

# EXAMEN TEÓRICO



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

¡Haciendo ciencia juntos!

2019-07-26



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

## Instrucciones generales

- Este librito de examen teórico contiene 61 páginas.
- Puedes comenzar a escribir apenas se dé la orden Start.
- Tienes 5 horas para completar el examen.
- Todos los resultados y respuestas deben estar escritos claramente con lapicera en los cuadros designados para tal fin en las hojas de examen. Las respuestas escritas fuera de los cuadros no serán evaluadas.
- Si necesitas papel borrador puedes utilizar la parte de atrás de las hojas del examen. Recuerda que nada fuera de los cuadros asignados para respuestas será evaluado.
- Utiliza solamente la lapicera y calculadora provistas.
- El librito de examen en el idioma oficial (inglés) se encuentra disponible a pedido solamente con el propósito de esclarecer si lo consideras necesario.
- Si necesitas salir del salón de examen (para usar el baño, tomar agua o comer algo) levanta la tarjeta IChO apropiada. Un supervisor de examen vendrá a acompañarte.
- Para las preguntas múltiple opción: si necesitas cambiar tu respuesta, rellena el cuadrado que marcaste mal y dibuja un cuadrado del mismo tamaño al lado.
- El supervisor del examen avisará 30 minutos antes de terminar la prueba (se dará la orden **Stop** al finalizar).
- Debes parar de trabajar inmediatamente cuando se diga Stop. No dejar de escribir en los primeros 30 segundos luego de expresada la orden de Stop resultará en la anulación de tu examen teórico.
- Luego de que se dio la orden Stop, coloca tu librito de examen dentro del sobre de examen y espera en tu asiento. El supervisor del examen vendrá a sellar el sobre en frente tuyo y recogerá tu examen.

**¡ÉXITOS! :D**

## Tabla de Contenido

Este examen teórico está compuesto por 9 problemas independientes como se indica a continuación. Su peso relativo en el puntaje total se indica en paréntesis.

Problema T1: El pozo infinito y el butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Producción de hidrógeno por ruptura del agua	(7%)	p. 13
Problema T3: Sobre el cloruro de plata	(5%)	p. 19
Problema T4: De la pólvora al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 24
Problema T5: Complejos para la formación de nanomáquinas	(8%)	p. 31
Problema T6: Caracterización de un copolímero en bloque	(8%)	p. 40
Problema T7: Movimiento de anillo del [2]catenano	(6%)	p. 48
Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles	(6%)	p. 53
Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína	(7%)	p. 58

## Constantes físicas y ecuaciones

En estos problemas asume que la actividad de las especies en solución acuosa puede ser aproximada por su respectiva concentración en mol L<sup>-1</sup>. Para simplificar las fórmulas y expresiones, se omite la concentración estándar de  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

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 de la escala Celsius:	$273.15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hora:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constante de Planck:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elemental:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Potencia eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiencia de potencia:	$\eta = P_{\text{obtenida}}/P_{\text{aplicada}}$
Relación de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Ecuación de los gases ideales:	$pV = nRT$
Energía libre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{ceda}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Cociente de reacción  $Q$  para la reacción  
 $a \text{ A(ac)} + b \text{ B(ac)} = c \text{ C(ac)} + d \text{ D(ac)}$ :

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

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 reacción de la semi-reacción de reducción

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Ley de Beer–Lambert:

$$A = \epsilon l c$$

Leyes integradas de velocidad para:

- Orden cero:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Orden uno:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Orden dos:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Tiempo de vida media para una reacción de primer orden:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Masa molar en número promedio  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masa molar en masa promedio  $M_w$ :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

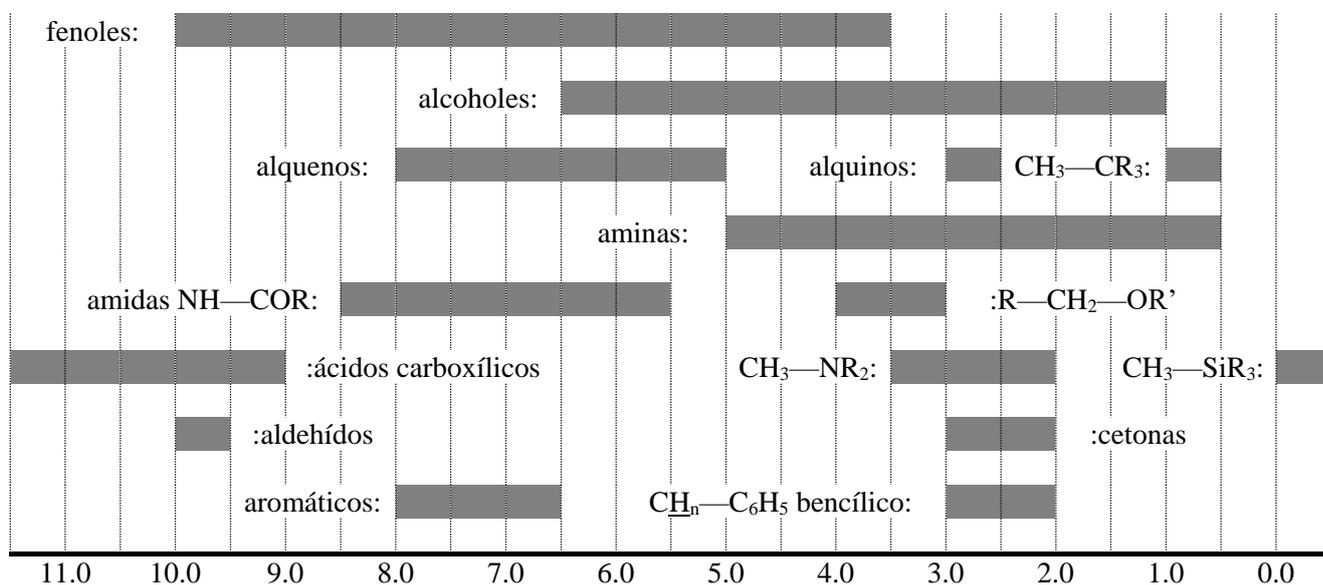
Índice de dispersión  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

## 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 -			



**$^1\text{H}$  NMR****Desplazamiento químico del hidrógeno (en ppm / TMS)****Constantes de acoplamiento H-H (en Hz)**

Tipo de átomo de hidrógeno	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 si hay libre rotación: 6-8 ax-ax (ciclohexano): 8-12 ax-ec o ec-ec (ciclohexano): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	si hay libre rotación: < 0.1 otros (rígido): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

ec = ecuatorial, ax = axial

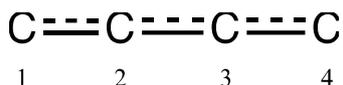
## Tabla de espectroscopía IR

Modo vibración	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad
O—H alcohol (estiramiento)	3600-3200	Fuerte
O—H ácido carboxílico (estiramiento)	3600-2500	Fuerte
N—H (estiramiento)	3500-3350	Fuerte
≡C—H (estiramiento)	3300	Fuerte
=C—H (estiramiento)	3100-3000	Débil
C—H (estiramiento)	2950-2840	Débil
—(CO)—H (estiramiento)	2900-2800	Débil
C≡N (estiramiento)	2250	Fuerte
C≡C (estiramiento)	2260-2100	Variable
C=O aldehído (estiramiento)	1740-1720	Fuerte
C=O anhídrido (estiramiento)	1840-1800; 1780-1740	Débil; Fuerte
C=O éster (estiramiento)	1750-1720	Fuerte
C=O cetona (estiramiento)	1745-1715	Fuerte
C=O amida (estiramiento)	1700-1500	Fuerte
C=C alqueno (estiramiento)	1680-1600	Débil
C=C aromático (estiramiento)	1600-1400	Débil
CH <sub>2</sub> (flexión)	1480-1440	Media
CH <sub>3</sub> (flexión)	1465-1440; 1390-1365	Media
C—O—C (estiramiento)	1250-1050	Fuerte
C—OH (estiramiento)	1200-1020	Fuerte
NO <sub>2</sub> (estiramiento)	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													

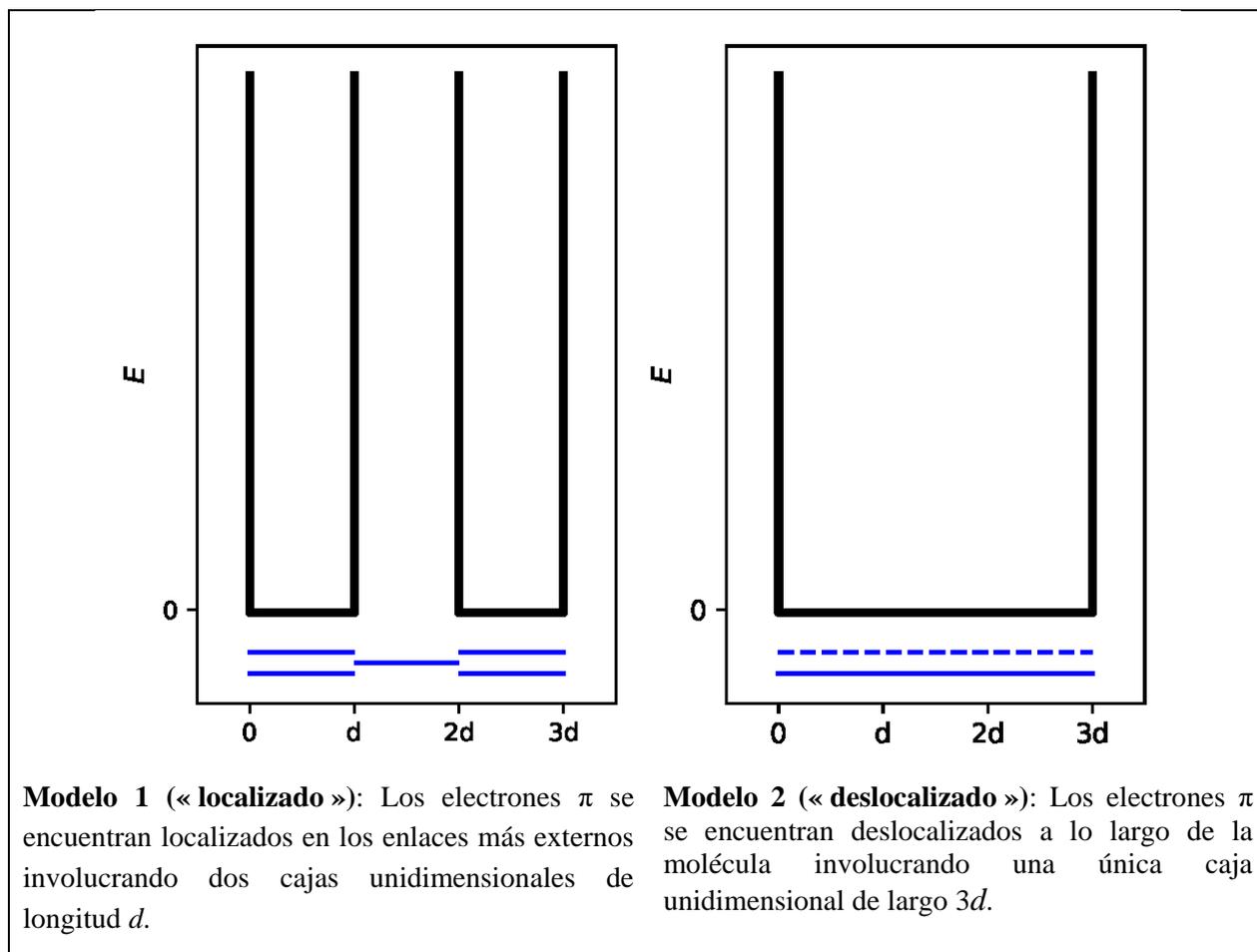
## Problema T1: El pozo infinito y el butadieno

La molécula de 1,3-butadieno se escribe generalmente como  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  alternando enlaces dobles y simples. Sin embargo, su reactividad química no es consistente con esta descripción, es más apropiado considerar que los electrones  $\pi$  se encuentran distribuidos a lo largo de los tres enlaces:



Este sistema se puede aproximar utilizando el modelo de una partícula en una caja unidimensional (o pozo infinito) donde los electrones se encuentran libres. La expresión de la energía de un electrón para una partícula en una caja unidimensional de largo  $L$  es:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , donde  $n$  corresponde a un número entero positivo **distinto de cero**.

- Se estudian dos modelos diferentes para el butadieno. **Haz un bosquejo** de al menos los tres niveles de menor energía,  $E_n$ , **para cada modelo** en los diagramas respectivos, mostrando cómo difiere la energía relativa de los niveles dentro de cada modelo y entre los modelos.



2. **Coloca** los electrones  $\pi$  para el modelo 1 en el diagrama de la página anterior y **expresa** la energía total del sistema  $\pi$  en el modelo 1 en función de  $h$ ,  $m_e$  y  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Coloca** los electrones  $\pi$  para el modelo 2 en el diagrama de la página anterior y **expresa** la energía total del sistema  $\pi$  en el modelo 2 en función de  $h$ ,  $m_e$  y  $d$ .

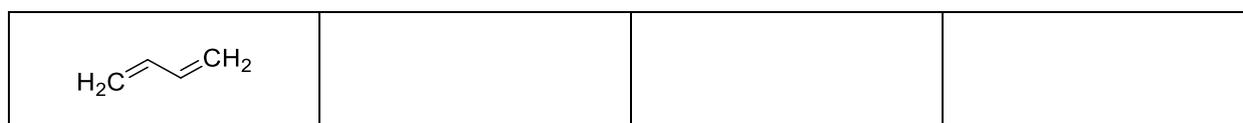
$$E(2) =$$

La energía de conjugación es la energía total del sistema  $\pi$  conjugado menos la suma de las energías de las moléculas de etileno que involucran el mismo número de electrones.

4. **Expresa** la energía de conjugación,  $\Delta E_c$ , del butadieno en función de  $h$ ,  $m_e$  y  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

5. **Dibuja** otras tres estructuras resonantes para el butadieno utilizando la teoría de Lewis.



Los modelos 1 y 2 son muy simplificados. Un modelo nuevo más completo se detalla a continuación.

Para tener en cuenta el tamaño de los átomos de carbono se modifica el modelo 2, obteniendo un modelo 3, de la siguiente manera:

- el largo de la caja unidimensional es  $L$  y se encuentra localizado entre las abscisas 0 y  $L$ ;
- los átomos de carbono se encuentran localizados en las abscisas  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  y  $7L/8$ .

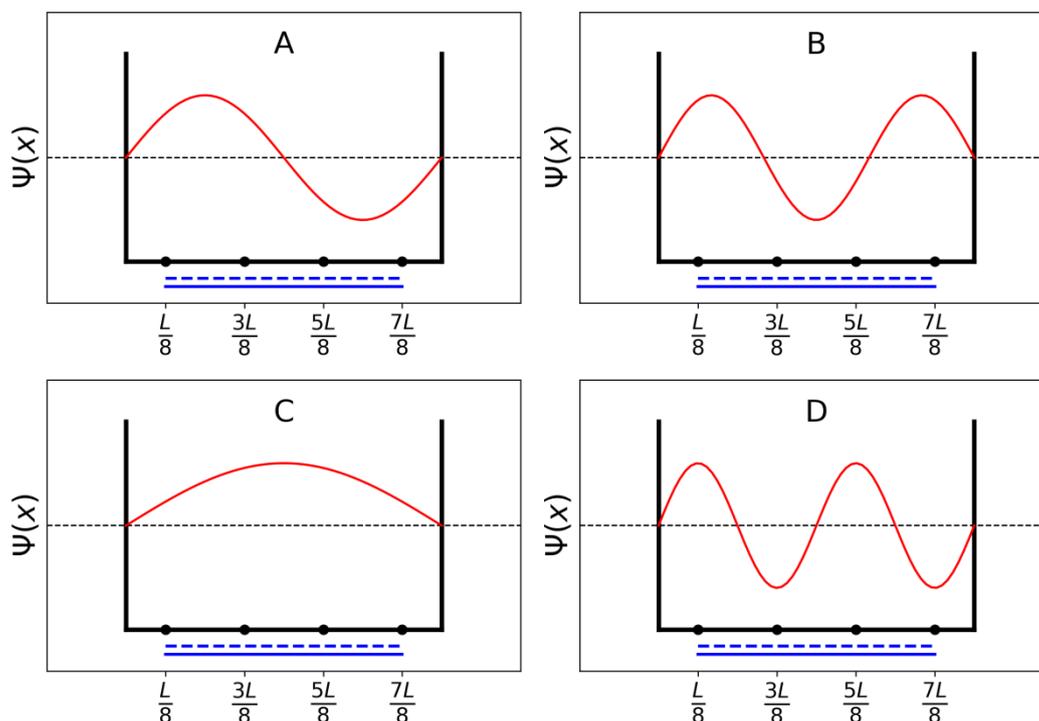
Para cada nivel  $n$ , la función de onda  $\pi$  es:

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

y la expresión para la densidad electrónica del sistema  $\pi$  que tiene  $N$  electrones  $\pi$  es:

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

La siguiente figura muestra las cuatro funciones de onda  $\pi$  correspondientes a los orbitales moleculares del sistema  $\pi$  ordenadas de forma **arbitraria**.



6. **Ordena** las cuatro funciones de onda  $\pi$  según su energía ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  y  $E_D$ ).

< < <

7. **Indica** las etiquetas (A, B, C o D) de los orbitales del butadieno que contienen electrones.

8. Dentro del modelo 3, **calcula** los valores que toman las funciones de onda  $\pi$ ,  $\psi_n$ , correspondientes a los orbitales ocupados en las posiciones 0,  $L/4$  y  $L/2$ , para  $n = 1$  y  $n = 2$ , en función de  $L$ .

$\psi_1(0) =$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

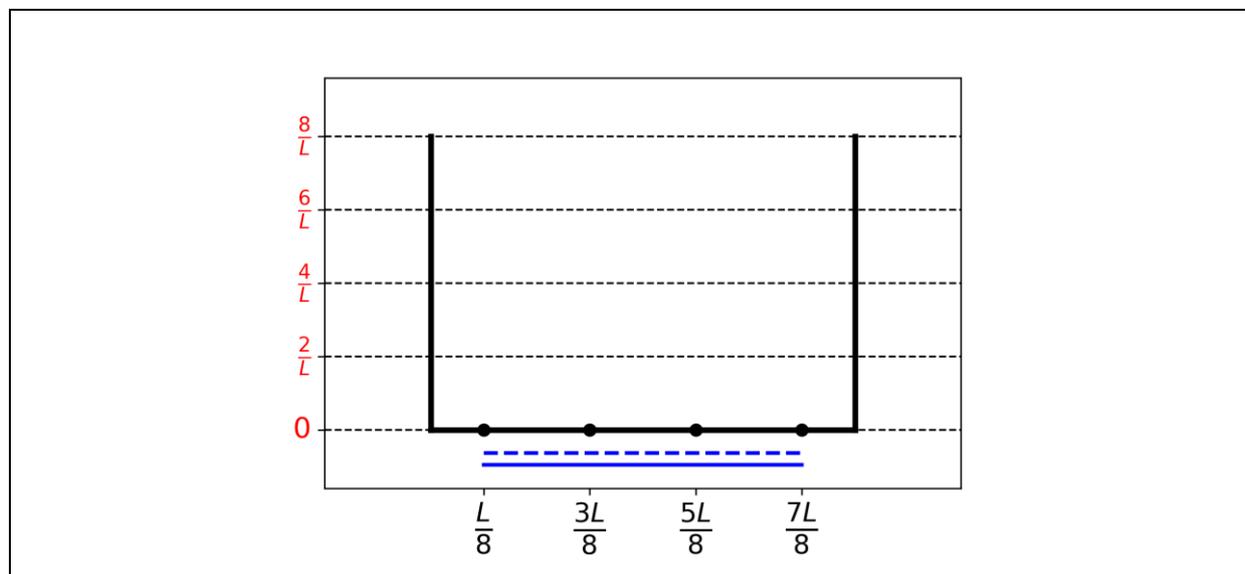
9. Dentro del modelo 3, **calcula** el valor de la densidad electrónica de los electrones  $\pi$  en las posiciones 0,  $L/4$  y  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Grafica** la densidad electrónica  $\pi$  entre 0 y  $L$ .



11. **Ordena** según longitud creciente los siguientes enlaces CC (B1, B2, ..., B5), utiliza los símbolos  $\leq$  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 eteno

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

## Problema T2: Producción de hidrógeno por ruptura del agua

Datos:

Compuesto	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	0	-285.8	-241.8	0
$S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	130.6	69.9	188.7	205.2

El hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) puede ser utilizado como alternativa a los combustibles que emiten dióxido de carbono. Por lo tanto, disminuir los costos e impacto ambiental de su producción constituye un gran desafío. Una tecnología promisoría en este campo es la ruptura del agua.

1. **Escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la reacción de ruptura del agua, utiliza un coeficiente estequiométrico de 1 para la molécula de agua.

2. Utilizando solamente los datos termodinámicos suministrados, **justifica numéricamente** si esta reacción es termodinámicamente favorable a 298 K.

Cálculo:

¿Es una reacción termodinámicamente favorable?

Sí

No

La ruptura del agua se puede realizar electroquímicamente (electrólisis) utilizando dos electrodos conectados a un generador en medio ácido (Fig. 1). Se forma burbujas de gas en ambos electrodos.

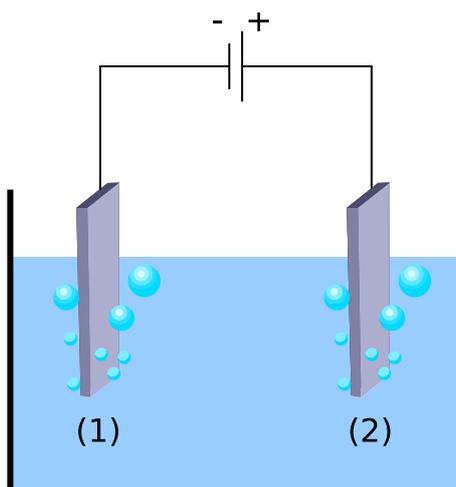


Fig. 1 – Electrólisis del agua en una celda electroquímica.

3. **Escriba** las hemi-reacciones que ocurren en cada electrodo.

Electrodo (1):

Electrodo (2):

4. Utilizando solamente los datos termodinámicos proporcionados (o el resultado de la pregunta 2), **determina** la condición que debe cumplir el voltaje aplicado ( $\Delta E_{\text{aplicado}}$ ) comparado con un valor  $\Delta E_{\text{th}}$  (a determinar) para que el proceso sea termodinámicamente favorable a 298 K cuando todos los reactivos y productos se encuentran en estado estándar. **Marca** la condición necesaria y **calcula** el valor de  $\Delta E_{\text{th}}$  con tres cifras decimales.

Cálculo:

- $\Delta E_{\text{aplicado}} = \Delta E_{\text{th}}$   
  $\Delta E_{\text{aplicado}} > \Delta E_{\text{th}}$        $\Delta E_{\text{th}} \dots\dots\dots \text{V}$       (da el resultado con tres cifras decimales)  
  $\Delta E_{\text{aplicado}} < \Delta E_{\text{th}}$

*Si no puedes calcular  $\Delta E_{\text{th}}$ , utiliza  $\Delta E_{\text{th}} = 1.200 \text{ V}$   
para el resto del problema.*

Experimentalmente se observa que es necesario una diferencia de potencial mayor para evidenciar la electrólisis del agua. Para un cátodo de Pt dado, el mínimo voltaje necesario que permite observar la electrólisis del agua,  $\Delta E_{\text{min}}$ , depende de la naturaleza del ánodo como se muestra en la siguiente tabla:

Ánodo	$\Delta E_{\text{min}}$ (V)
IrO <sub>x</sub>	1.6
NiO <sub>x</sub>	1.7
CoO <sub>x</sub>	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9

La diferencia entre  $\Delta E_{\min}$  y  $\Delta E_{\text{th}}$  surge como consecuencia de pérdidas en el equipo.

5. **Determina** la expresión de la eficiencia de potencia del equipo  $\eta_{\text{elec}}$  (fracción de potencia utilizada para la electrólisis del agua) en función de  $\Delta E_{\text{th}}$  y  $\Delta E_{\min}$ . Asumiendo que se utiliza la misma corriente ( $I$ ), **calcula** la eficiencia de potencia cuando se utiliza un cátodo de Pt y un ánodo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Considerando la tabla anterior, **indica** cuál es el ánodo más eficiente.

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

Eficiencia de potencia cuando se utilizan electrodos de Pt y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

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

El ánodo más eficiente es:

*Si no pudiste calcular  $\eta_{\text{elec}}$ , utiliza el valor  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$  para el resto del problema.*

Una alternativa a la electrólisis del agua es la ruptura fotocatalítica directa. Para esta última se utiliza un semiconductor que se activa mediante la absorbiendo de luz.

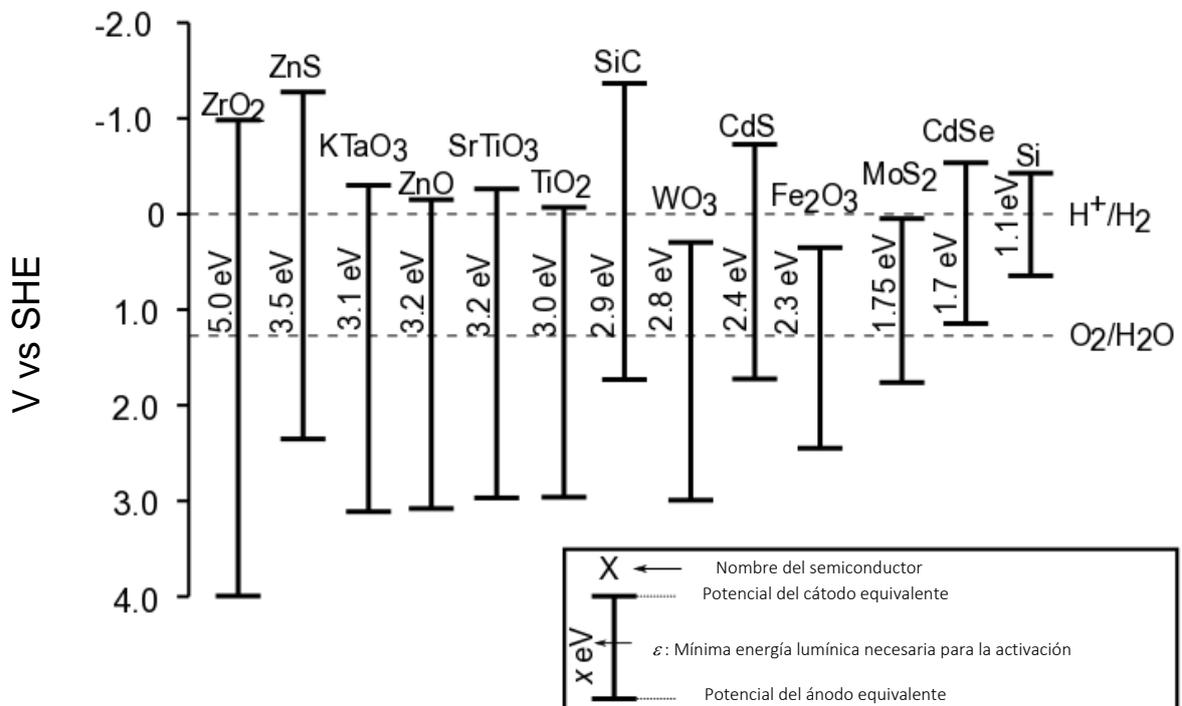


Fig. 2 – Condiciones de activación y potenciales de electrodo equivalentes para diferentes semiconductores. La línea discontinua indica los potenciales de oxidación y reducción del agua. SHE: Electrodo estándar de hidrógeno

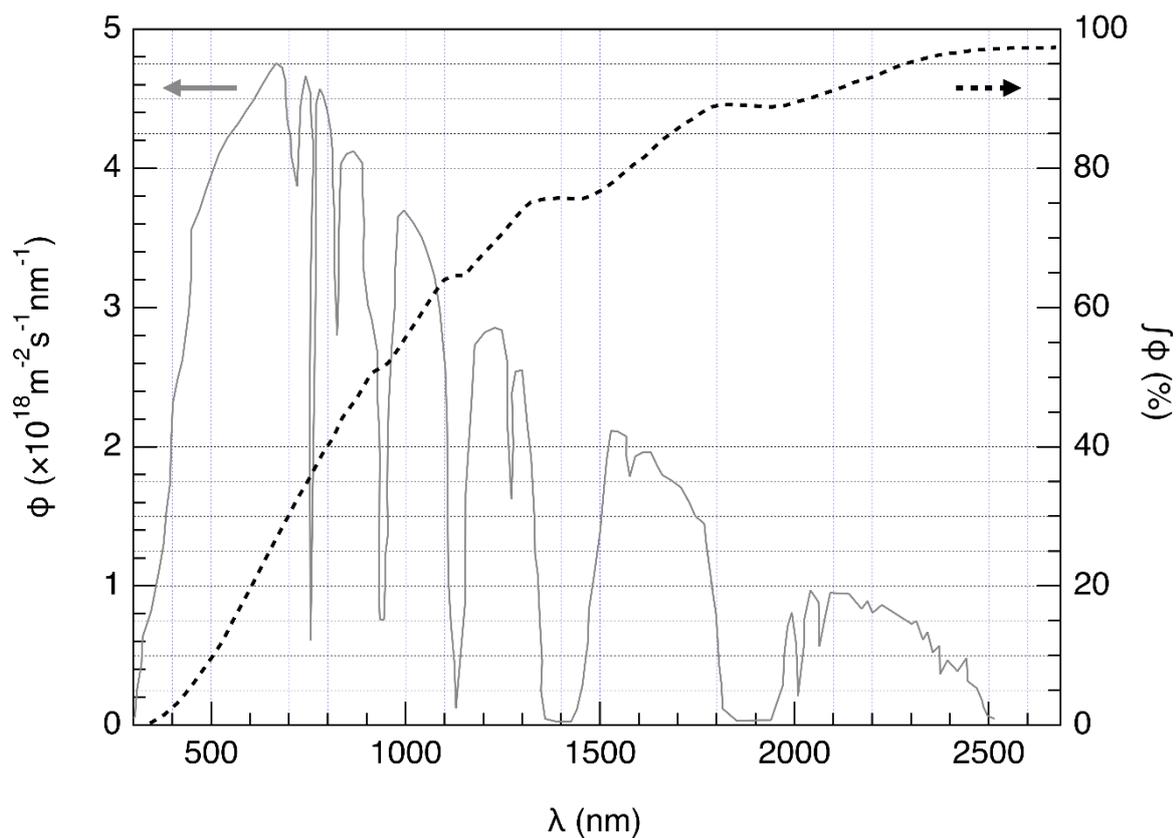


Fig. 3 – Eje izquierdo (línea continua): Distribución espectral del flujo solar de fotones,  $\phi$ . El flujo de fotones es el número de fotones por unidad de área y por unidad de tiempo que llega al semiconductor. Eje derecho (línea discontinua): flujo de fotones acumulativo, fracción del flujo de electrones considerando las longitudes de onda menores.

6. **Estima** la fracción del flujo solar de fotones que es capaz de activar a los semiconductores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . **Indica** explícitamente las ecuaciones y unidades utilizadas para el cálculo.

Justificación / cálculo:

--	--

	Fracción aproximada necesaria	
TiO <sub>2</sub>	%	
CdS	%	
Si	%	

La activación del semiconductor provoca una modificación en los potenciales de la superficie, y en consecuencia, puede ser visto como dos electrodos de diferentes potenciales (potenciales equivalentes).

7. Utilizando los datos de la Fig 2, **elige** el(los) semiconductor(es) de la siguiente lista, que luego de activados, pueden actuar tanto como ánodo y cátodo en la reacción de ruptura del agua.

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

8. **Indica** el semiconductor que, utilizado tanto como ánodo y cátodo para la ruptura del agua luego de ser irradiado, se espera que presente la mayor eficiencia.

--

Recientemente se estudió la evolución de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> cuando se irradia un semiconductor con luz solar simulada a una temperatura de 25 °C (T) y  $p_{\text{atm}}$ . El volumen de H<sub>2</sub>(g) producido en un lapso de 1 hora ( $\Delta t$ ) utilizando una potencia de luz incidente por unidad de área  $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$  en un fotoelectrodo de área  $S = 16 \text{ mm}^2$  es  $V = 0.37 \text{ cm}^3$ .

9. **Calcula** la eficiencia de potencia  $\eta_{\text{directa}}$  de la conversión.

Cálculo:

$\eta_{\text{directa}} =$ 

%

*Si no pudiste calcular  $\eta_{\text{directa}}$ , utiliza el valor  $\eta_{\text{directa}} = 10\%$   
para el resto del problema.*

Es posible comparar dos métodos de conversión de energía solar a hidrógeno: fotocátalisis directa y fotoelectrólisis indirecta conectando una celda electrolítica a un panel fotovoltaico. La eficiencia de los paneles fotovoltaicos en el mercado es en promedio  $\eta_{\text{paneles}} = 20\%$ .

10. **Compara** las eficiencias de potencia de los dos métodos,  $\eta_{\text{directa}}$  y  $\eta_{\text{indirecta}}$ , utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y Pt como electrodos para la electrólisis.

Cálculo:

  $\eta_{\text{directa}} > \eta_{\text{indirecta}}$   $\eta_{\text{directa}} \approx \eta_{\text{indirecta}}$   $\eta_{\text{directa}} < \eta_{\text{indirecta}}$

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:

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

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

Potenciales con referencia en el electrodo de hidrógeno:

$$\text{Potencial estándar } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Potencial aparente } \text{O}_2(\text{ac})/\text{HO}^-(\text{ac}) \text{ (en agua de mar)}: E^\circ'(\text{O}_2(\text{ac})/\text{HO}^-(\text{ac})) = 0.75 \text{ V}$$

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

Las siguientes citas de una clase de química de Louis Joseph Gay-Lussac (químico y físico francés, 1778–1850) tratan sobre algunas propiedades del cloruro de plata.

**Cita A:** “Ahora hablaré sobre un sólido blanco leche, el cloruro de plata. Éste puede ser obtenido fácilmente mediante agregado de ácido clorhídrico a una solución acuosa de nitrato de plata.”

**Cita B:** “Esta sal no tiene gusto ya que es insoluble.”

**Cita C:** “Este compuesto es completamente insoluble en alcohol y hasta en ácidos, excepto en ácido clorhídrico concentrado, donde se disuelve fácilmente.”

**Cita D:** “Por otra parte, el cloruro de plata es muy soluble en soluciones acuosas de amoníaco.”

**Cita E:** “Luego, podemos hacer que el cloruro de plata aparezca nuevamente por agregado de ácido, que reaccionará con el amoníaco.”

**Cita F:** “Si utilizas un recipiente de plata para evaporar agua de mar, obtendrás cloruro de sodio impurificado con un sólido blanco leche.”

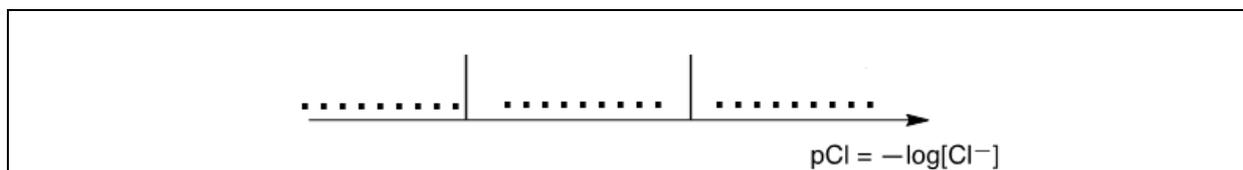
1. **Cita A:** Escriba la ecuación química balanceada para la síntesis de  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Cita B:** Calcula la solubilidad  $s$  del  $\text{AgCl(s)}$  en agua a 298 K expresada en  $\text{mol L}^{-1}$ .

Cálculo:

$s =$   $\text{mol L}^{-1}$

3. **Cita C:** En una solución con alta concentración de iones cloruro se forma un complejo definido de estequiometría 1:2. En el siguiente eje, donde pCl aumenta de izquierda a derecha, **ubica** en cada espacio la especie de plata predominante (o que existe, en el caso de sólidos). No se espera el cálculo de los valores de pCl que separan a las especies.



**Cita D:** Cuando se agrega amoníaco al cloruro de sodio se forma un complejo definido con estequiometría 1: $n$ .

4. **Escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  a partir de cloruro de plata. **Calcula** el valor de la constante de equilibrio correspondiente.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$

*Si no pudiste calcular  $K$ , utiliza  $K = 10^{-3}$  para el resto del problema*

5. Se agrega amoníaco a una mezcla de 0.1 mol de cloruro de plata en 1 L de agua hasta desaparición del sólido. En el momento en que desaparece completamente el sólido,  $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ . **Determina** la estequiometría del complejo despreciando el efecto de la dilución.

Cálculo:

$n =$

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

7. El agua de mar es levemente básica y rica en dióxígeno, en esas condiciones la plata metálica puede reducir al dióxígeno. **Escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del sólido mencionado en la **cita F**. Debes elegir 1 como coeficiente estequiométrico para el dióxígeno. **Calcula** la constante de equilibrio a 298 K.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$



11. **Calcula** el volumen mínimo necesario de nitrato de plata para que precipite  $\text{AgCl(s)}$ ,  $V_{\text{Ag}}(\text{mín})$ .

Cálculo:

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

12. **Calcula** la concentración residual de iones cloruro cuando el cromato de plata comienza a precipitar,  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ . **Justifica** matemáticamente por qué el  $\text{CrO}_4^{2-}$  constituye un buen indicador del punto final comparando dos valores.

Cálculo:

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

El  $\text{CrO}_4^{2-}$  es un buen indicador del punto final 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 iodo

En el siglo XIX, el francés B. Courtois se especializó en la producción del nitrato **A** ( $M_A(\text{NO}_3)_m$ ) utilizado para la pólvora. Inicialmente **A** se importaba de Asia, luego se produjo a partir del nitrato **B** ( $M_B(\text{NO}_3)_n$ ) utilizando una reacción de intercambio con el compuesto **C** obtenido a partir de algas.

- Encuentra** las fórmulas de los nitratos **A** y **B** sabiendo que son sales anhidras de un metal alcalino o alcalino-térreo ( $M_A$  y  $M_B$ ). Uno de los nitratos contiene una impureza no metálica máxima de 1 %m/m y el otro de  $9 \pm 3$  %m/m. El contenido de metal  $M_A$  y  $M_B$  en las muestras es de 38.4 %m/m y 22.4 %m/m, respectivamente. **Justifica** tu respuesta utilizando cálculos.

**A:** **y B:**

Para obtener **A**, se agrega 262.2 g de compuesto sólido **C** a una solución conteniendo 442.8 g de **B**. De esta forma **B** está en exceso. Como resultado, se forma 190.0 g de un precipitado blanco **D** que se separa por filtración. El filtrado se evapora, obteniendo una mezcla sólida **E** que se calienta hasta que la masa de la muestra (que contiene solamente nitrito,  $\text{NO}_2^-$ ) se mantenga constante. El único producto gaseoso es el dióxígeno: 60.48 L a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm (el oxígeno puede ser considerado como un gas ideal).

2. **Calcula** la composición (en %m/m) de la mezcla **E** considerando que contiene solamente los compuestos **A** y **B** y ninguna otra impureza, además considera que **C** se utilizó en su forma anhidra pura.

% m/m <b>A</b> :	% m/m <b>B</b> :



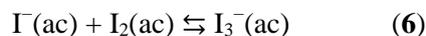
En 1811 Courtois observó que cuando trabajaba con cenizas de algas los recipientes de cobre se desgastaban más rápido de lo normal. Mientras que estudiaba este fenómeno, su gato entró al laboratorio y derramó una solución de ácido sulfúrico concentrado en las cenizas de algas secas: en ese instante comenzó a desprenderse un vapor violeta del recipiente (**1**, el ácido sulfúrico es un agente oxidante): ¡el iodo ( $I_2$ ) acababa de descubrirse! El iodo era el responsable de la corrosión del cobre (**2**). Sin embargo, debido a las aplicaciones medicinales del iodo, Courtois abrió una nueva fábrica para producirlo a partir de la reacción de las algas con el cloro (**3**).

Actualmente, el iodo se prepara a partir de dos sets de reactivos ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) o ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

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

<b>1</b>
<b>2</b>
<b>3</b>
<b>4</b>
<b>5</b>

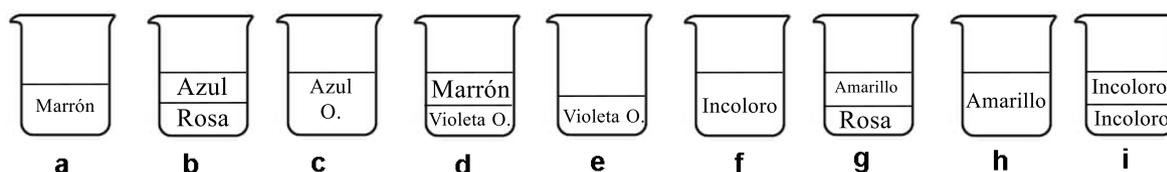
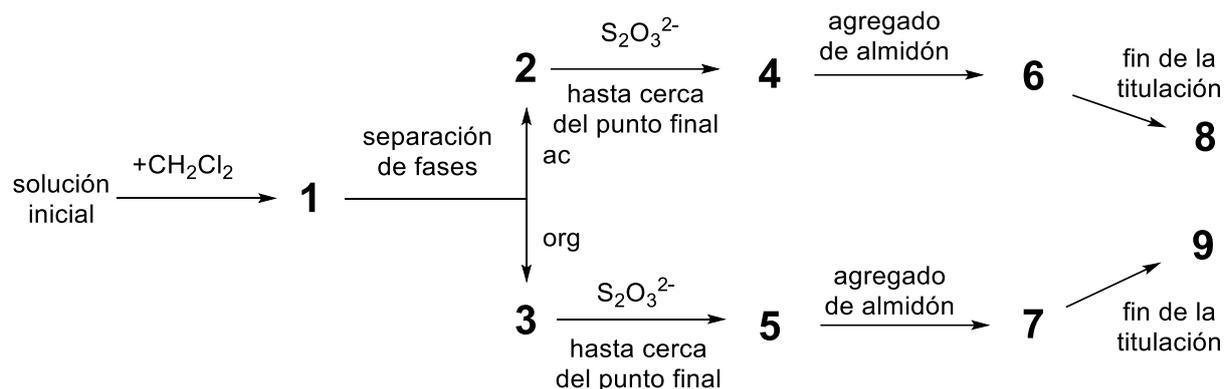
La solubilidad del iodo en agua es muy baja pero aumenta significativamente cuando se agrega iones ioduro. Estos reaccionan entre sí para formar iones como el triioduro,  $I_3^-$ :



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

A continuación, se describe el experimento realizado. Para preparar la solución inicial se disuelven unos pocos cristales de iodo en 50.0 mL de una solución acuosa de ioduro de potasio (0.1112 g). Luego, se agrega 50.0 mL de diclorometano y se agita vigorosamente la mezcla hasta que se equilibren las fases. Se separan las fases, y cada una de ellas se titula utilizando una solución estándar de tiosulfato de sodio pentahidratado (14.9080 g en 1.000 L de solución) en presencia de almidón. Los volúmenes utilizados fueron 16.20 mL (fase orgánica) y 8.00 mL (fase acuosa).

En la siguiente imagen se muestra el proceso esquemáticamente:



O. = oscuro

5. **Encuentra** la correspondencia entre las etapas en el diagrama del proceso (1–9) y las figuras esquemáticas que las representan (a–i).

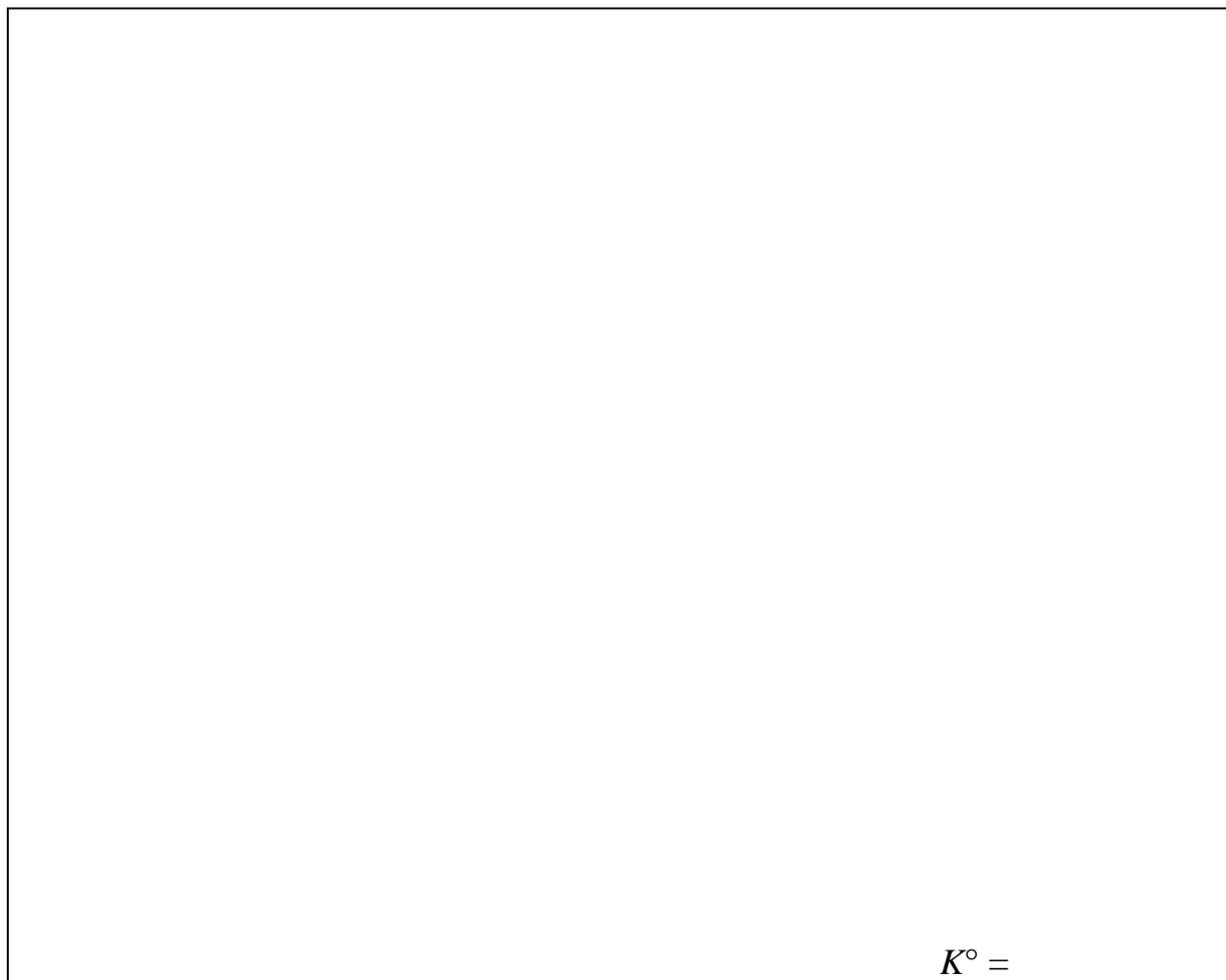
Etapa	Figura
<b>1</b>	
<b>2</b>	
<b>3</b>	
<b>4</b>	
<b>5</b>	
<b>6</b>	
<b>7</b>	
<b>8</b>	
<b>9</b>	

6. **Escriba** la ecuación balanceada para las dos posibles reacciones en la fase acuosa durante la titulación que involucren especies del yodo y tiosulfato de sodio.

7. **Calcula** la masa de iodo utilizada para preparar la solución inicial.

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

8. **Calcula** la constante de equilibrio  $K^\circ$  para la reacción (6).



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 – $\beta$ -ciclodextrina para la formación de nanomáquinas

Las nanomáquinas son ensamblajes moleculares que permiten la transformación de una fuente de energía en nanomovimientos que se utilizan para distintas aplicaciones, por ejemplo, para la liberación de fármacos. Numerosas nanomáquinas utilizan la isomerización de los azocompuestos ( $R-N=N-R'$ ) luego de ser irradiados.

1. **Dibuja** los estereoisómeros del azobenceno ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) y **traza** una línea entre los dos átomos de carbono que se encuentran más alejados. **Compara** estas dos distancias ( $d_{trans}$  y  $d_{cis}$ ).

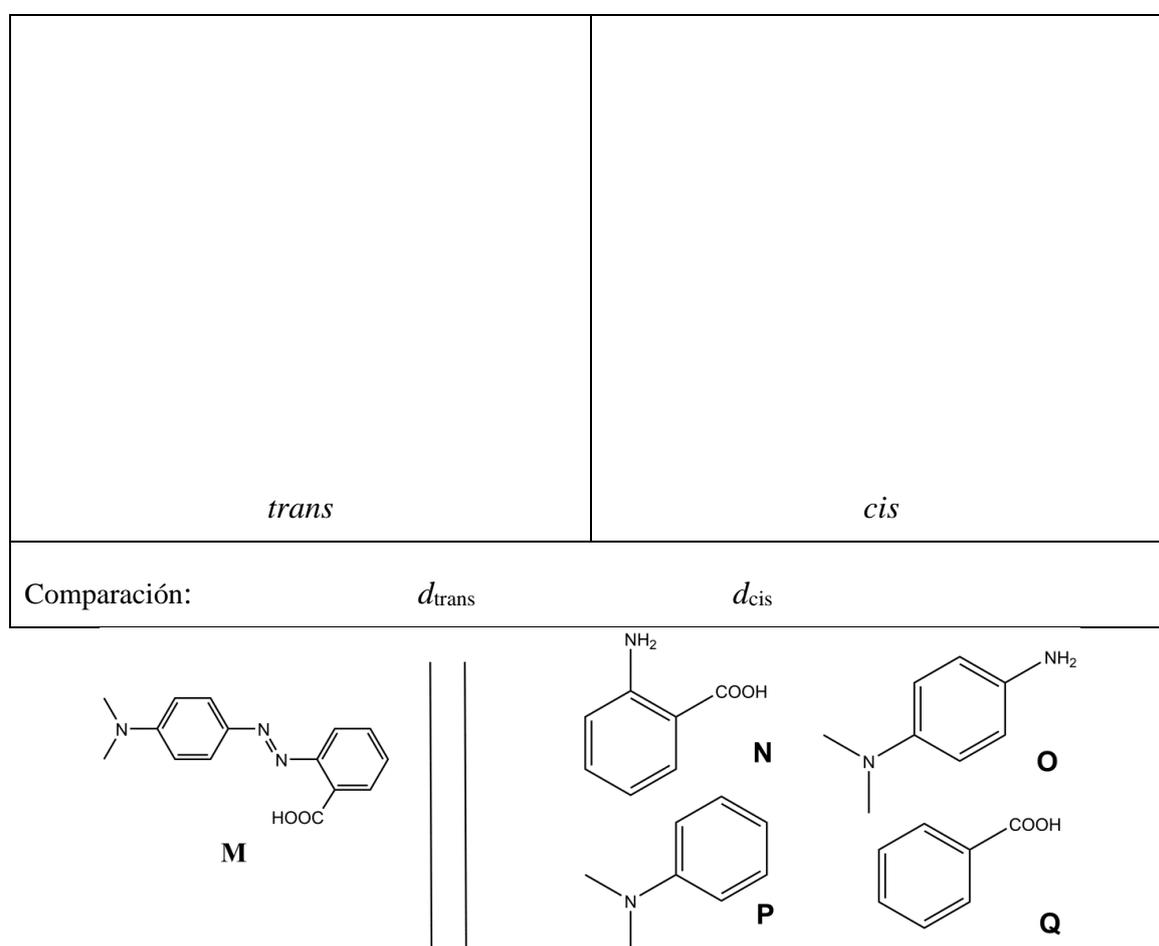


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

2. **M** puede sintetizarse en dos pasos de reacción a partir de reactivos sencillos (Fig. 1). **Elige**, entre los reactivos sugeridos (**N** a **Q**), aquellos que puedan dar **M** con muy alta regioselectividad. Para el primer paso de la síntesis se utiliza nitrito de sodio ( $NaNO_2$ ) en ácido clorhídrico acuoso y frío.

Reactivos:

y

### Determinación de la constante de asociación $K_t$

La  $\beta$ -ciclodextrina (**C**, Fig. 2) es un heptámero cíclico de glucosa, que puede formar complejos de inclusión con azocompuestos. En los ítems 3 a 6, se determinará espectroscópicamente la constante de asociación  $K_t$ , correspondiente a la formación del complejo de inclusión  $\text{CM}_{\text{trans}}$  (Fig. 2).

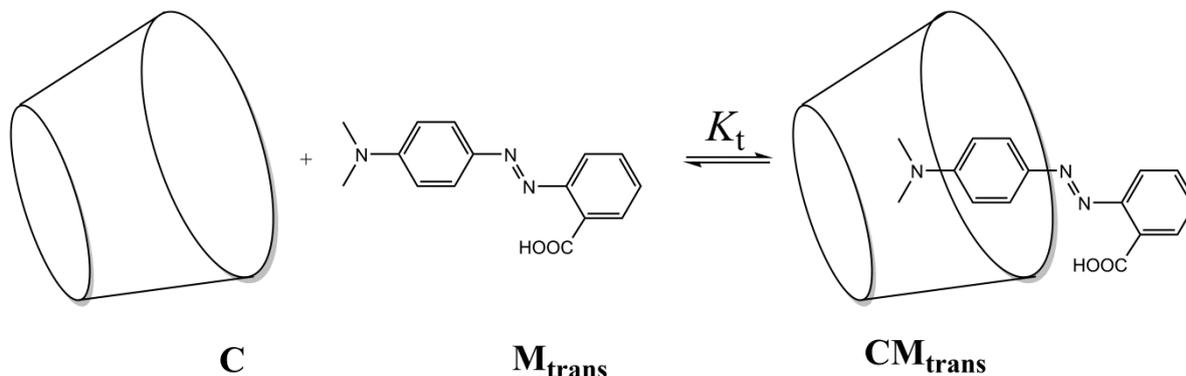


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión  $\text{CM}_{\text{trans}}$ .

Se preparan diversas soluciones mezclando distintas proporciones de **C** y  $\text{M}_{\text{trans}}$  para alcanzar las concentraciones iniciales  $[\text{C}]_0$  y  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ , respectivamente. Mientras que  $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$  es idéntica para todas las soluciones,  $[\text{C}]_0$  varía. Se sigue, a una longitud de onda fija, la evolución de la diferencia de absorbancia  $\Delta A$  entre la absorbancia de cada solución y una solución de  $\text{M}_{\text{trans}}$  puro. Los coeficientes de absorptividad molares de  $\text{CM}_{\text{trans}}$  y  $\text{M}_{\text{trans}}$  son  $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$  y  $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ , respectivamente.  $L$  corresponde al camino óptico de la cubeta utilizada. La absorbancia de **C** ( $\varepsilon_{\text{C}}$ ) es despreciable.

3. **Demuestra** que  $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$  y **expresa**  $\alpha$  en función de constante(s) conocida(s).

Demostración:

$$\alpha =$$

4. **Demuestra** que, cuando **C** se encuentra en gran exceso respecto a **M<sub>trans</sub>** ( $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), la concentración de **C** puede ser considerada constante,  $[C] \approx [C]_0$ .

Demostración:

5. **Demuestra** que  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ , cuando **C** se encuentra en gran exceso respecto a **M<sub>trans</sub>** ( $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ). **Expresa**  $\beta$  en función de constante(s) y concentración(es) inicial(es).

Demostración:

$$\beta =$$

6. **Determina**  $K_t$  utilizando la siguiente curva experimental (Fig. 3).

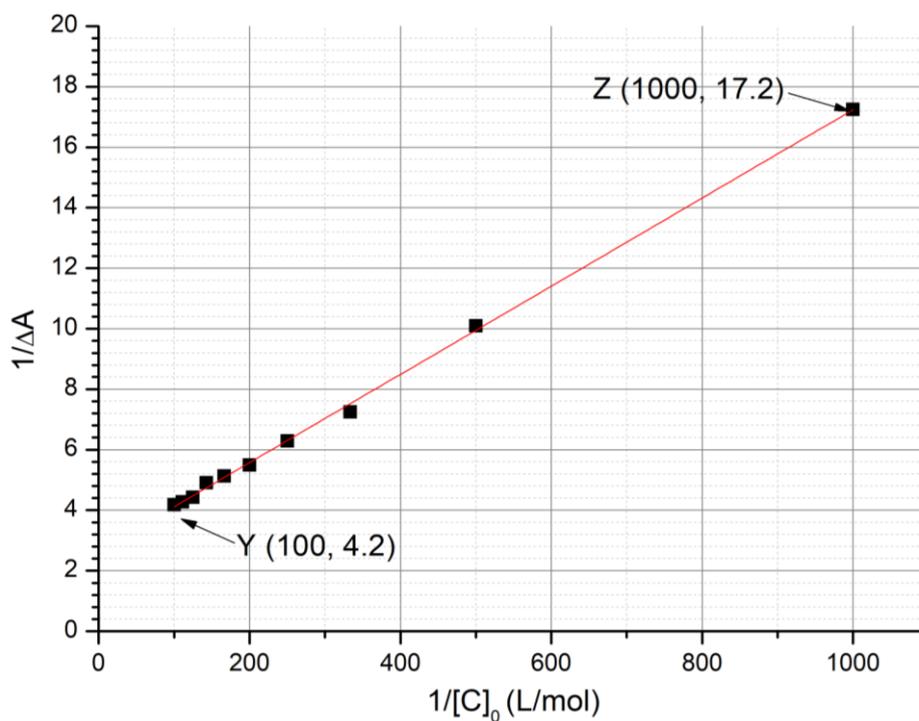


Fig. 3 – Variación de  $1/\Delta A$  en función de  $1/[C]_0$ .

Cálculo:

$$K_t =$$

### Determinación de la constante de asociación $K_c$

En los ítems 7 a 9, se determinará, mediante estudios cinéticos, la constante de asociación  $K_c$  correspondiente a la formación del complejo de inclusión de  $M_{cis}$ ,  $CM_{cis}$ . Para ello, se irradia una muestra de  $M_{trans}$  para producir una cantidad conocida de  $M_{cis}$ ,  $[M_{cis}]_0$ .  $M_{cis}$  (libre o formando el complejo de inclusión) se isomeriza térmicamente para formar  $M_{trans}$ . En presencia de  $C$ , la isomerización sigue una cinética de primer orden con una constante de velocidad  $k_1$ . Todos los equilibrios de formación del complejo de inclusión son más rápidos que los procesos de isomerización. El esquema cinético correspondiente a este experimento se puede ver en la Figura 4.

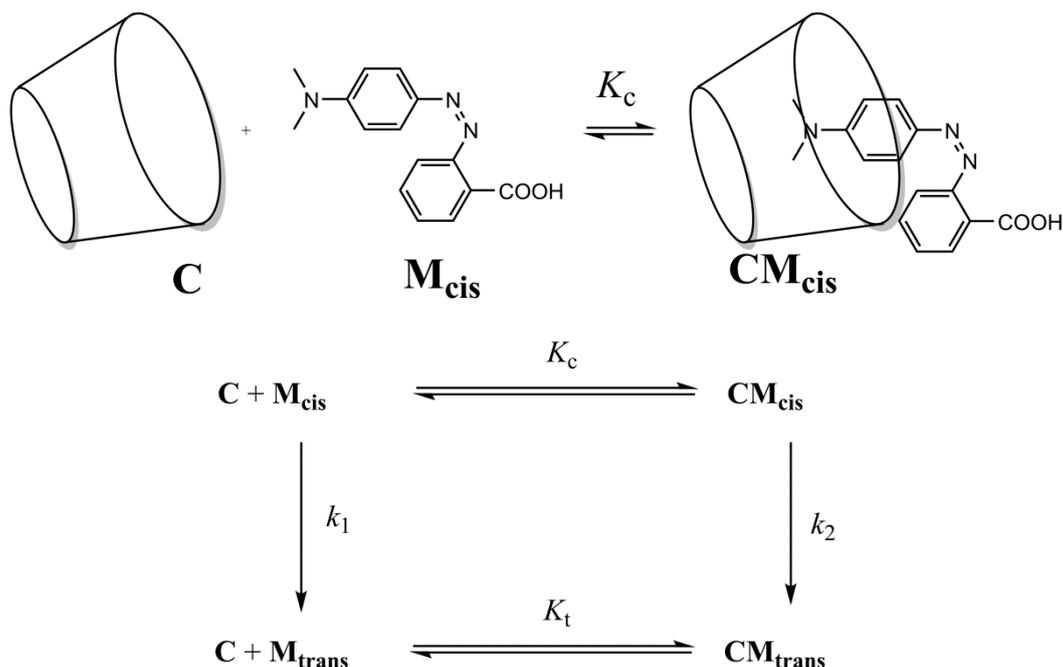


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de  $M_{cis}$  en presencia de  $C$ .

La velocidad de desaparición,  $r$ , de la cantidad total de  $M_{cis}$  (libre y formando el complejo de inclusión) se define como:

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

Experimentalmente,  $r$  sigue una ley de velocidad de primer orden aparente con una constante aparente observada  $k_{obs}$ :

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

7. **Demuestra** que  $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ . **Expresa**  $\gamma$  y  $\delta$  en función de constante(s) conocida(s).

Demostración:

$$\gamma = \quad \quad \quad y \quad \quad \quad \delta =$$

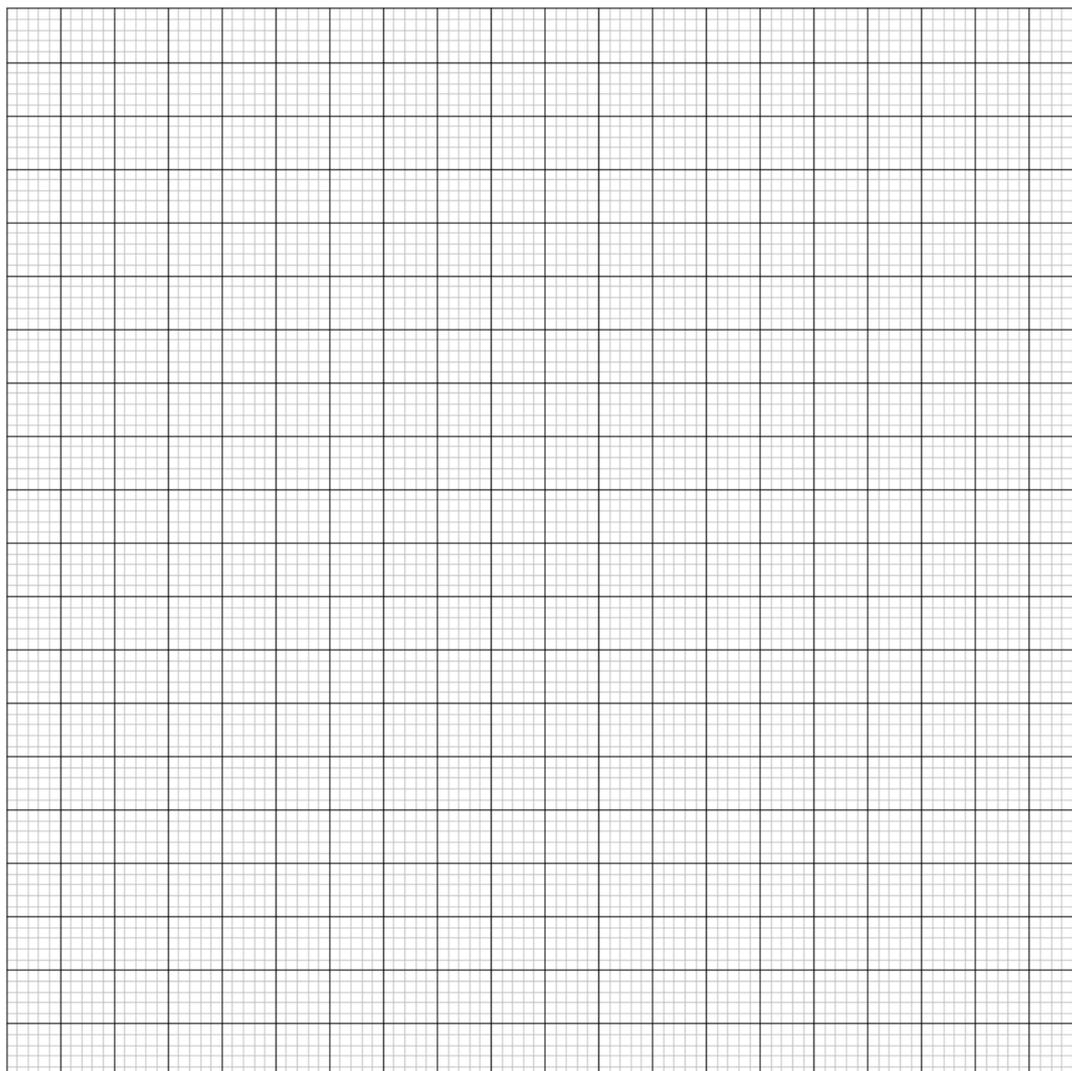
8. **Elige** en qué condición o condiciones el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , correspondiente a la  $k_{\text{obs}}$  se puede expresar como:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$  y considerando que  $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ . **Justifica** matemáticamente tu respuesta.

- Muy lenta isomerización de  $\text{M}_{\text{cis}}$  dentro de la ciclodextrina
- Muy lenta isomerización de  $\text{M}_{\text{cis}}$  libre
- Alta estabilidad de  $\text{CM}_{\text{cis}}$
- Alta estabilidad de  $\text{CM}_{\text{trans}}$

Demostración:

9. Asumiendo que se satisfacen la o las condiciones determinadas en el ítem 8, **determina**  $K_c$  utilizando una regresión lineal de los datos de la tabla a continuación. Puedes usar tu calculadora o hacer un gráfico.

$[\text{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (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 para la regresión lineal:

$$K_c =$$

### Formación de nanomáquinas

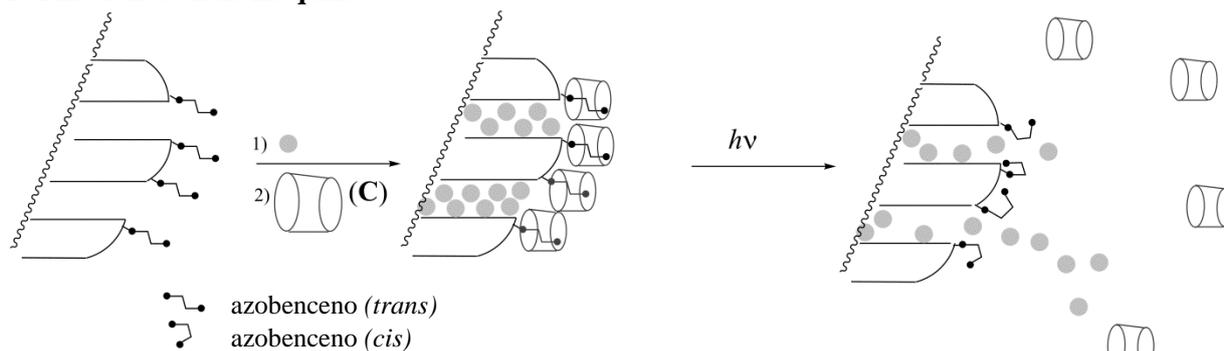


Fig. 5 – Ruptura del complejo de inclusión azobenceno-ciclodextrina inducida por una isomerización fotoactivada que permite la liberación de una tinta (círculos grises).

Otro compuesto tipo azobenceno con  $K_c \ll K_t$  se encuentra inicialmente en su forma *trans*, unido covalentemente a una matriz de sílica (Fig. 5). Los poros de la sílica se llenan con una tinta (rodamina B, círculos grises en Fig. 5). Luego del agregado de C se forma un complejo de inclusión que bloquea los poros inhibiendo la liberación de la tinta.

10. **Elige** la condición más apropiada (una única opción) para la cual los poros inicialmente se encuentren bloqueados en presencia de C y liberen la tinta al ser irradiados.

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$               |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ y $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$         |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ y $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$               |

Este polvo de azobenceno-sílica con la tinta bloqueada se coloca en una esquina en el fondo de una cubeta (Fig. 6) de forma que este polvo no pueda moverse hacia el seno de la solución. Se irradia el polvo con una longitud de onda  $\lambda_1$  para inducir la liberación de la tinta de los poros (Fig. 5). Para monitorear esta liberación, usando espectroscopía de absorción, se mide la absorbancia de la solución a una segunda longitud de onda  $\lambda_2$ .

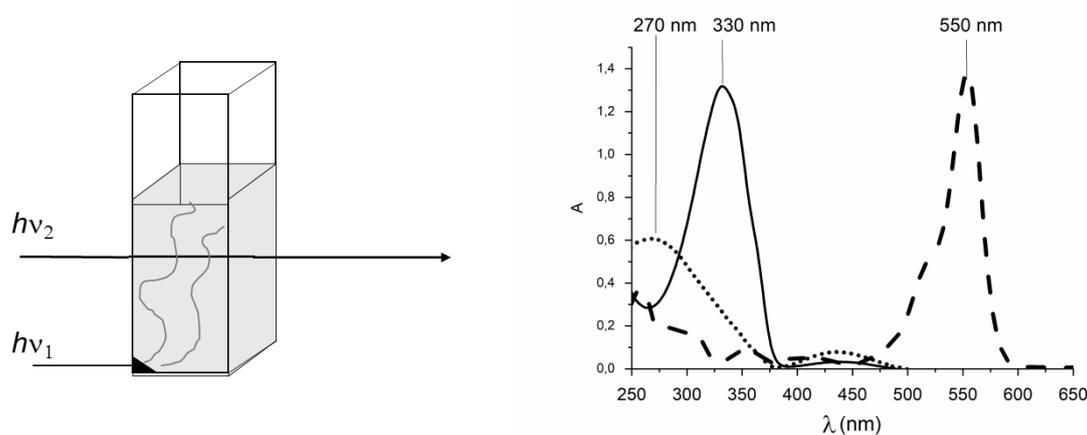


Fig. 6 – Izquierda: Diseño experimental utilizado para monitorear la liberación de la tinta; derecha: espectro de absorción del *trans*-azobenceno (línea continua), *cis*-azobenceno (línea discontinua) y rodamina B (línea punteada).

11. **Determina**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Determina**  $\lambda_2$ .

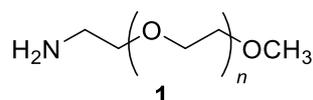
$\lambda_2 =$             nm

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 copolímero 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, se estudia la síntesis y caracterización de este tipo de macromoléculas.

### Estudio del primer bloque



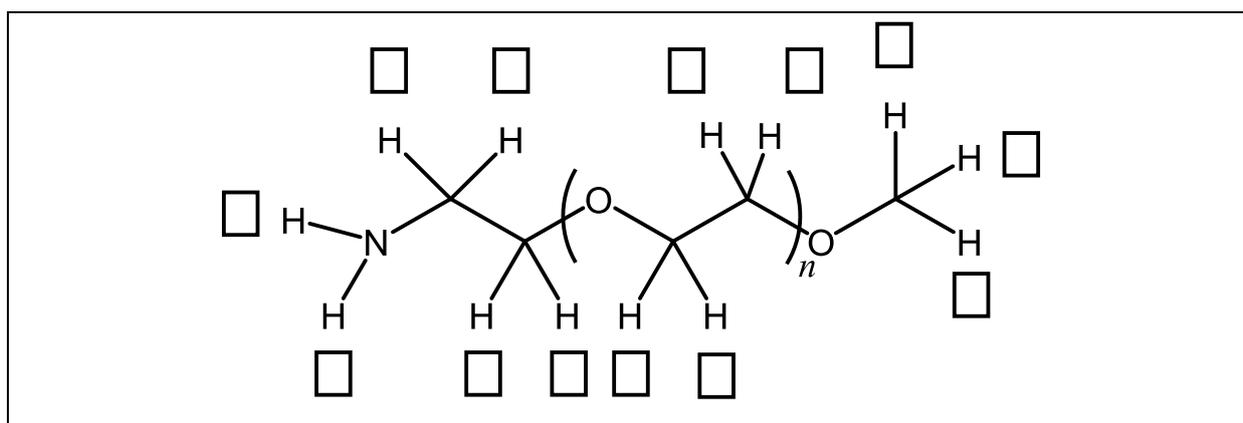
En esta primera parte del problema, se estudiará el homopolímero **1** ( $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -aminopoli(2-etilenglicol)) que es soluble en agua.

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

Índice	$\delta$ (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  $\text{D}_2\text{O}$  la señal a 2.7 ppm desaparece.

- Asigna** las señales de RMN  $^1\text{H}$  (a, b, c, d) de la Tabla 1 a cada uno de los protones correspondientes.



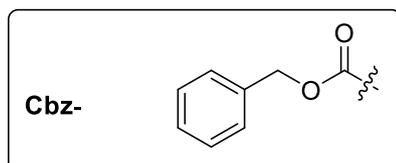
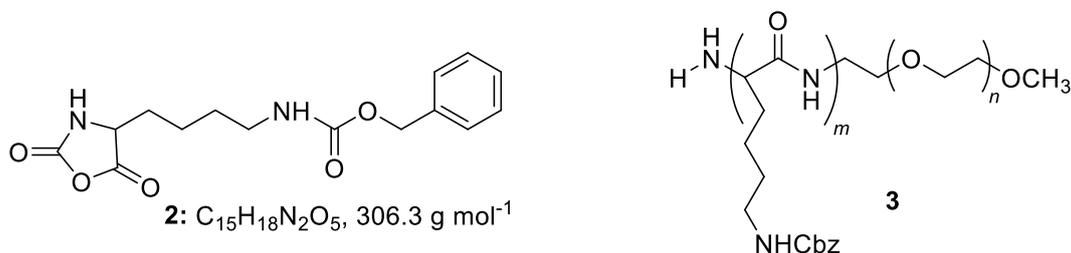
2. **Expresa** el grado de polimerización promedio  $n$  en función del área  $A_{OC_2H_4}$  del pico de RMN de la unidad repetitiva, y el área  $A_{OCH_3}$  del pico de RMN del grupo metilo terminal. **Calcula**  $n$ .

$$n =$$

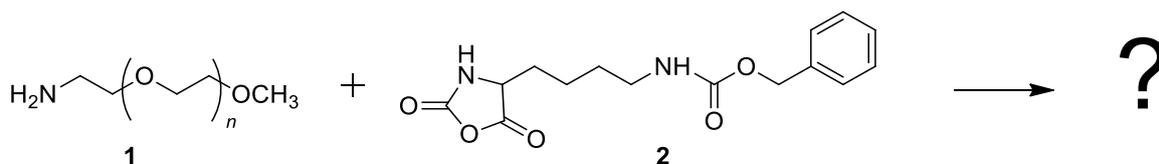
*Si no pudiste calcular  $n$ , utiliza el valor  $n = 100$  para el resto del problema.*

### Estudio del copolímero en dibloque

La síntesis del segundo bloque del copolímero es realizada a través de la reacción de **1** con **2** ( $\epsilon$ -(benziloxicarbonil)-lisina  $N$ -carboxianhídrido), dando como resultado el polímero en bloque **3**.

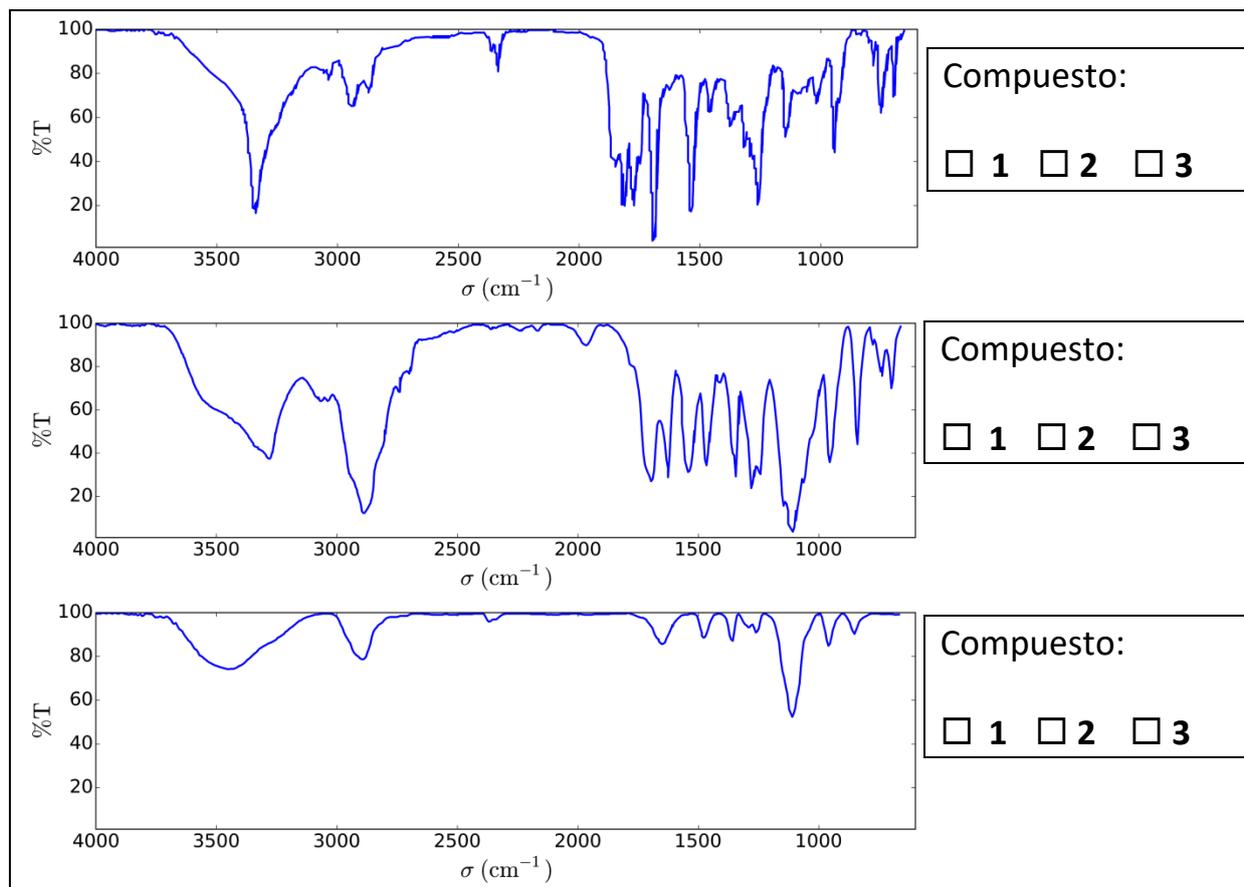


3. **Dibuja** el intermediario de reacción que se forma en el primer paso de la adición de **1** con **2**. En el segundo paso del mecanismo se forma una molécula de gas **G**. **Dibuja** su estructura.



**G:**

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



5. En la Fig. 1 se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del copolímero **3** (en DMSO-*d*<sub>6</sub>, a 60 °C, 500 MHz). Usando algunas o todas las señales del RMN **calcula** la masa molar en número promedio  $M_n$  considerando el valor de  $n$  calculado en el ítem 2 (las áreas de los picos están informadas en la Tabla 2). Para tus cálculos, **encierra** con un círculo el(los) grupo(s) de átomos que usaste y **asigna** el(los) símbolo(s) correspondiente(s) ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...).

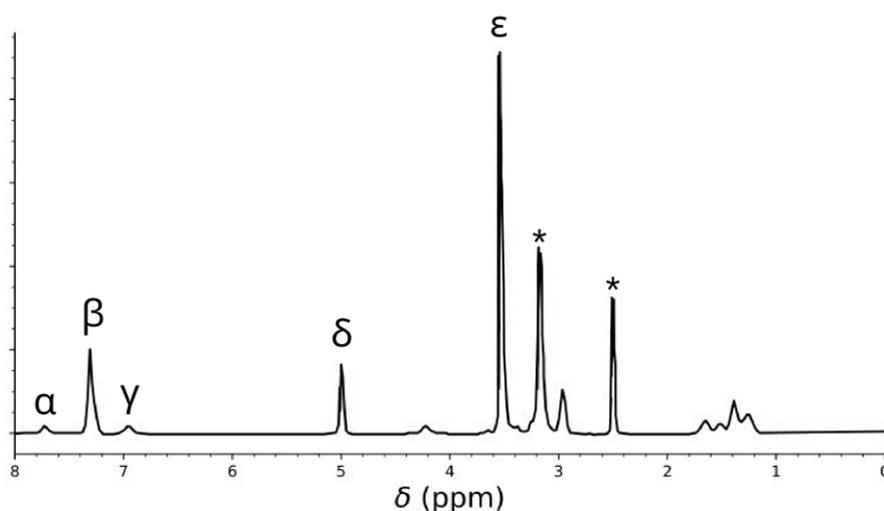
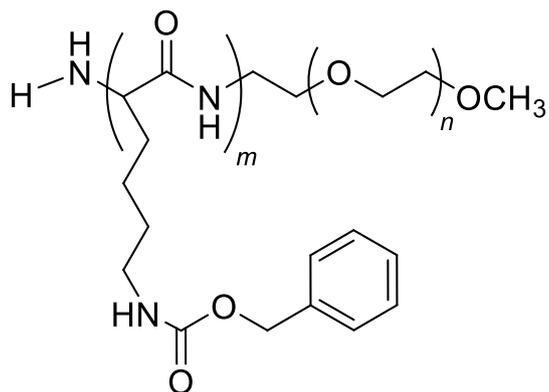


Tabla 2

Pico	Área
$\alpha$	22.4
$\beta$	119
$\gamma$	23.8
$\delta$	47.6
$\epsilon$	622

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



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Expresa tu respuesta con dos cifras decimales.

De la reacción de **1** con **2** se obtienen 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.

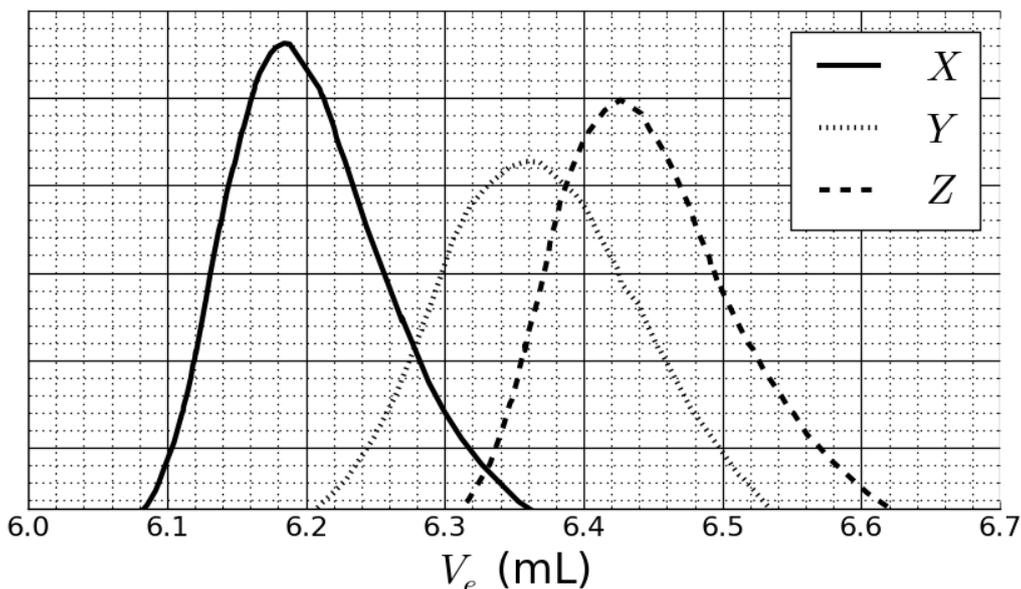


Fig. 2 – Cromatogramas SEC de **3a**, **3b** y **3c** en función del volumen de elución,  $V_e$ .

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

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

Se estudió una mezcla de polímeros estándar con masas molares conocidas (3, 30, 130, 700, y 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (Fig. 3) para calibrar el cromatograma.

El valor logarítmico de la masa molar es una función lineal del volumen de elución,  $V_e$ .

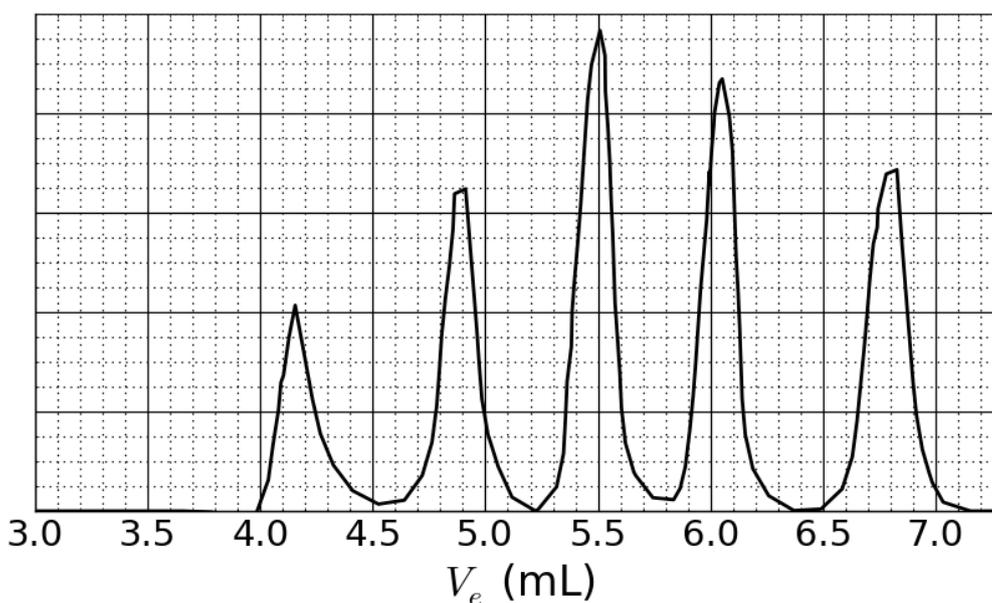
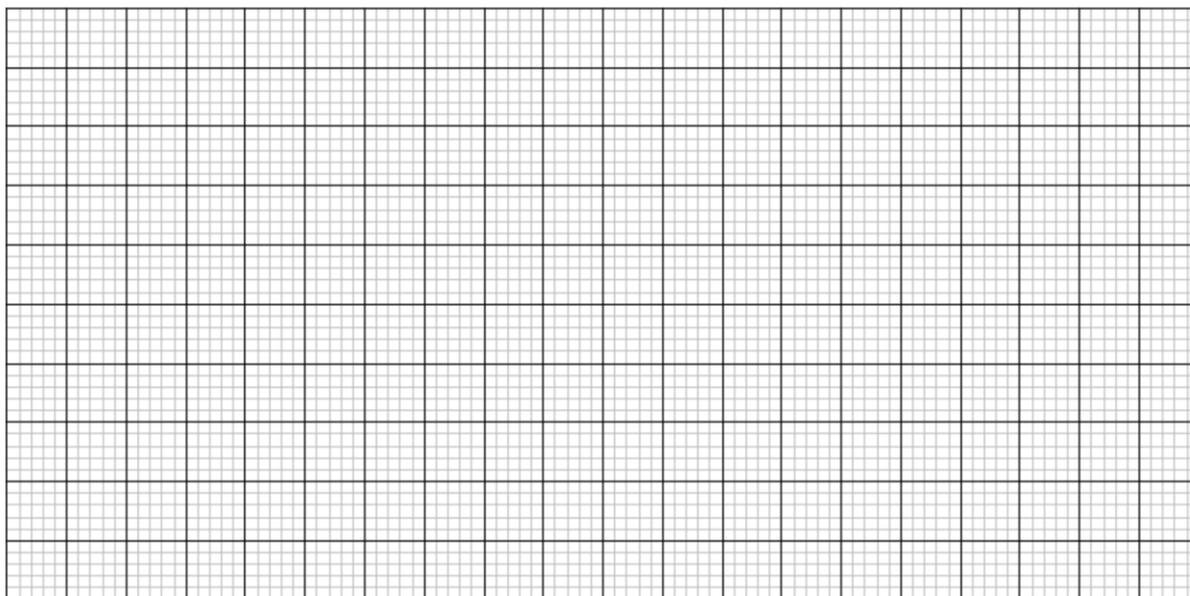


Fig. 3 – Cromatogramas SEC de mezcla de estándares.

7. Basado en las curvas de SEC (Fig. 2 y 3) **determina** el volumen de elución  $V_e$  del polímero que corresponde a la curva X y con él **estima** el grado de polimerización  $m$  del segundo bloque. **Presenta** tus cálculos detalladamente. Puedes usar una calculadora o hacer un gráfico.

 $V_e =$ 

mL

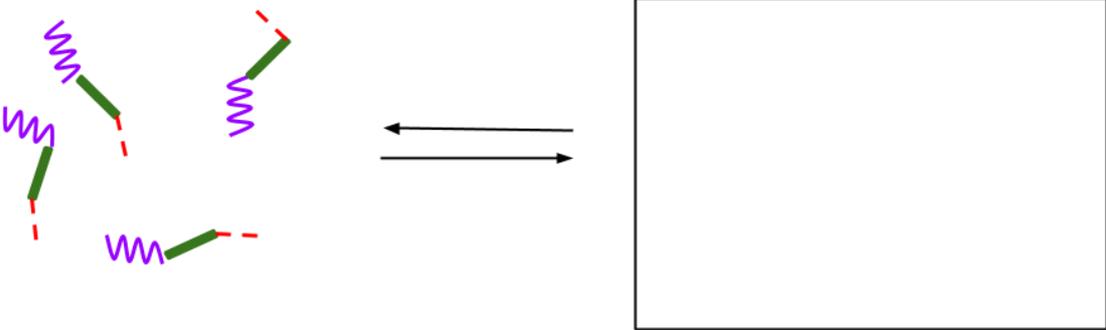
 $m =$



9. Los copolímeros en bloque anfílicos, como **9: A-B-C**, pueden ser usados para aplicaciones médicas ya que se auto-ensamblan formando micelas en agua (pH=7), que pueden servir como transportadoras de fármacos. **Asigna** la propiedad de cada bloque del copolímero. **Dibuja** un esquema de la micela con sólo 4 cadenas de polímero.

<b>A:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbica	<input type="checkbox"/> hidrofílica
<b>B:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbica	<input type="checkbox"/> hidrofílica
<b>C:</b>	<input type="checkbox"/> hidrofóbica	<input type="checkbox"/> hidrofílica

**A**       **B**       **C** 



## Problema T7: Movimiento de anillo del [2]catenano

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

En 2016, J. -P Sauvage, Sir J. F. Stoddart y B. L. Feringa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química “por el diseño y síntesis de máquinas moleculares”. Un ejemplo de estas máquinas es el [2]catenano, una molécula formada por dos anillos entrelazados. En este sistema, un macrociclo contiene como único ligando una fenantrolina (bidentada) y el otro contiene dos ligandos: una fenantrolina y una terpiridina (tridentada). Cada macrociclo coordina al mismo ion cobre mediante un ligando cada uno. Dependiendo del estado de oxidación del cobre (+I o +II) se distinguen dos configuraciones posibles (Fig. 1).

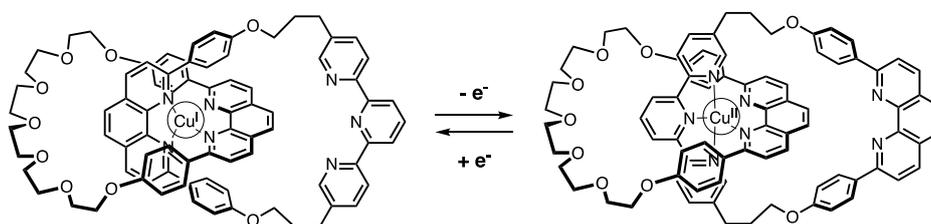
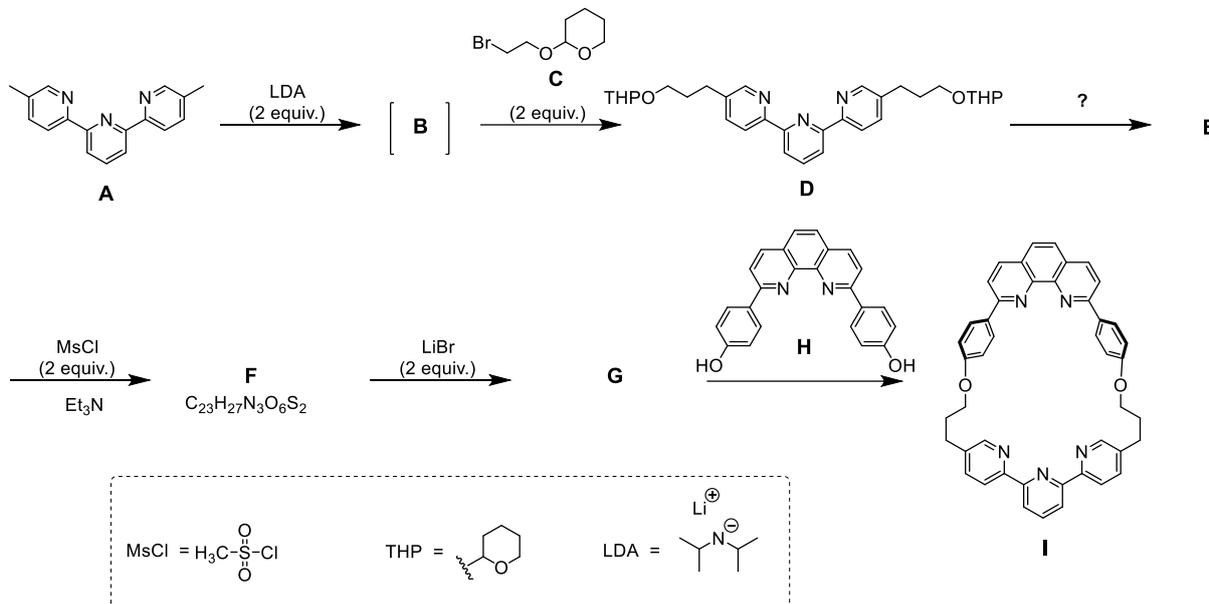


Fig. 1 – Estabilidad múltiple de uno de los anillos en el [2]catenano.

La síntesis de uno de los macrociclos se muestra en el siguiente esquema:



1. **Dibuja** la estructura de **B**.

**B**

2. **Dibuja** la estructura de **E**, **F** y **G**.

**E**

**F**

**G**

3. De las siguientes condiciones de reacción, **elige** cuál(es) pueden producir **E** a partir de **D**:

- $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{H}_2$ , Pd/C, THF

4. En la estrategia sintética, el MsCl es utilizado para obtener:

- un grupo saliente
- un grupo protector
- un grupo desactivante
- un grupo director

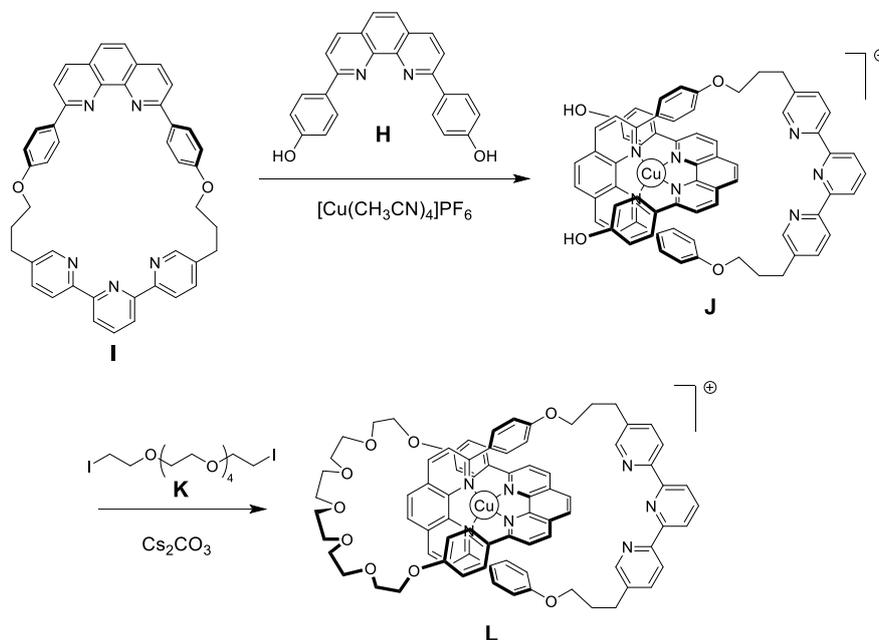
5. **G** se obtiene por reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es:

- una sustitución electrofílica aromática
- una sustitución nucleofílica aromática
- una  $\text{S}_{\text{N}}1$
- una  $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Dibuja** el estado de transición del paso determinante de la velocidad de la reacción  $F \rightarrow G$ , mostrando la geometría 3D. Representa únicamente un centro de reacción. Puedes representar a la cadena carbonada principal como un grupo R.

Estado de transición:

La síntesis del [2]catenano **L** utiliza un complejo de cobre como molde:



7. **Escriba** la configuración electrónica del Cu(0) en su estado fundamental. Indica el estado de oxidación del Cu en el complejo **J** y escriba la configuración electrónica del ion Cu libre que tenga el mismo estado de oxidación que el Cu en el complejo **J**.

Configuración electrónica del Cu(0):

Estado de oxidación del Cu en **J**:

Configuración electrónica del Cu en **J**:

8. **Selecciona** la geometría del ion cobre en **L**. **Dibuja** los niveles electrónicos de los orbitales d según la teoría del campo cristalino, asumiendo una geometría ideal de los ligandos alrededor del centro de cobre. **Completa** el diagrama de orbitales. **Indica** el valor de spin ( $S$ ) máximo para este complejo.

La geometría del Cu en **L** es:

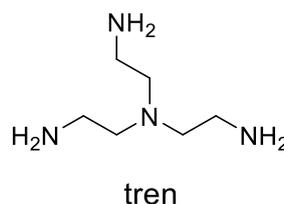
- Octaédrica  
 Tetraédrica  
 Cuadrada plano  
 Bipiramidal trigonal

Desdoblamiento y llenado de los orbitales d:

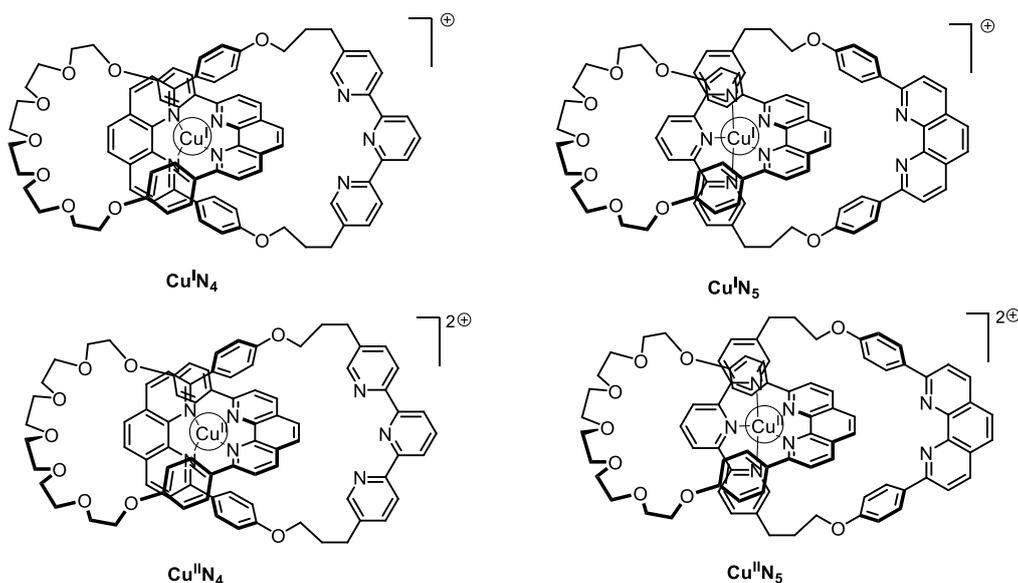
$S =$

9. De los siguientes compuestos, **elige** aquel(los) que pueden remover al ion cobre en **L** para obtener el [2]catenano libre:

- $\text{CH}_3\text{CN}$   
  $\text{NH}_4\text{PF}_6$   
  $\text{KCN}$   
 tren



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



La estabilidad de los complejos de Cu(I) se puede inferir comparando sus estructuras electrónicas con aquella correspondiente a un gas noble.

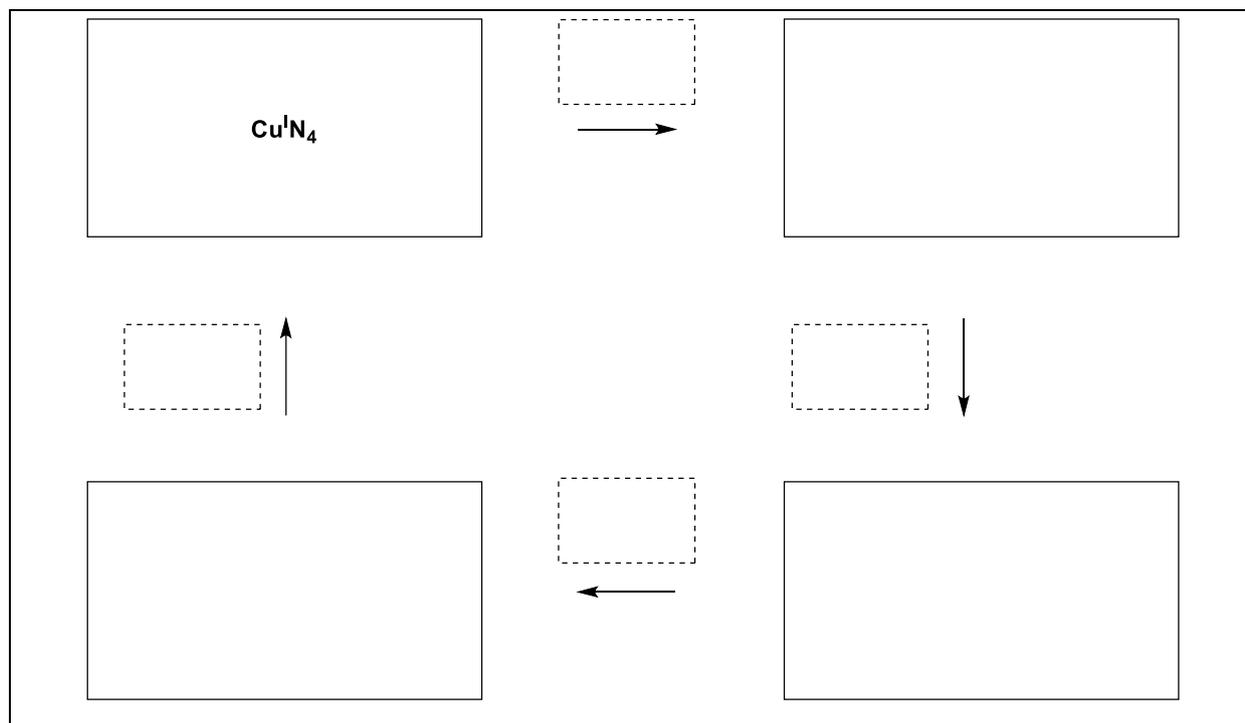
10. **Completa** los espacios en blanco con un número o un tick (✓):

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

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

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

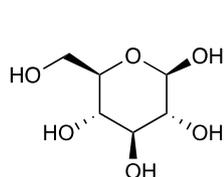
11. **Rellena** los recuadros con borde continuo utilizando la designación de los complejos involucrados en la Fig. 2. **Completa** los de borde punteado con la secuencia para alcanzar el control electroquímico del sistema utilizando la notación siguiente :  $\circlearrowleft$  (rotación);  $+e^-$ ;  $-e^-$ .



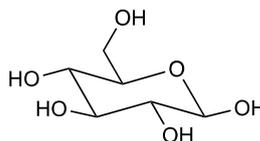
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

## Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles

En este problema, se define “estructura 3D” y “fórmula en perspectiva” como se indica en la siguiente figura para la  $\beta$ -glucosa.



estructura 3D



fórmula en perspectiva

Los inositoles son ciclohexan-1,2,3,4,5,6-hexoles. Algunos de estos ciclos de carbono de 6 miembros, en particular el *myo*-inositol, están involucrado en numerosos procesos biológicos.

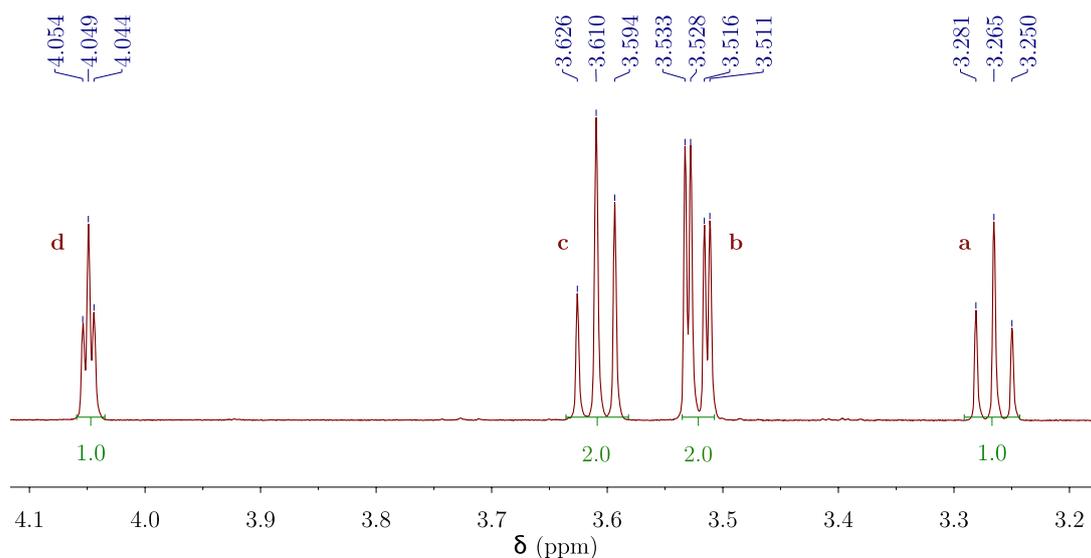
### Estructura del *myo*-inositol

1. **Dibuja** la fórmula estructural de los inositoles, sin detallar la estereoquímica.

Esta familia de moléculas contiene 9 diferentes estereoisómeros incluyendo enantiómeros.

2. **Dibuja** todas las estructuras 3D de los estereoisómeros que son ópticamente activos.

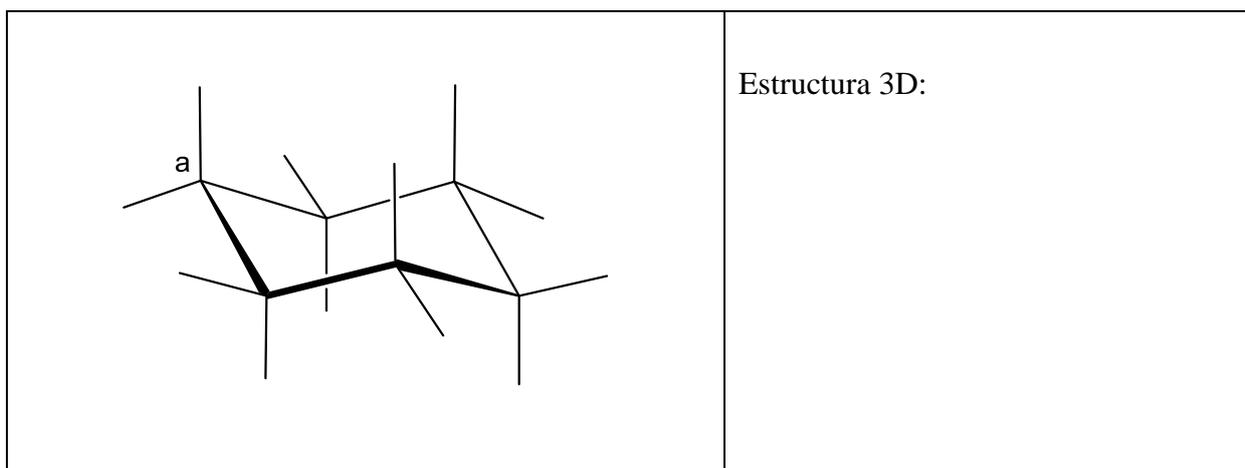
A continuación, se estudia la estructura de un inositol específico, llamado *myo*-inositol. Únicamente uno de los conformeros silla es predominante y su estructura se puede deducir a partir del espectro de RMN  $^1\text{H}$ . El espectro fue registrado a 600 MHz en  $\text{D}_2\text{O}$ . No se observa otras señales de este compuesto en el espectro. La integración se indica debajo de cada señal.



3. **Escriba** la fórmula molecular del compuesto predominante derivado del *myo*-inositol en esta muestra, consistente con el número de protones observados en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

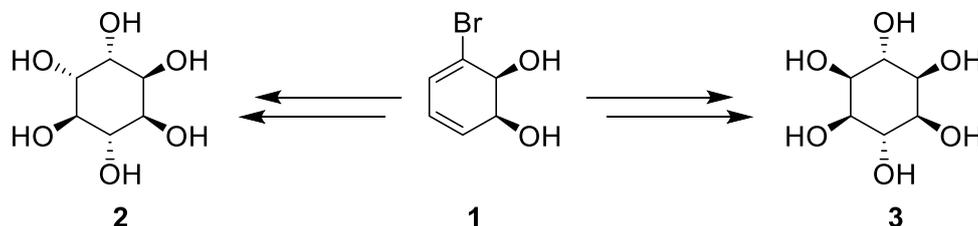
4. Basado en el número e integraciones de las señales de los protones, **indica** el número de plano(s) de simetría que existe(n) en esta molécula.

5. **Completa** el siguiente dibujo en perspectiva de la conformación más estable del *myo*-inositol. Luego **asigna** cada hidrógeno con la correspondiente letra (**a**, **b**, **c** o **d**) de acuerdo con el espectro de RMN anterior. El protón **a** debe colocarse en el carbono **a** de la siguiente representación. **Dibuja** su estructura 3D.



## Síntesis de inositoles

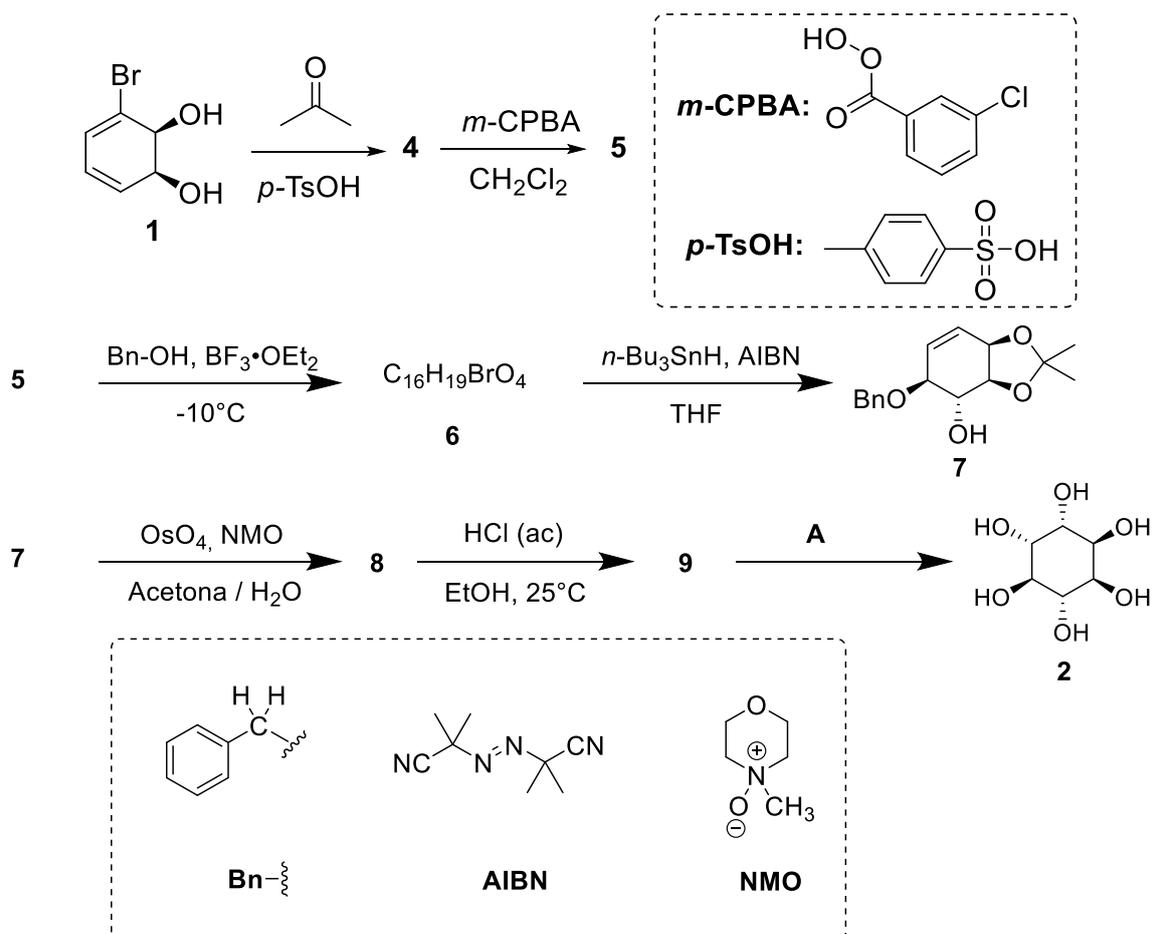
Es útil sintetizar algunos fosfatos de inositol a gran escala para aplicaciones médicas. Se estudiará la síntesis del inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



6. **Elige** la relación(es) estructural(es) que hay entre **2** y **3**.

- |                          |               |
|--------------------------|---------------|
| <input type="checkbox"/> | enantiómeros  |
| <input type="checkbox"/> | epímeros      |
| <input type="checkbox"/> | diasterómeros |
| <input type="checkbox"/> | atropisómeros |

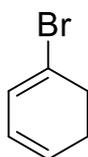
El inositol **2** se puede obtener a partir del compuesto **1** en 7 pasos.



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

**4**

8. La reacción que da lugar a la formación de **5** ocurre en el doble enlace con mayor densidad electrónica. Considerando la siguiente estructura del 1-bromo-1,3-ciclohexadieno, que es una subestructura de **4**, **encierra** con un círculo el doble enlace con mayor densidad electrónica. En distintas estructuras, **representa** todos los efectos electrónicos debidos al bromo.



9. **Dibuja** la estructura 3D del diastereómero mayoritario **5**.

**5**

10. Partiendo del compuesto enantioméricamente puro **1**, **indica** el número total de los posibles estereoisómeros de **5** obtenidos a partir de esta síntesis.

11. Para la etapa **5**  $\rightarrow$  **6**, se puede producir otro producto con la misma fórmula molecular, indicado como **6'**. **Dibuja** las estructuras 3D de **6** y **6'**.

**6**

**6'**

12. **Dibuja** las estructuras 3D de los diastereómeros mayoritarios **8** y **9**.

<b>8</b>	<b>9</b>
----------	----------

13. **Selecciona** la(s) condición(es) correcta(s) **A** para obtener **2**.

- H<sub>2</sub>, Pd/C
- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF
- HCOOH, H<sub>2</sub>O
- BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

14. Si el bromo no está presente en el compuesto **1**, además de **2**, se podría obtener otro estereoisómero. Considerando que no cambia la estereoselectividad de las reacciones de la síntesis y que los siguientes pasos involucran el mismo número de equivalentes que para **2**, **dibuja** la estructura 3D de este estereoisómero e **indica** la relación con **2**.

- enantiómeros
- epímeros
- diastereoisómeros
- atropoisómeros

15. Durante la síntesis de **2** a partir de **1**, **elige** el(los) paso(s) de remoción de grupos protectores o directores.

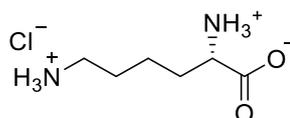
- 1** → **4**
- 4** → **5**
- 5** → **6**
- 6** → **7**
- 7** → **8**
- 8** → **9**
- 9** → **2**

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														

## Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína

### Parte I.

El anestésico local bupivacaína (comercializado como Marcaína) está en la lista de Medicinas Esenciales de la Organización Mundial de la Salud. Aunque el fármaco es actualmente usado como una mezcla racémica, se ha demostrado que un enantiómero de la bupivacaína, la levobupivacaína, es menos cardiotoxico y, por lo tanto, más seguro que el racemato. La levobupivacaína puede ser sintetizada a partir del aminoácido natural L-lisina.



Clorhidrato de L-lisina

1. **Asigna** la configuración absoluta para el centro estereogénico en el clorhidrato de L-lisina y **justifica** tu respuesta clasificando los sustituyentes en orden de prioridad.

Configuración:	Prioridad 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	

2. El prefijo L en la L-lisina se refiere a la configuración relativa. **Elige** todas las oraciones correctas:

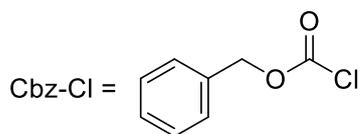
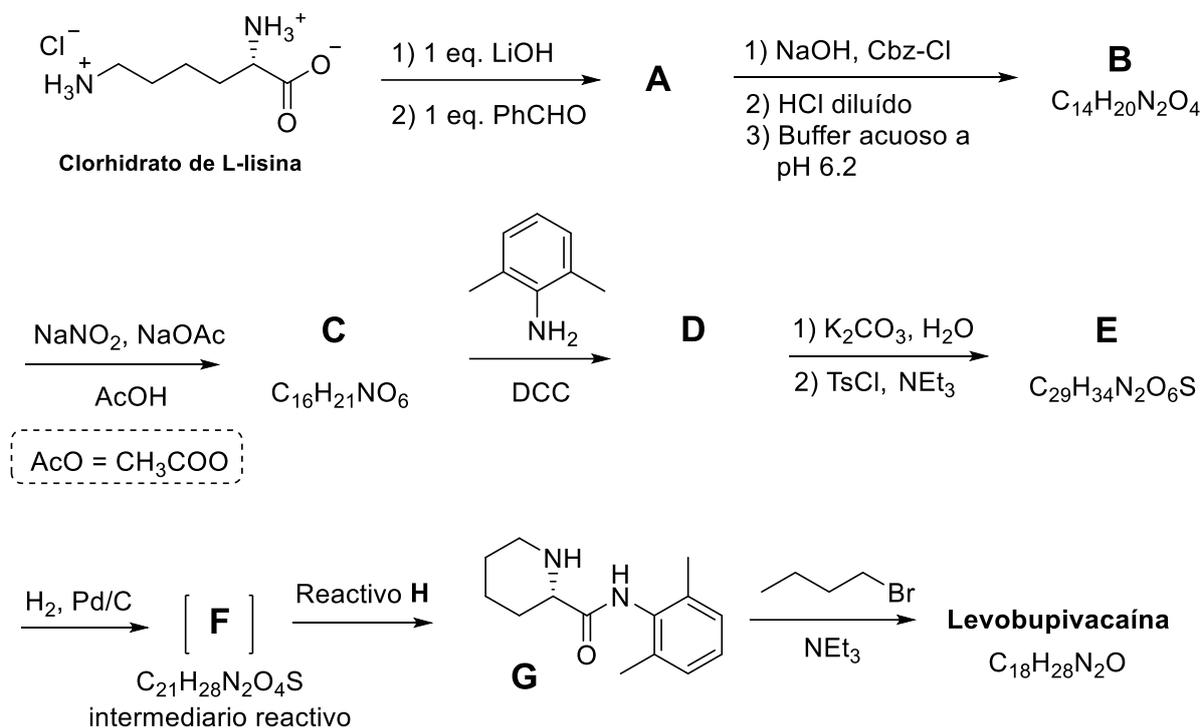
- |   |
|---|
| <input type="checkbox"/> Todos los L-aminoácidos naturales son levorrotatorios (levógiros).<br><input type="checkbox"/> Los L-aminoácidos naturales pueden ser levorrotatorios y dextrorrotatorios (dextrógiros).<br><input type="checkbox"/> Todos los L-aminoácidos naturales son (S).<br><input type="checkbox"/> Todos los L-aminoácidos naturales son (R). |
|---|

Muchas veces, queremos que sólo uno de los grupos amino de la L-lisina reaccione. Una sal de  $\text{Cu}^{2+}$  en exceso de solución acuosa de hidróxido puede inhibir selectivamente la reactividad de uno de los grupos amino. Después de la formación del complejo, sólo el grupo amino no coordinado está disponible para reaccionar.

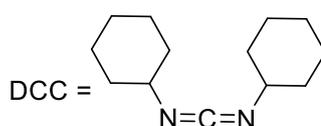
3. Considerando que la L-lisina actúa como un ligando bidentado y que dos moléculas de L-lisina se coordinan a un ion  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de hidróxido acuoso, **dibuja** la estructura del complejo intermediario.

Complejo

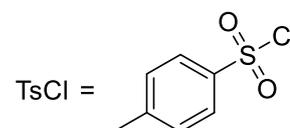
Afortunadamente, en la síntesis de la levobupivacaína que se muestra a continuación, el mismo grupo amino reacciona incluso sin la sal de  $\text{Cu}^{2+}$ .



(cloruro de benciloxycarbonilo)



(*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida)



(Cloruro de *p*-toluensulfonilo)

De este punto en adelante, puedes usar las abreviaturas propuestas en el esquema anterior.

4. **Dibuja** la estructura del compuesto **A** con la estereoquímica apropiada.

**A**

5. La transformación de la L-lisina en **A** es (elige la(s) respuesta(s) correcta(s)):

- una reacción enantioselectiva.  
 una reacción enantioespecífica.  
 una reacción regioselectiva.

6. **Dibuja** las estructuras de los compuestos **B–F** con la estereoquímica apropiada.

<b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$	<b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$
<b>D</b>	<b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
<b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. ¿Cuál es el rol de la DCC en la transformación de **C** → **D**?

- grupo protector para el grupo amino
- grupo protector para el grupo hidroxilo.
- agente activante para la formación del enlace de amida.

8. El TsCl se utiliza en la síntesis para llevar a cabo:

- la sustitución nucleofílica de un grupo amino.
- la sustitución electrofílica de un grupo amino.
- la sustitución nucleofílica de un grupo hidroxilo.
- la sustitución electrofílica de un grupo hidroxilo.

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

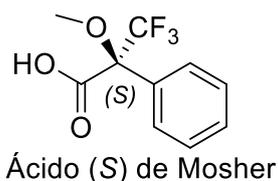
- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> HCl diluído                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> KMnO <sub>4</sub>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

10. **Dibuja** la estructura de la levobupivacaína con la estereoquímica apropiada.

Levobupivacaína C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Parte II.

Para la síntesis de la levobupivacaína, se utiliza la L-lisina enantioméricamente pura. Un método comúnmente utilizado para confirmar la pureza enantiomérica de los aminoácidos, es transformarlos en amidas utilizando el ácido de Mosher (ver la estructura del isómero (*S*) abajo).



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

12. Considerando que sólo el grupo α-amino de la lisina reacciona, **¿Cuántos productos** se formarán por reacción de la lisina racémica y el ácido (*S*) de Mosher?

- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> Dos diastereoisómeros.                                      |
| <input type="checkbox"/> Cuatro diastereoisómeros.                                   |
| <input type="checkbox"/> Una mezcla racémica de dos enantiómeros.                    |
| <input type="checkbox"/> Cuatro compuestos: dos enantiómeros y dos diastereoisómeros |

13. **Elige** el(los) método(s) que puede(n) ser utilizado(s) para determinar cuantitativamente la pureza enantiomérica de la lisina después de haber reaccionado con el ácido (*S*) de Mosher:

- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> Espectroscopía de RMN.  |
| <input type="checkbox"/> Cromatografía líquida.  |
| <input type="checkbox"/> Espectrometría de masa. |
| <input type="checkbox"/> Espectroscopía UV-vis.  |