitir:

- Sustitución nucleofílica de un grupo amino.
- Sustitución electrofílica de un grupo amino.
- Sustitución nucleofílica de un grupo hidroxilo.
- Sustitución electrofílica de un grupo hidroxilo.

9. **Seleccione** todos los posibles reactivos que podrían ser usados como reactivo **H**:

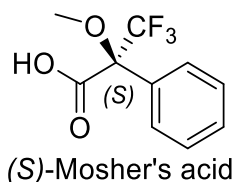
- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> HCl diluído | <input type="checkbox"/> Zn/HCl |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ | <input type="checkbox"/> H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> KMnO ₄ diluído | <input type="checkbox"/> NaOH diluído |
| <input type="checkbox"/> SOCl ₂ | <input type="checkbox"/> PCl ₅ |

10. **Dibuje** la estructura de la levobupivacaína, incluyendo la estereoquímica adecuada.

Levobupivacaína C₁₈H₂₈N₂O

Parte II.

La síntesis de levobupivacaína requiere el uso del enantiómero puro L-lisina. Un método común para confirmar la pureza enantiomérica de los aminoácidos, es su transformación en amidas, usando el ácido de Mosher (ver la estructura del isómero (S) abajo).



11. **Dibuje** la estructura de la amida formada cuando el grupo α-amino de la L-lisina reacciona con el ácido (S)-Mosher. Indique claramente la estereoquímica de cada centro quiral.

12. **¿Cuántos productos** se formarán a partir de la lisina racémica y el ácido (S)-Mosher (tenga en cuenta que sólo reaccionó el grupo α-amino de la lisina)?

- dos diastereoisómeros.
- cuatro diastereoisómeros.
- Una mezcla racémica de dos enantiómeros.
- Cuatro compuestos: dos enantiómeros y dos diastereoisómeros.

13. **Seleccione** el(los) método(s) que puede usarse para determinar cuantitativamente la pureza enantiomérica de la lisina después de su reacción con el ácido (S)-Mosher:

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> Espectroscopia de RMN
<input type="checkbox"/> Cromatografía líquida
<input type="checkbox"/> Espectroscopia de Masas
<input type="checkbox"/> Espectroscopia UV-VIS |
|--|