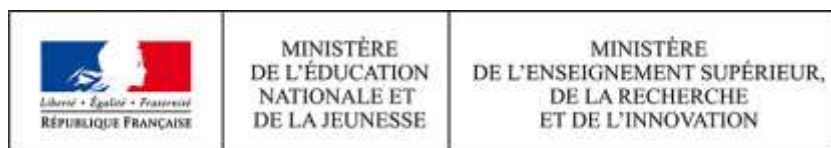


EXAMEN TEÓRICO



¡Haciendo ciencia juntos!

26 - 07 - 2019



General instructions

- This theoretical exam booklet contains 59 pages.
- You may begin writing as soon as the Start command is given.
- You have **5 hours** to complete the exam.
- All results and answers must be clearly written in pen in their respective designed areas on the exam papers. Answers written outside the answer boxes will not be graded.
- If you need scratch paper (*papel de sucio*), use the backside of the exam sheets. Remember that nothing outside the designed areas will be graded.
- Use only the pen and calculator provided.
- The official English version of the exam booklet is available upon request and serves for clarification only.
- If you need to leave the exam room (to use the toilet or have a snack), wave the corresponding IChO card. An exam supervisor will come to accompany you.
- For multiple-choice questions: if you want to change your answer, fill the answer box completely and then make a new empty answer box next to it.
- The supervisor will announce a 30-minute warning before the Stop command.
- You must stop your work immediately when the Stop command is announced. Failure to stop writing by $\frac{1}{2}$ minute or longer will lead to nullification of your theoretical exam.
- After the Stop command has been given, place your exam booklet back in your exam envelope, then wait at your seat. The exam supervisor will come to seal the envelope in front of you and collect it.

¡BUENA SUERTE!

Tabla de contenidos

Este examen teórico se compone de los siguientes 9 problemas independientes, cuyo peso relativo en la calificación se indica entre paréntesis.

Problema T1: Pozo infinito y butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Producción de hidrógeno mediante descomposición del agua (water-splitting)	(7%)	p. 13
Problem T3: Acerca del cloruro de plata	(5%)	p. 19
Problem T4: De la pólvora negra al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 24
Problem T5: Complejos para la formación de nanomáquinas	(8%)	p. 30
Problem T6: Caracterización de un copolímero de bloques	(8%)	p. 38
Problem T7: Movimiento anular en un [2]catenano	(6%)	p. 46
Problem T8: Identificación y síntesis de inositoles	(6%)	p. 51
Problem T9: Síntesis de la levobupivacaína	(7%)	p. 56

Physical constants and equations

In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L^{-1} . To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hour:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Planck constant:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaction quotient Q for a reaction $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson–Hasselbalch equation:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst–Peterson equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Beer–Lambert law:	$A = \epsilon lc$
Rate laws in integrated form:	
- Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Second order:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Half-life for a first order process:	$\frac{\ln 2}{k}$
Number average molar mass M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Mass average molar mass M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersity index I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

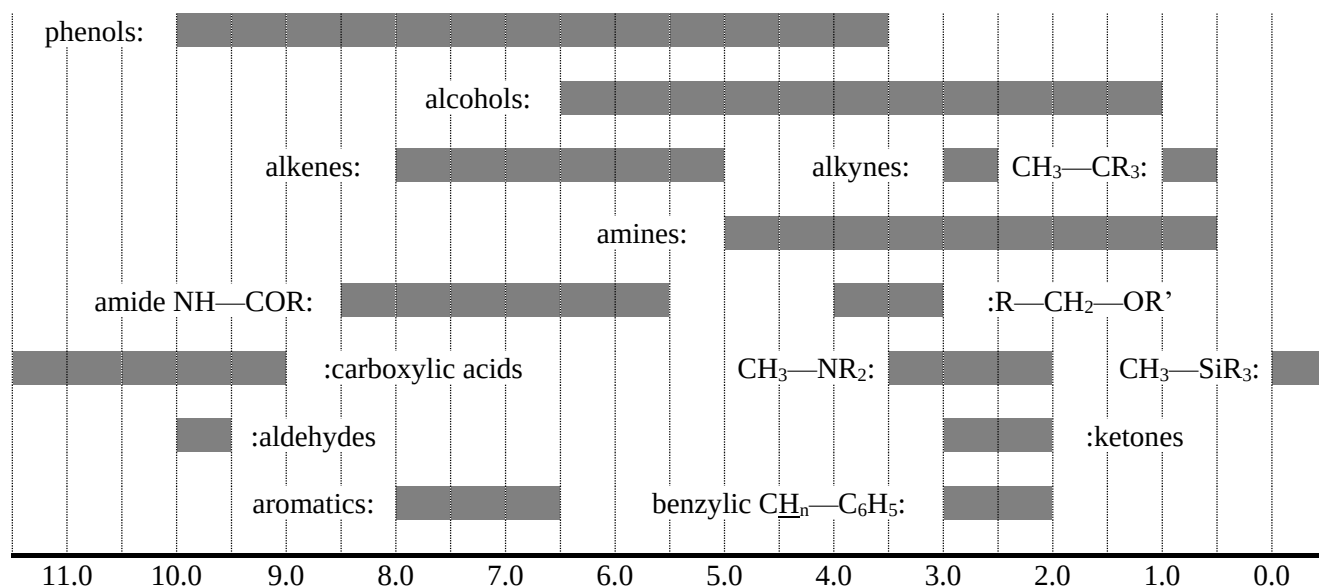
Periodic table

1																	18																																																																												
1 H 1.008		2															13															14															15															16															17															2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																	5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18																																																																
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95																																																											
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80																																																											
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3																																																											
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -																																																											
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -																																																											



¹H NMR

Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)



H-H coupling constants (in Hz)

Hydrogen type	$ 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 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 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

eq = equatorial, ax = axial

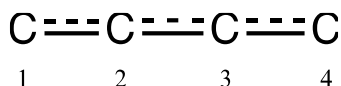
IR spectroscopy table

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

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Puntos	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Nota												

Problema T1: Pozo infinito y butadieno

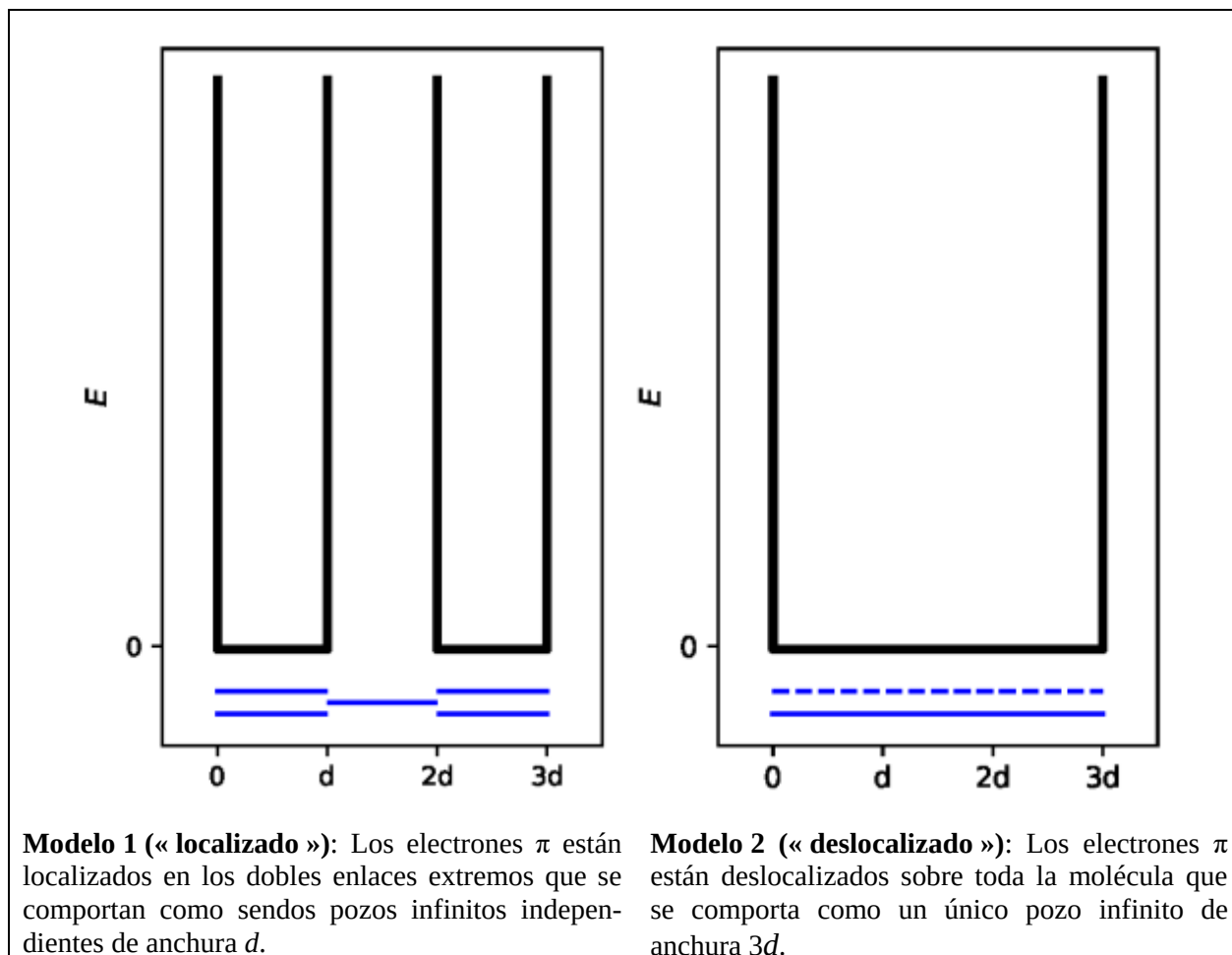
La molécula de buta-1,3-dieno se suele representar como $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, con enlaces dobles y simple alternados. Sin embargo, esta descripción no es plenamente coherente con su reactividad química y la distribución de los electrones π (π) se describe mejor repartida entre los tres enlaces:



El sistema puede modelizarse como una caja unidimensional, 1-D, es decir, un pozo de energía potencial de paredes infinitas dentro de la cual los electrones se mueven libremente. La energía de un electrón en un pozo infinito de anchura L es:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad \text{donde } n \text{ es un número entero positivo **no nulo**.}$$

- Se proponen dos modelos diferentes. **Dibuje esquemáticamente** la posición de al menos los tres primeros niveles de energía más baja, E_n , **para cada modelo** en su respectivo diagrama mostrando cómo difiere la energía relativa dentro de cada modelo y comparando las de ambos modelos.



2. **Coloque** los electrones π en el diagrama previo del modelo 1 y **exprese** la energía total del sistema π para el modelo 1 como una función de h , m_e y d .

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

La energía de conjugación es la energía total del sistema π real, menos la suma de las energías si el mismo número de electrones π estuviera repartido entre moléculas de eteno.

4. **Expresé** la energía de conjugación ΔE_c del butadieno en función de h , m_e and d .

$$\Delta E_c =$$

Como los modelos 1 y 2 son demasiado simples, se desarrollará a continuación un nuevo modelo.

5. **Dibuje** otras tres estructuras de resonancia para el butadieno usando la notación de Lewis.



Para tener en cuenta el tamaño de los átomos de carbono, se modifica el modelo para transformarlo en el modelo 3 de la siguiente manera:

- La nueva anchura del pozo es L que se sitúa entre las abscisas 0 y L .
- Los átomos de carbono están centrados sobre las abscisas $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ y $7L/8$.

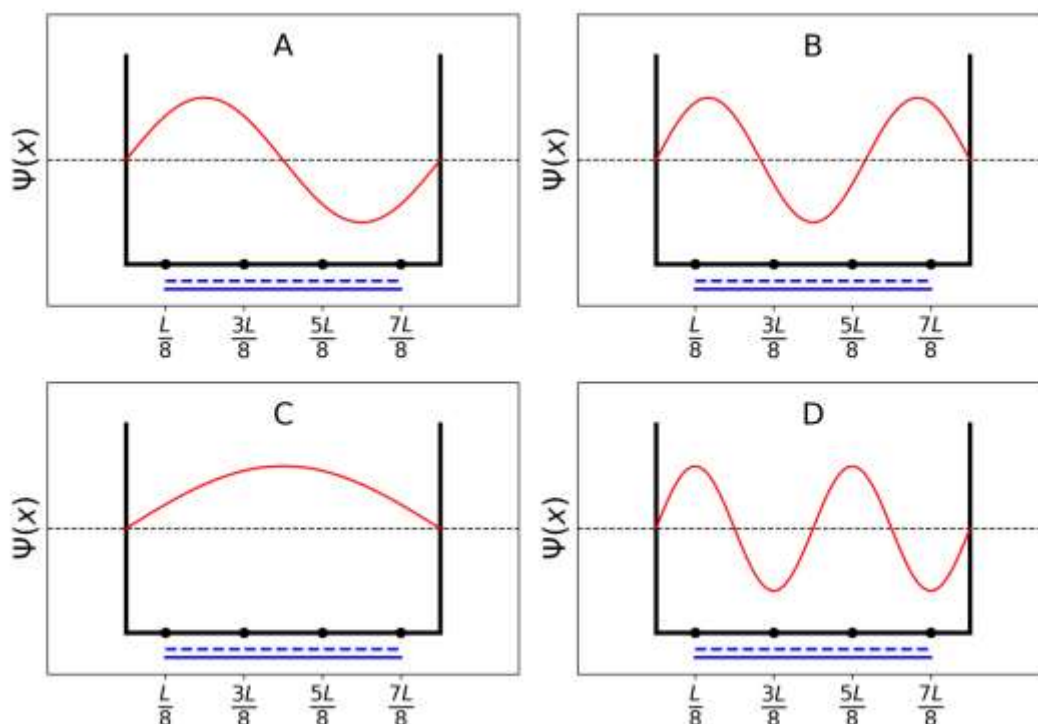
Para cada nivel n , la función de onda π es:

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

y la densidad electrónica para un sistema con N electrones π se distribuye según:

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

Las funciones de onda que corresponden a cuatro orbitales moleculares del sistema π están dibujadas debajo (**el orden es arbitrario**).



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

<
<
<

7. **Indique** la etiqueta (A, B, C o D) de los orbitales que están llenos de electrones en el butadieno.

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

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

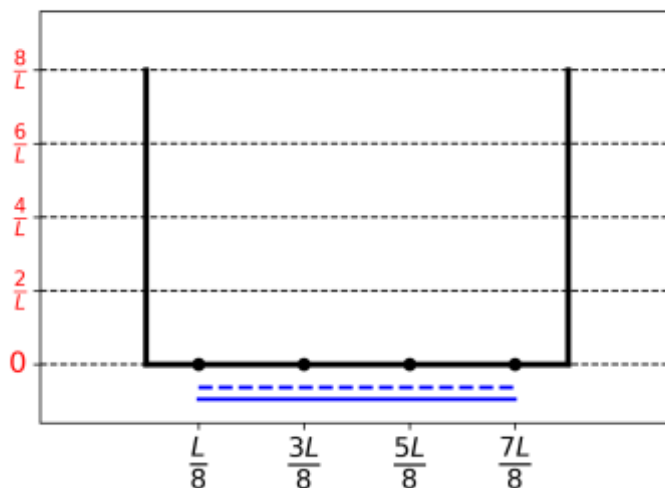
9. Según el modelo 3, **indique** el valor de la densidad electrónica π en las posiciones 0, $L/4$ and $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

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



11. **Clasifique** los siguientes enlaces carbono/carbono (B1, B2, ..., B5) en orden creciente de su 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 eteno

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Puntos	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Nota											

Problema T2: Producción de hidrógeno mediante descomposición del agua (water-splitting)

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) puede ser una alternativa para los combustibles emisores de dióxido de carbono. Por eso, constituye un gran reto la reducción del coste y el impacto medio ambiental de su producción. En este campo, una opción tecnológica es la descomposición del agua (water-splitting).

1. **Escriba** la ecuación ajustada de descomposición del agua líquida usando como coeficiente estequiométrico para el agua el valor 1.

2. Usando solo los datos termodinámicos que se le han facilitado, **justifique numéricamente** si esta reacción es termodinámicamente favorable a 298 K.

Cálculos:

¿Es favorable termodinámicamente la reacción?

☐ Sí

☐ No

La descomposición del agua (water-splitting) puede llevarse a cabo electroquímicamente utilizando dos electrodos sumergidos en un baño de agua acidificada y conectados a un generador (Fig. 1). En ambos electrodos tiene lugar la formación de burbujas de gas.

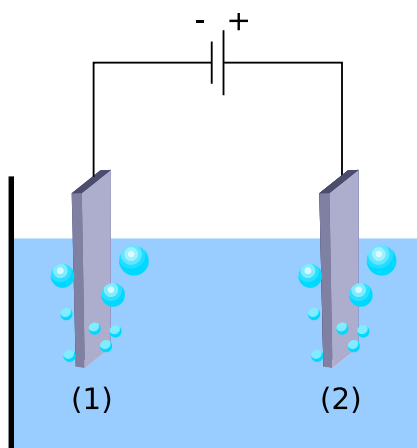


Fig. 1 – Celda electroquímica para “water-splitting”.

3. **Escriba** las semirreacciones ajustadas que ocurren en cada electrodo.

Electrodo (1):

Electrodo (2):

4. Utilizando solo los datos termodinámicos facilitados (o la cuestión 2), **derive** la condición que debe cumplir el voltaje real aplicado entre los dos electrodos ($\Delta E_{\text{applied}}$) en comparación con el que se predice termodinámicamente (ΔE_{th}), valor que previamente debe calcular a 298 K suponiendo que reactivos y productos están en condiciones estándar. **Facilite** el valor numérico con 3 cifras decimales y **marque** la condición correcta.

Cálculos:

$\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$ V (ponga el resultado con 3 cifras decimales)

☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

(Si no es capaz de calcular ΔE_{th} , use el valor 1,200 V en el resto del problema).

Experimentalmente se comprueba que se necesita un voltaje superior para observar la descomposición del agua. Utilizando un cátodo de Pt, el voltaje mínimo necesario para apreciar la descomposición del agua, ΔE_{min} , depende de la naturaleza del ánodo empleado, como muestra 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} es responsable de que haya pérdidas en el dispositivo.

5. **Escriba** la fórmula de la eficiencia de potencia del dispositivo, η_{elec} (que es la fracción de potencia que se emplea en descomponer el agua) como una función de ΔE_{th} y ΔE_{min} . **Calcule** la eficiencia de potencia para la descomposición de agua cuando se usa cátodo de Pt y ánodo de Fe_2O_3 . Suponiendo que el valor de la corriente es el mismo, I , **seleccione** el ánodo más eficiente.

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

Eficiencia de potencia cuando se usan electrodos de Pt y Fe_2O_3 :

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

Ánodo más eficiente:

(Si no es capaz de calcular η_{elec} , use $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ en el resto del problema).

Una alternativa a la electrólisis del agua es su descomposición directa mediante fotocatalisis. Para ello, se emplean semiconductores que se activan cuando absorben luz.

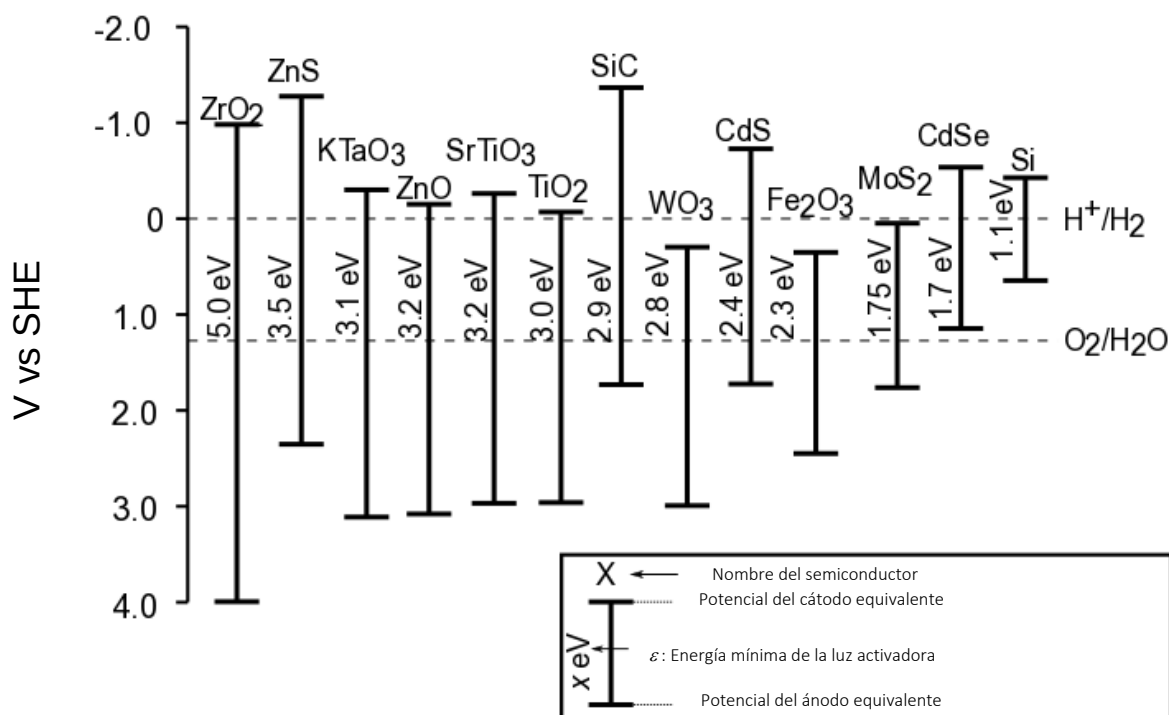


Fig. 2 – Condiciones para la activación y potenciales equivalentes de electrodo para diferentes semiconductores. Las líneas discontinuas indican los potenciales de oxidación y reducción del agua. SHE = Standard Hydrogen Electrode (Electrodo estándar de hidrógeno)

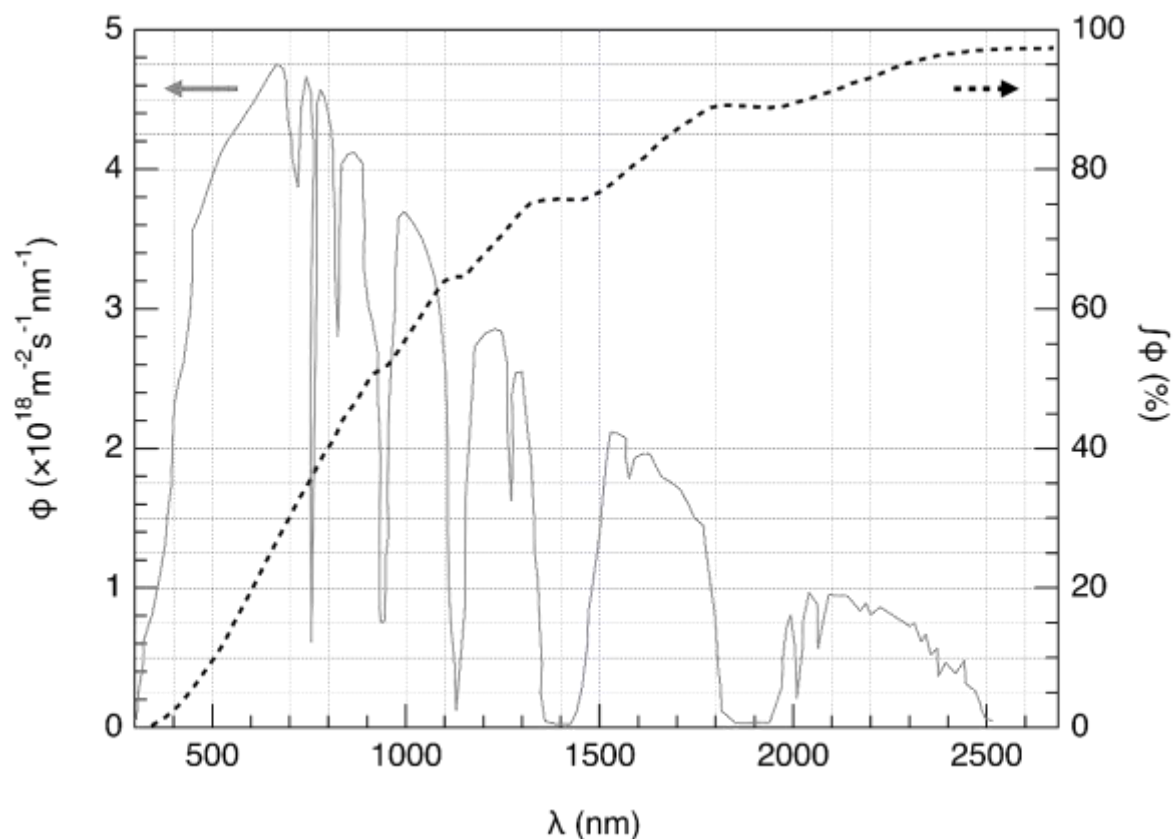


Fig. 3 – Eje vertical izquierdo: Distribución espectral del flujo de fotones de la luz solar, ϕ . El flujo de fotones es el número de fotones por unidad de área y tiempo que llega sobre el semiconductor. Eje vertical derecho y línea discontinua: flujo acumulado de fotones (fracción del flujo total de fotones cuya longitud de onda es inferior a la seleccionada).

6. **Estime** cuál es la fracción del flujo solar capaz de activar a los siguientes semiconductores: TiO_2 , CdS y Si . **Muestre** explícitamente las ecuaciones y unidades con los que realiza los cálculos.

Explicación / cálculos:

	Fracción aproximada
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

La activación del semiconductor consiste en una modificación de sus potenciales superficiales de modo que puede suponerse que se comportan como si fueran dos potenciales de electrodo diferentes.

7. A partir de los datos de la Fig. 2, **seleccione** el semiconductor(es) de la siguiente lista que, una vez activado, podría llevar a cabo ambos roles de ánodo y cátodo en la reacción de descomposición de agua.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Seleccione** el semiconductor que, usado simultáneamente como cátodo y ánodo, debería ser más eficiente para la descomposición del agua para una determinada iluminación solar.

Se ha estudiado recientemente la generación de H₂ y O₂ cuando se irradia un semiconductor con una luz que simula la solar a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y p_{atm} . Empleando una potencia lumínica incidente de $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ y un fotorreactivo con una superficie $S = 16\text{ mm}^2$, se ha obtenido una producción de $V = 0,37\text{ cm}^3$ of H₂(g) medida tras $\Delta t = 1\text{ h}$ de reacción.

9. **Calcule** la eficiencia de potencia (η_{direct}) para la conversión directa.

Cálculos:

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

(Si no es capaz de calcular η_{direct} , use el valor $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ en el resto del problema).

Por tanto, podemos comparar dos modos de convertir la energía solar en hidrógeno: fotocátalisis (directa) y fotoelectrólisis (indirecta) combinando un panel fotovoltaico con un equipo de electrólisis. La eficiencia de los paneles fotovoltaicos comerciales está en el entorno de $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Compare** las eficiencias de potencia para los dos modos de conversión, η_{direct} y η_{indirect} , utilizando electrodos de Fe_2O_3 y Pt para la electrólisis.

Cálculos:

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

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

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

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Puntos	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Nota													

Problem T3: Acerca del cloruro de plata

Datos a 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Constante de formación del complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potenciales frente al electro estándar de hidrógeno (SHE, standard hydrogen electrode):

- Potencial estándar de $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$
- Potencial aparente de $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (en agua de mar): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Parte A: Apuntes de una lección de química de Louis Joseph Gay-Lussac

Las siguientes notas proceden de una lección de química impartida por Louis Joseph Gay-Lussac (químico y físico francés, 1778–1850). Tratan sobre algunas propiedades del cloruro de plata.

Nota A: “Hablaré ahora sobre el cloruro de plata, un sólido de color blanco leche. Se obtiene fácilmente incorporando ácido clorhídrico a una disolución de nitrato de plata.”

Nota B: “Esta sal no aporta sabor ya que es insoluble.”

Nota C: “Este compuesto es completamente insoluble en alcohol y también en los ácidos, excepto en ácido clorhídrico concentrado en el que se disuelve fácilmente.”

Nota D: “Por otra parte, el cloruro de plata es muy soluble en amoníaco acuoso.”

Nota E: “Después, podemos hacer reaparecer el cloruro de plata añadiendo un ácido que reaccione con el amoníaco.”

Nota F: “Si utilizas un recipiente de plata para evaporar agua de mar, obtendrás cloruro de sodio impuro mezclado con un sólido blanco lechoso.”

1. **Nota A:** Escriba la ecuación química ajustada con la que se prepara el cloruro de plata, AgCl(s) .

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

Cálculos:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Nota C:** En una disolución muy concentrada de iones cloruro se forma un complejo de estequiometría 1:2 bien definida. Sobre el eje horizontal siguiente (donde el pCl aumenta de izquierda a derecha), sitúe en cada sección la especie de plata que es predominante (o se forma, si se trata de un sólido). El esquema es cualitativo y no hay que poner valores del pCl .



Nota D: Cuando se añade amoníaco al cloruro de plata se forma un complejo con una estequiometría n perfectamente definida.

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

Ecuación:

Cálculos:

$$K =$$

(Si no puede calcular K , use el siguiente valor para el resto del problema: $K = 10^{-3}$)

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

Cálculos:

$$n =$$

6. **Escriba** la ecuación ajustada que corresponde a la **Nota E**.

7. Teniendo en cuenta que el agua de mar es algo básica y rica en dioxígeno disuelto y que la plata metálica puede reducir al dioxígeno en tales condiciones, **escriba** la ecuación ajustada correspondiente a la formación del sólido mencionado en la **Nota F**. Escoja el valor 1 como coeficiente estequiométrico para el dioxígeno. **Calcule** la constante del equilibrio a 298 K.

Ecuación:

Cálculos:

$K =$

Parte B: El método de Mohr

El método de Mohr se basa en la valoración colorimétrica del ion Cl^- con Ag^+ en presencia de cromato de potasio (2K^+ , CrO_4^{2-}). Tres gotas ($\sim 0,5$ mL) de una disolución de K_2CrO_4 de concentración en torno a $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ se añaden a $V_0 = 20,00$ mL de una disolución de cloruro de sodio de concentración desconocida C_{Cl} . Esta disolución se valora con nitrato de plata (Ag^+ , NO_3^-) de concentración $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, lo que provoca la aparición inmediata de un sólido **A**. Cuando se ha añadido $V_{\text{Ag}} = 4,30$ mL aparece un precipitado rojo (sólido **B**).

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

$$K_1 =$$

$$K_2 =$$

9. **Identifique** los sólidos.

Sólido **A**:

Sólido **B**:

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

Cálculos:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

(Si no es capaz de calcular el valor de C_{Cl} , use $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ en el resto del problema).

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

Cálculos:

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

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

Cálculos:

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

CrO_4^{2-} es un buen indicador del punto final de la valoración porque:

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Puntos	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Nota									

Problema T4: De la pólvora negra al descubrimiento del yodo

En el siglo XIX, el empresario francés B. Courtois se especializó en la producción del nitrato **A** ($M_A(NO_3)_m$), usado para fabricar pólvora negra. Inicialmente lo importaba de Asia. Pero más tarde comenzó a producirse a partir del nitrato **B** ($M_B(NO_3)_n$) mediante una reacción de intercambio con el compuesto **C**, obtenido a partir de las algas.

1. **Encuentre** las fórmulas de los nitratos **A** y **B** sabiendo que ambos son sales anhidras de un metal alcalino o alcalino-térreo (M_A y M_B). Uno de los nitratos contiene no más de 1% en masa de impurezas no metálicas, mientras que el otro contiene $(9 \pm 3)\%$ en masa de impurezas. El contenido de los metales M_A y M_B en las muestras es 38,4 % 22,4% en masa, respectivamente. **Respalde** su respuesta con cálculos.

A:

B:

Para obtener **A**, se añadieron 262,2 g del sólido **C** a una disolución que contenía 442,8 g of **B** (se sabe que **B** está en exceso). Como resultado, se formaron 190,0 g del precipitado blanco **D** que se separó por filtración. El filtrado fue evaporado para obtener una mezcla sólida **E** que se calcinó hasta que la masa de la muestra (que solo contiene nitritos, NO_2^-) fue constante. El único producto gaseoso fue dióxígeno: 60,48 L a 0 °C y 1 atm (dióxígeno puede considerarse un gas ideal).

2. **Calcule** la composición (% en masa) de la mezcla **E** considerando que contenía solo los compuestos **A** y **B**, sin otras impurezas, y que **C** era puro y anhidro.

% en masa de **A**:

% en masa de **B**:

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

C:

D:

Reacción entre **B** y **C**:

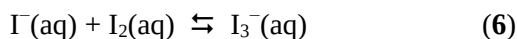
En 1811, Courtois observó que los recipientes de cobre se desgastaban más deprisa de lo normal cuando trabajaba con las cenizas de algas calcinadas. Mientras estaba estudiando el fenómeno, su gato entró en el laboratorio y derramó ácido sulfúrico concentrado sobre las cenizas de las algas: inmediatamente empezaron a salir vapores violetas del recipiente (**1**, el ácido sulfúrico es el agente oxidante): ¡el yodo (I_2) acababa de ser descubierto! El yodo era la causa de la corrosión del cobre (**2**). Sin embargo, debido a las aplicaciones medicinales del yodo, Courtois abrió una nueva fábrica para producirlo mediante la reacción de las algas con cloro (**3**).

Hoy en día, el yodo se prepara con los conjuntos de reactivos (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) o (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Escriba** las ecuaciones ajustadas de las reacciones **1–5**.

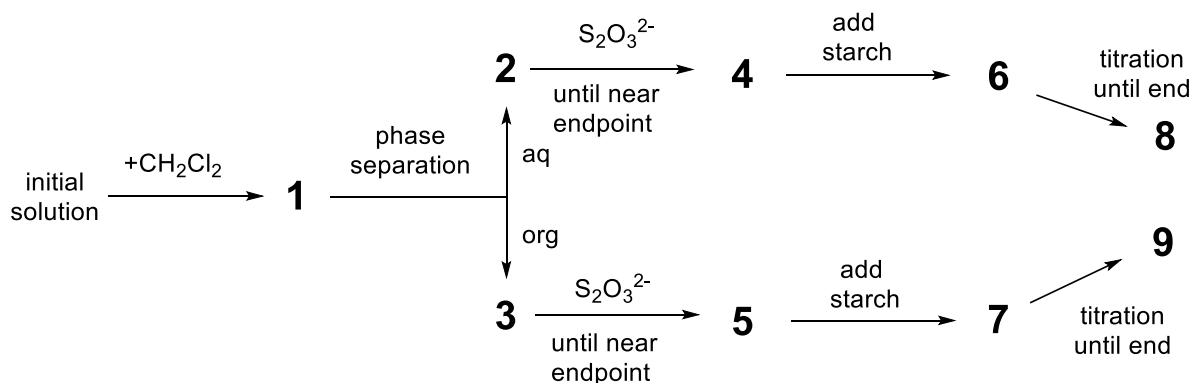
1
2
3
4
5

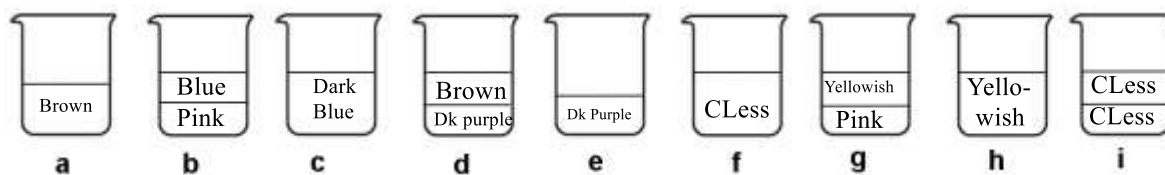
La solubilidad del yodo en agua es muy pequeña, pero aumenta significativamente cuando se le añaden iones yoduro con los que forma iones triyoduro, I_3^- :



El equilibrio (**6**) se puede estudiar mediante la extracción del yodo (I_2) con diclorometano, puesto que los iones I^- y I_3^- no se disuelven en disolventes orgánicos, pero el I_2 sí lo hace. Cuando se extrae, está 15 veces más concentrado en el diclorometano que en el agua. Se ha llevado a cabo el siguiente experimento:

Se preparó una disolución inicial de unos pocos cristales de yodo sólido en 50,0 mL de disolución acuosa de yoduro potásico (0,1112 g). Seguidamente, se añadieron 50,0 mL de diclorometano y se agitó vigorosamente la mezcla hasta el equilibrio. Tras separar las dos fases, cada fase fue valorada (*titration*) con 16,20 mL (fase orgánica) y 8,00 mL (fase acuosa) de una disolución estándar de tiosulfato de sodio pentahidratado (14,9080 g en 1,000 L de disolución acuosa) en presencia de almidón (*starch*). El proceso se representa esquemáticamente así:





CLess = coulourless Dk = dark

Brown = marrón *Blue* = azul *Pink* = Rosa *Purple* = Violeta (púrpura) *Yellowish* = Amarillento

Coulourless = Incoloro *Dk* = Oscuro

5. **Indica** la correspondencia entre las etapas del experimento (1–9) y los dibujos esquemáticos que las representan (a–i).

Stages	Picture
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Escribe** ecuaciones ajustadas para las dos posibles reacciones químicas que pueden suceder en la fase acuosa entre especies de yodo y tiosulfato de sodio durante la valoración.

7. **Calcula** la masa de yodo usada para preparar la disolución inicial.

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

8. **Calcule** la constante del equilibrio K° para la reacción (6).

$K^\circ =$

Problema	Cuestiones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Puntos	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Notas													

Problema T5: Complejos de azobenzeno – β -ciclodextrina para la formación de nanomáquinas.

Las nanomáquinas son ensamblajes moleculares capaces de transformar energía procedente de una fuente cualquiera en nano-movimientos para aplicaciones tales como la liberación de fármacos. Numerosas nanomáquinas hacen uso de la isomerización de los azo compuestos ($R-N=N-R'$) por irradiación.

1. **Dibuje** los estereoisómeros del azobenzeno ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) y **trace** una flecha entre los dos átomos de carbono que se encuentren más alejados entre sí. **Compare** estas dos distancias (d_{trans} y d_{cis}) con los símbolos de mayor, igual o menor.

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Comparación:	d_{trans} d_{cis}

2. **M** puede ser sintetizado en dos pasos a partir de simples reactivos (Fig. 1).

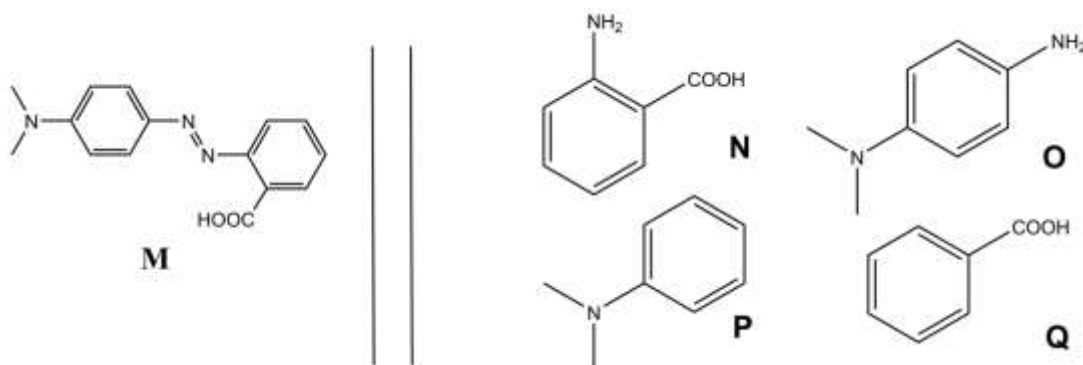


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

Elija entre los reactivos sugeridos (de **N** a **Q**) la pareja que puede dar lugar a **M** con una mayor regioselectividad. El nitrito de sodio ($NaNO_2$) en ácido clorhídrico acuoso se usa como reactivo para el primer paso de la síntesis.

Reactivos:

y

Determinación de la constante de asociación K_t

La β -cyclodextrina (**C**, Fig. 2) es un heptámero cíclico de glucosa que puede formar complejos de inclusión con azo compuestos. En los puntos del 3 al 6 del problema, se va a determinar por espectroscopia la constante de asociación K_t , correspondiente a la formación del complejo de inclusión CM_{trans} tal y como se describe en la Fig. 2:

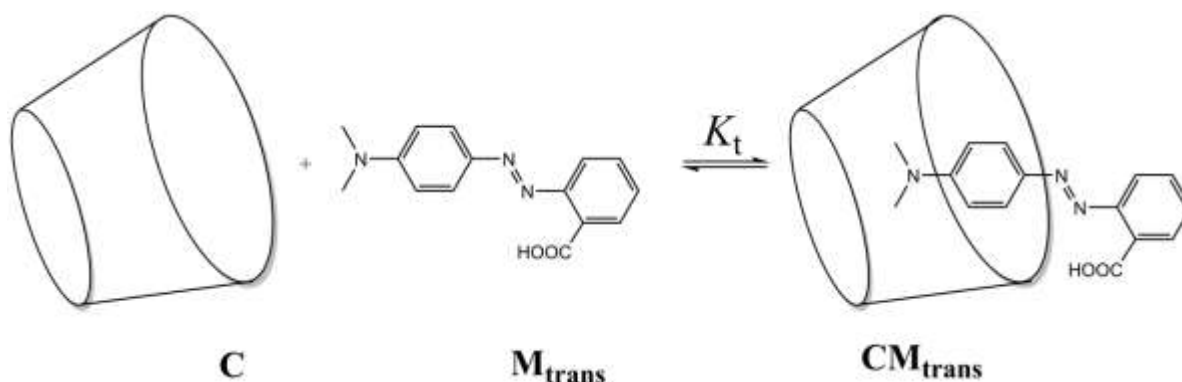


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión CM_{trans} .

Se preparan varias disoluciones por mezcla de **C** y M_{trans} en diferentes proporciones hasta alcanzar las concentraciones iniciales $[\text{C}]_0$ y $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Mientras que $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ es idéntica para todas las disoluciones, $[\text{C}]_0$ varía. A una longitud de onda fija, se hace el seguimiento de la evolución de la diferencia de absorbancia ΔA entre la absorbancia de cada disolución y la de la disolución de M_{trans} pura. Se pone de manifiesto que los coeficientes de absorción molar de CM_{trans} y M_{trans} , son $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ y $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, respectivamente; L es la longitud de paso del haz de excitación a través de la muestra. La absorbancia de **C** (ϵ_{C}) es despreciable.

3. **Demuestre** que $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ y **exprese** α en términos de una o varias constantes nombradas.

Demostración:

$$\alpha =$$

4. **Demuestre** que, cuando **C** está en exceso con respecto a **M_{trans}** (o sea, $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), la concentración de **C** puede ser considerado como constante, $[C] \simeq [C]_0$.

Demostración:

5. **Demuestre** que, cuando **C** está en exceso con respecto a **M_{trans}** (esto es, $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ y **exprese** β en términos de una o varias constantes y una o varias concentraciones iniciales.

Demostración:

$$\beta =$$

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

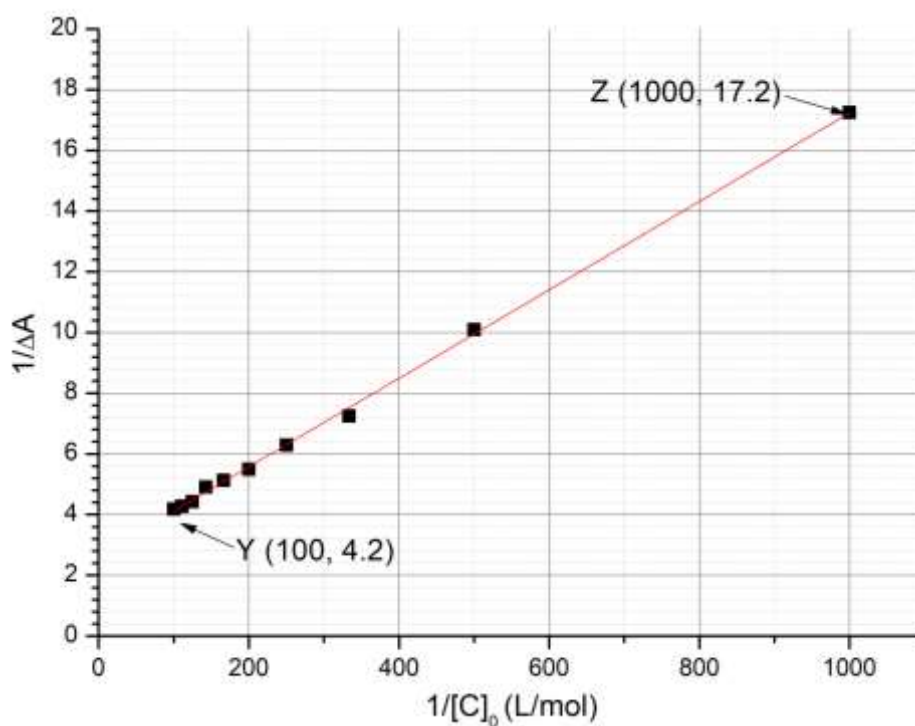


Fig. 3 – Evolución de $1/\Delta A$ en función de $1/[C]_0$.

Cálculos:

$$K_t =$$

Determinación de la constante de asociación K_c

En los puntos 7 al 9 del problema, se determinará por estudio cinético la constante de asociación K_c , correspondiente a la formación del complejo de inclusión con M_{cis} , CM_{cis} . Una muestra que contiene solo M_{trans} es irradiada, para de esta manera producir una cantidad conocida de M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. Entonces, M_{cis} (libre o dentro del complejo de inclusión) empezará a isomerizarse térmicamente a M_{trans} . En ausencia de C , la isomerización sigue una cinética de primer orden con una constante de velocidad k_1 (*rate constant*). Todos los equilibrios de formación del complejo son más rápidos que los procesos de isomerización. El esquema cinético correspondiente a este experimento se muestra en la Fig. 4.

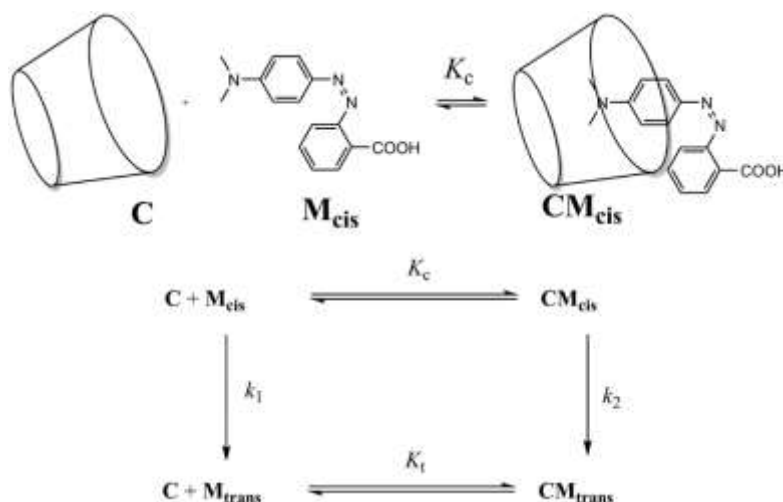


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de M_{cis} en presencia de C .

La expresión de la velocidad de desaparición (r) para una cantidad total de M_{cis} (libre y en forma de complejo) se define como:

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

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

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

7. **Demuestre** que $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$. **Expres**e γ y δ en términos de constantes conocidas.

Demonstración:

$$\gamma =$$

y

$$\delta =$$

8. **Elija** bajo qué condición el tiempo de semivida $t_{1/2}$ correspondiente a la k_{obs} , puede ser expresada como:

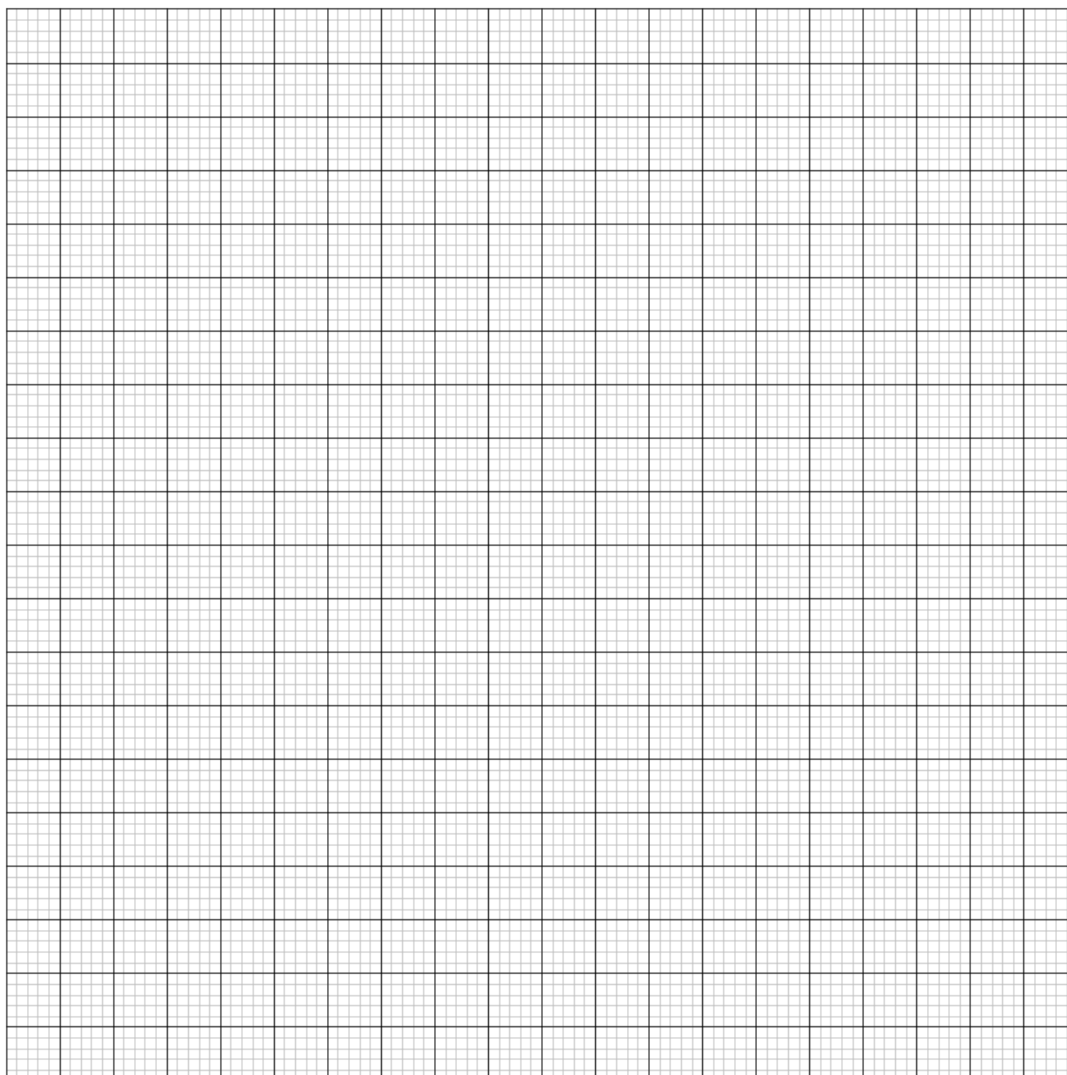
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0), \text{ dado que } [\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0. \text{ **Justifique** matemáticamente su respuesta.}$$

- ☐ Isomerización muy lenta de M_{cis} dentro de la ciclodextrina
☐ Isomerización muy lenta del M_{cis} libre
☐ CM_{cis} muy estable
☐ CM_{trans} muy estable

Demonstración:

9. Suponiendo que se cumplen las condiciones del punto 8, **determine** K_c por regresión lineal usando los datos de la tabla de debajo. Debe usar calculadora o dibujar una gráfica.

$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (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

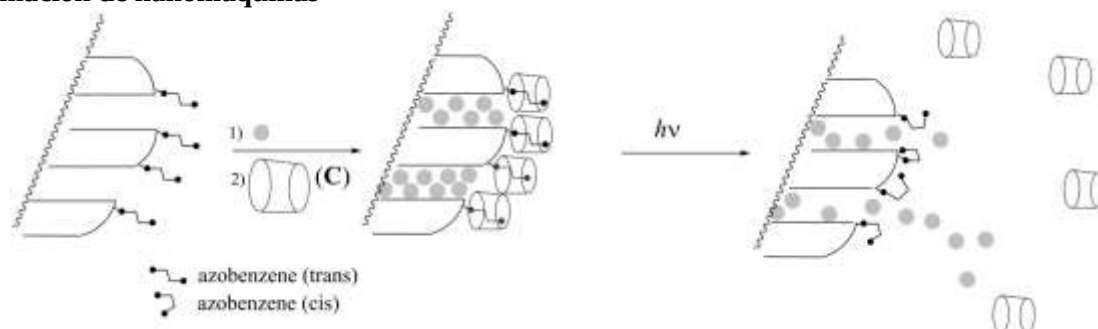


Fig. 5 – Rotura del complejo de inclusión azobenzeno–ciclodextrina inducido por isomerización activada por luz, lo cual permite liberar las moléculas del colorante (bolitas grises).

Otro compuesto de azobenzeno (para el cual $K_c \ll K_t$), inicialmente en su forma *trans*-, se ancla covalentemente sobre sílice (Fig. 5). Los poros de la sílice se llenan con un colorante (rodamina B, los círculos grises de la Fig. 5). Una vez adicionado C, se forman los complejos de inclusión que bloquean los poros e impiden la liberación de las moléculas de colorante.

10. **Elija** la condición más apropiada (solo una) para que los poros estén inicialmente bloqueados en presencia de C, y el colorante pueda ser liberado una vez que se produzca la 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 $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Se coloca polvo de azobenzeno-sílice cargado con colorante en una esquina de la cubeta (Fig. 6) para que el polvo no pueda dispersarse dentro de la disolución que llena la cubeta. El polvo es entonces irradiado con una longitud de onda λ_1 para activar la liberación del colorante alojado en los poros (Fig. 5). Para monitorizar la liberación, se mide la absorbancia de la disolución a otra longitud de onda λ_2 .

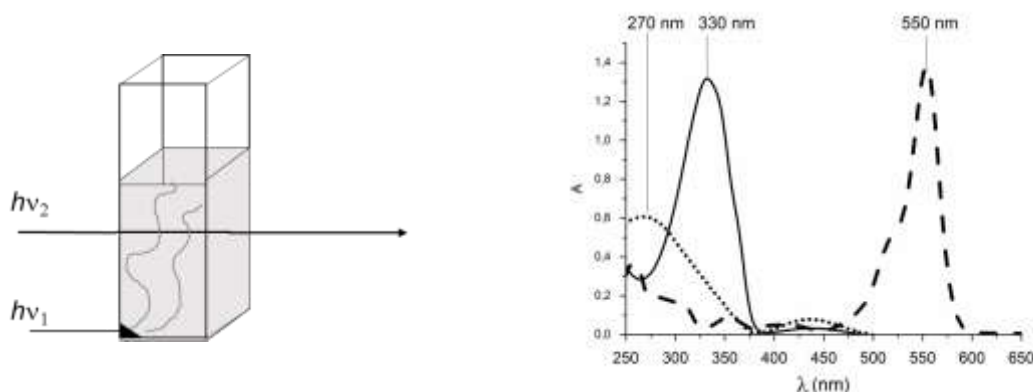


Fig. 6 – Izquierda: dispositivo experimental usado para monitorizar la liberación del colorante; derecha: espectros de absorción del *trans*-azobenzeno (línea continua), *cis*-azobenzene (línea de puntos) y rodamina B (línea discontinua).

11. **Determine** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

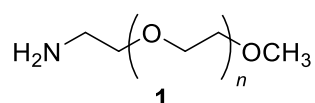
$\lambda_2 =$ nm

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Puntos	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Nota										

Problema T6: Caracterización de los copolímeros de bloques (*block-copolymer*)

Los block-copolymers, obtenidos por la unión de diferentes polímeros (*blocks*), tienen propiedades únicas, tales como la habilidad de auto-ensamblaje. En el presente problema, será estudiada la síntesis y caracterización de tales macromoléculas.

Estudio del primer bloque (*block*)



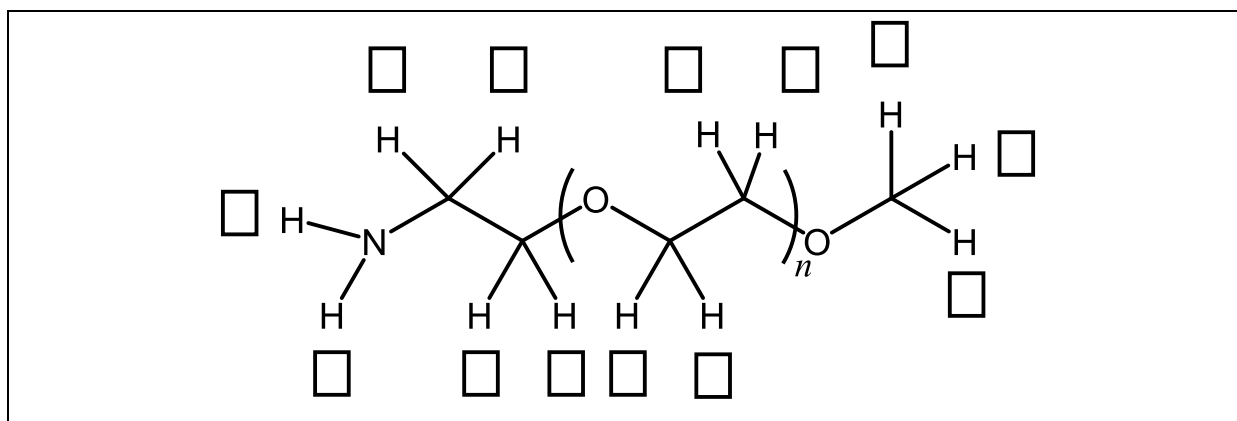
En esta primera parte, estudiaremos la solubilidad en agua del homopolímero **1** (α -metoxi- ω -aminopoli(etilenglicol)).

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

Índice	δ (ppm)	Área de la banda (área integrada)
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

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

- Empareje** las señales de ^1H RMN (a, b, c, d) indicadas en la Tabla 1, con cada uno de los correspondientes protones.



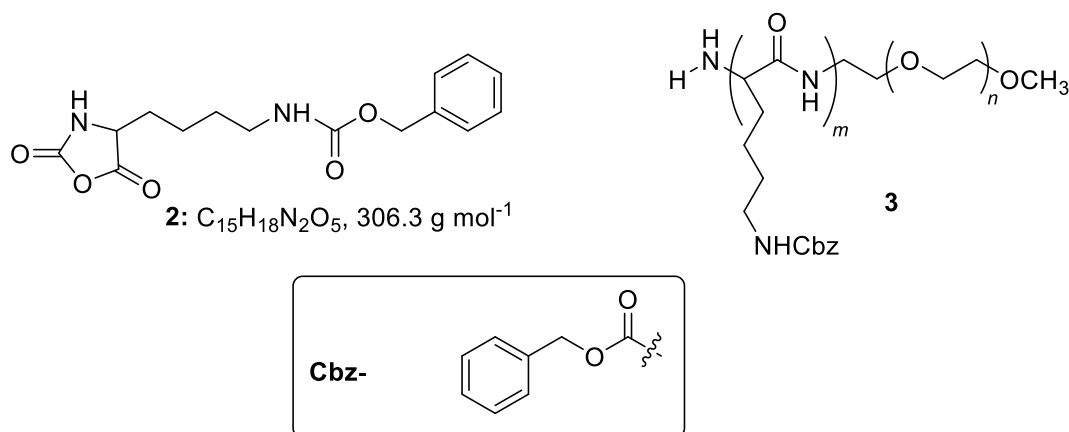
- Expres** primero el grado promedio de polimerización n en función del área $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ correspondiente al pico de RMN de la unidad que se repite y del área A_{OCH_3} del pico de RMN del grupo metilo terminal. **Calcule** después n .

$$n =$$

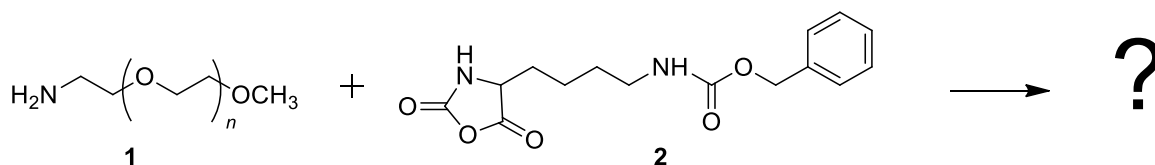
Si no ha podido calcular n , puede utilizar el valor $n = 100$ para el resto del problema.

Estudio del copolímero de doble bloque (*diblock-copolymer*)

La síntesis del segundo bloque del copolímero tiene lugar a través de la reacción de **1** con **2** (ϵ -(benziloxycarbonil)-lisina *N*-carboxianhídrido). Dando lugar al block-copolymer **3**.

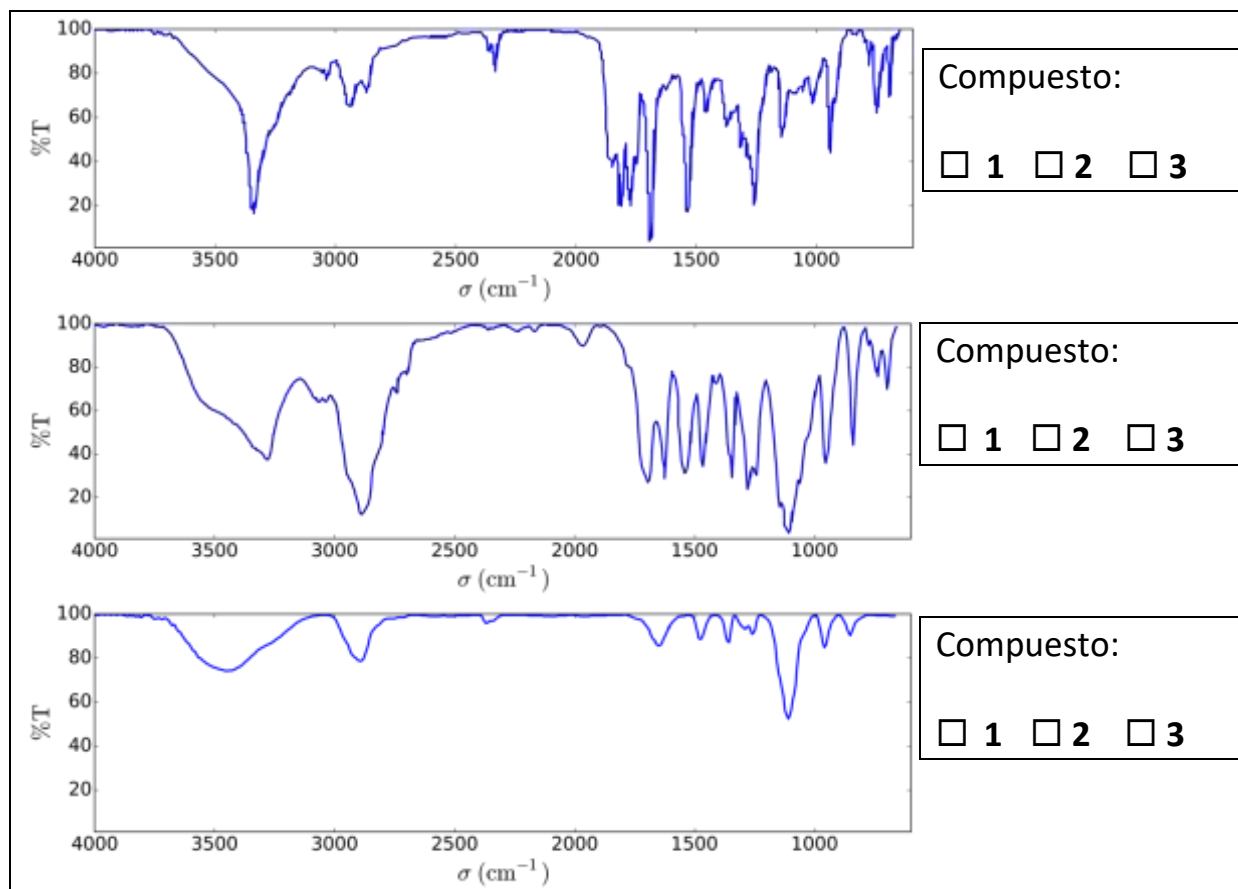


3. **Dibuje** el intermedio de reacción que se forma en el primer paso de la adición de **1** a **2**. El segundo paso del mecanismo conduce a la formación de una molécula gaseosa, **G**. **Dibuje** esta molécula con su estructura.



G:

4. Se realizaron medidas de infrarrojo (IR) para caracterizar los compuestos. **Empareje** los tres espectros IR con los compuestos **1**, **2** y **3**.



5. El espectro ^1H RMN del copolímero **3** (tomado en $\text{DMSO-}d_6$, a 60°C , 500 MHz) se muestra en la Fig. 1. Usando alguna o todas las señales del RMN, con las áreas mostradas en la Tabla 2, **calcule** su número de masa molar promedio M_n (number average molar mass) considerando el valor de n de la pregunta 2. Para sus cálculos, **dibuje** un círculo alrededor del grupo/(s) de átomos que utiliza y **ponga** sus correspondiente/(es) símbolo/(s) (α , β , ...).

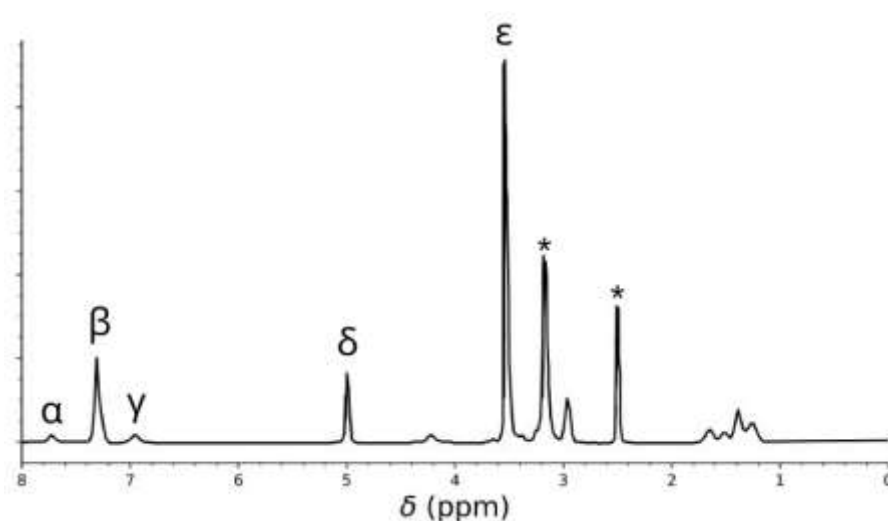
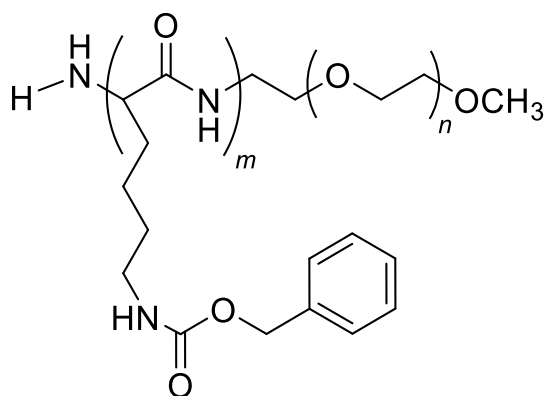


Tabla 2

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

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



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

Escriba su respuesta con dos cifras decimales.

Esta reacción de **1** con **2** produce 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 experimentales de la cromatografía de exclusión por tamaño “size-exclusion chromatography” (SEC) se presentan en la Fig. 2.

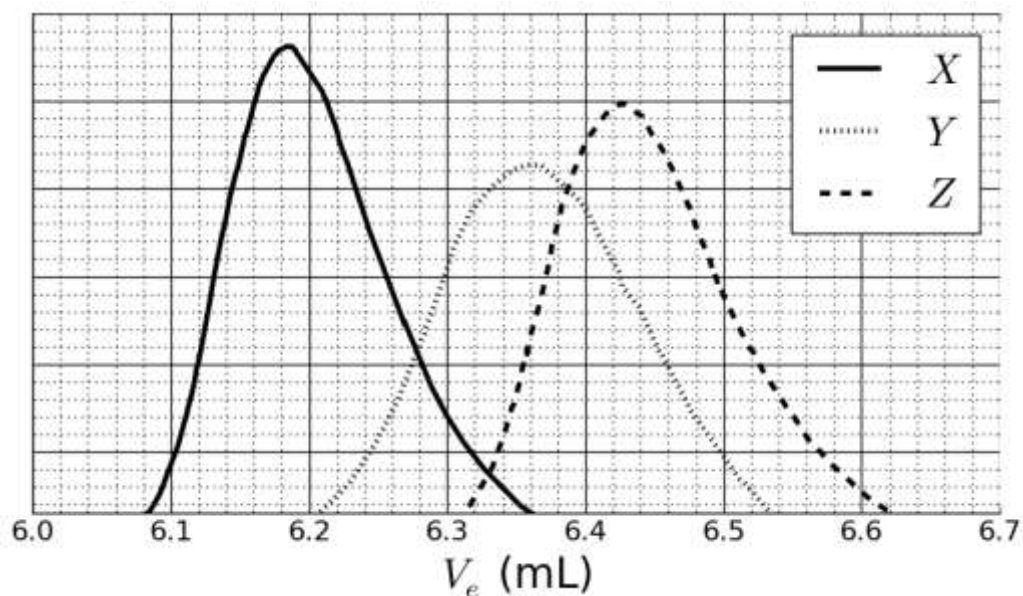


Fig. 2 – Cromatogramas SEC de **3a**, **3b** y **3c** como función del volumen eluido, V_e .

6. **Empareje** las señales de la Fig. 2 con los copolímeros **3a**, **3b** y **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Con el ánimo de calibrar el cromatograma, se ha estudiado una mezcla estándar de polímeros de masas conocidas (3, 30, 130, 700 y 7000 kg mol⁻¹) (Fig. 3).

El valor logarítmico de la masa molar es función lineal del volumen eluido, V_e .

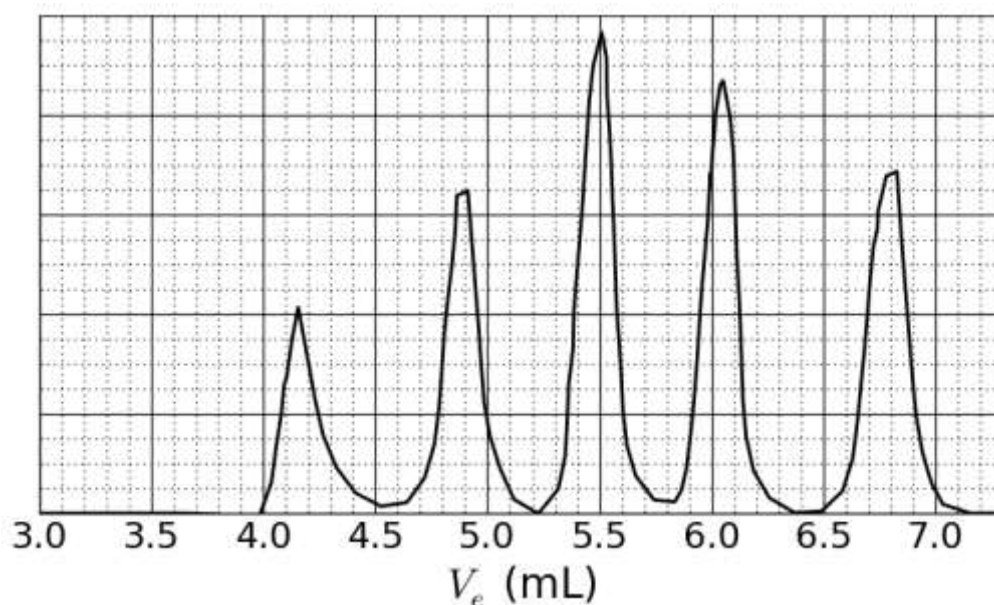
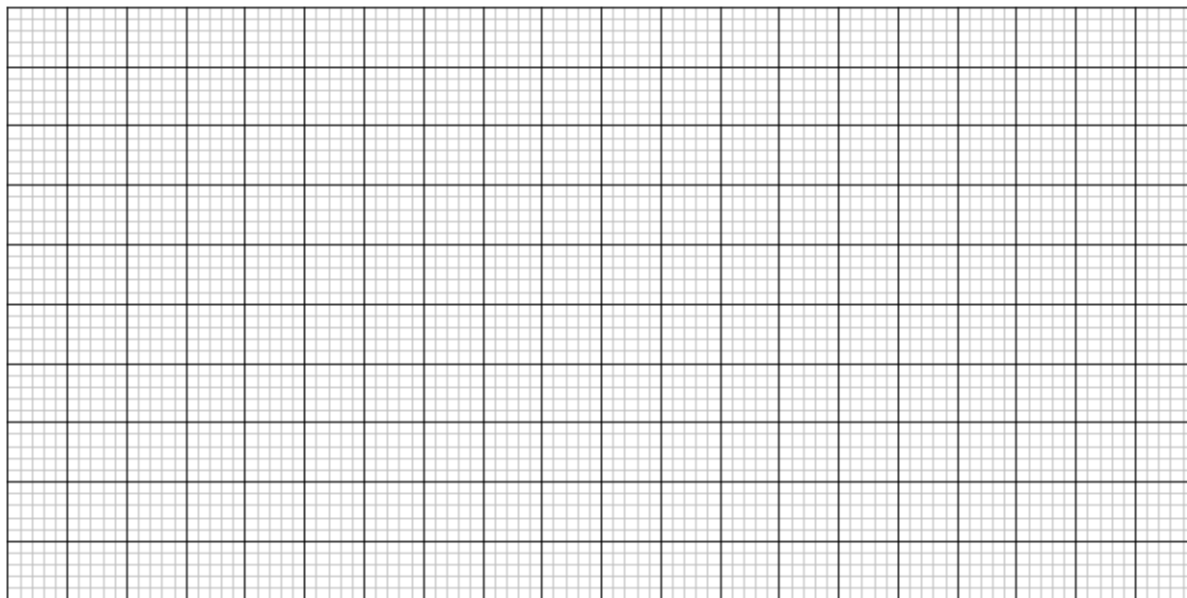


Fig. 3 – Cromatograma SEC de la mezcla de patrones estándar.

7. Basándose en las curvas de SEC de las Fig. 2 y 3, **determine** V_e del polímero que corresponde a la curva X y úselo para **estimar** el grado de polimerización m de su segundo bloque. **Detalle** sus cálculos; puede usar la calculadora o dibujar la gráfica.

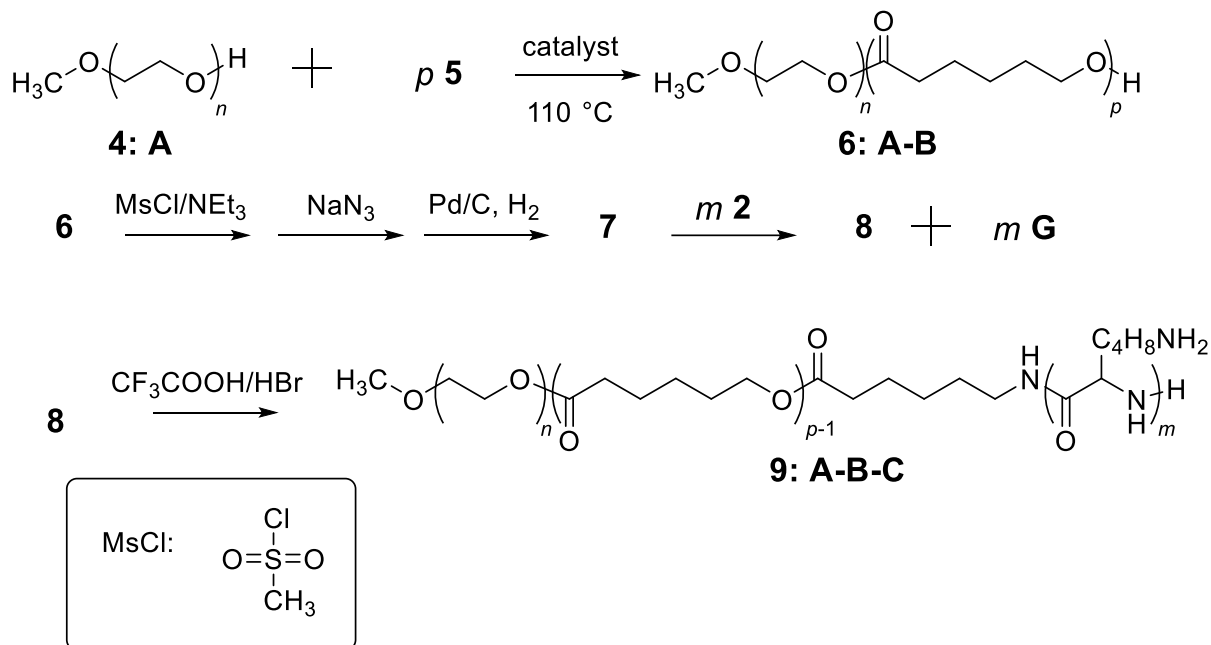
 $V_e =$

mL

 $m =$

Síntesis del copolímero de triple bloque (*Triblock copolymer synthesis*)

Para las aplicaciones biológicas, en las que tienen lugar la formación de micelas, un copolímero de triple bloque **9** puede ser sintetizado a través de la introducción de un bloque intermedio, **B**, usando el monómero **5**.



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

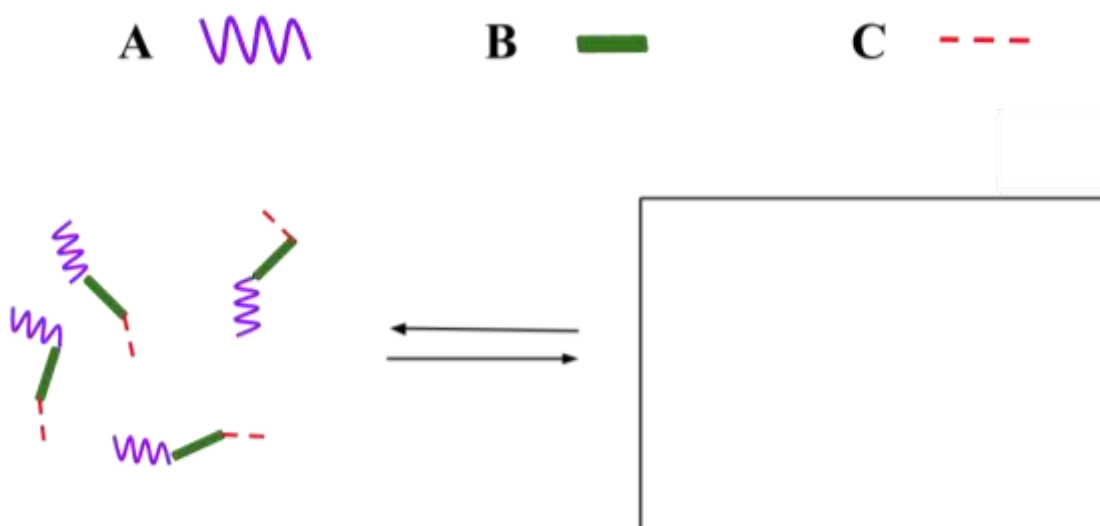
5 (ningún otro producto a parte de **6: A-B** es obtenido)

7 (un gas se forma en el paso final)

8

9. Los copolímeros de bloques anfifílicos (o anfipáticos), tales como **9: A-B-C**, pueden ser usados para aplicaciones médicas, dado que se auto-ensamblan para formar micelas en agua (pH = 7), con el fin de ser usados como transportadores (*carriers*) de medicamentos. **Asigne** cada bloque del copolímero con una propiedad. **Dibuje** un esquema de la micela con solo cuatro cadenas de polímeros.

A: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico
B: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico
C: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico



Problema T7: Movimiento anular en un [2]catenano

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Puntos	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Nota												

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 ello es el [2]catenano, una molécula consistente en dos anillos entrecruzados. En este sistema, un macrociclo contiene un único ligando de fenantrolina (bidentada) mientras que un segundo macrociclo contiene dos ligandos: una fenantrolina y un ligando terpiridino (tridentato). Un ion cobre se coordina con un ligando de cada macrociclo. Dependiendo del estado de oxidación del cobre (+I ó +II), se obtienen dos configuraciones posibles (Fig. 1).

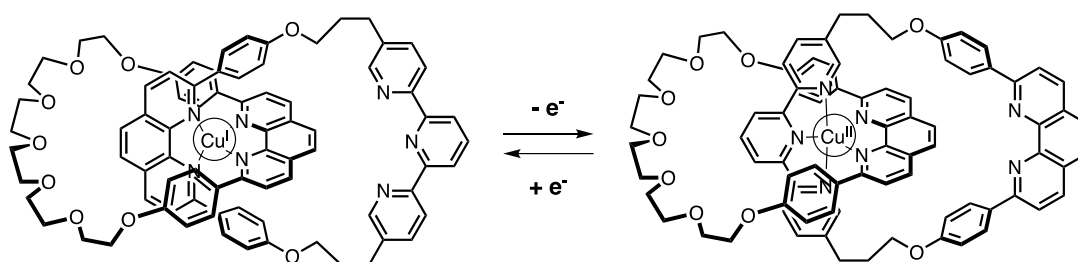
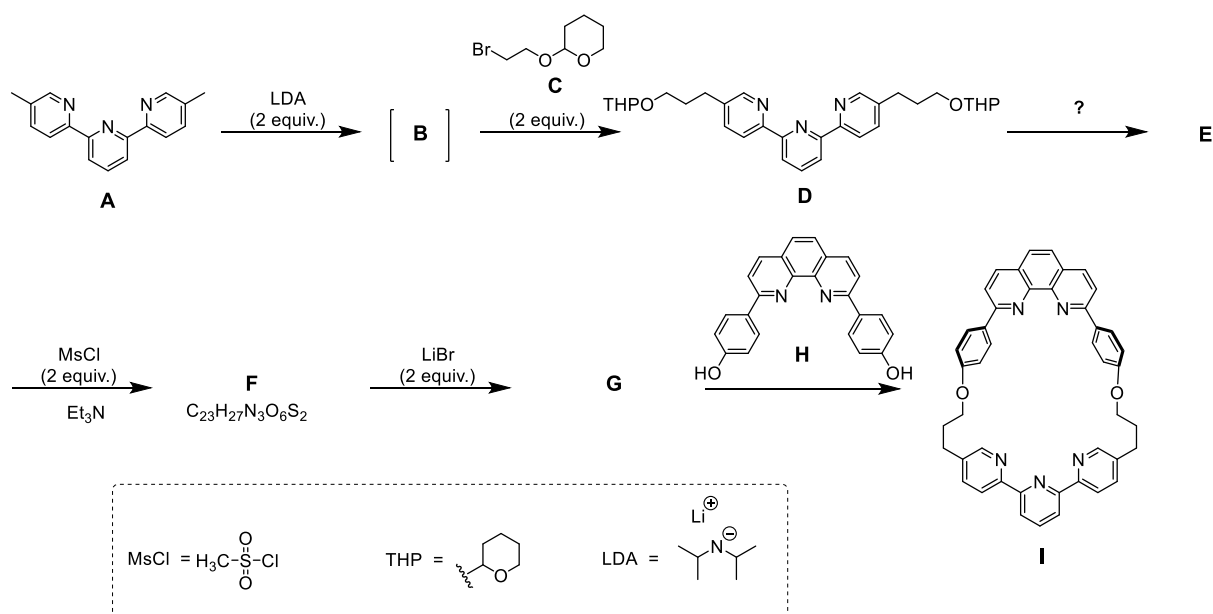


Fig. 1 – Multi-estabilidad del anillo de [2]catenano.

La síntesis del macrociclo es la siguiente:



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

B

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

E

F

G

3. Dadas las siguientes condiciones de reacción, **elija** cuál(es) puede producir **E** a partir de **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. En la estrategia de síntesis, el MsCl se utiliza para obtener:

- ☐ un grupo saliente
- ☐ un grupo protector
- ☐ un grupo desactivante
- ☐ un grupo dirigente

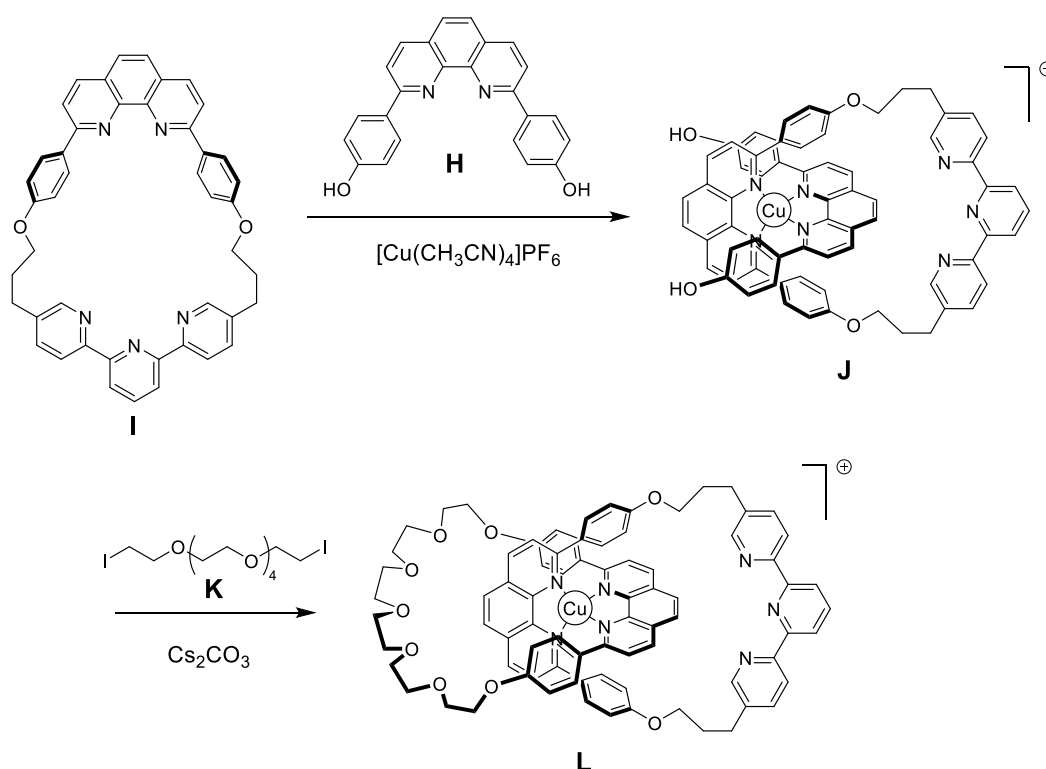
5. **G** es obtenido por la reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es:

- ☐ sustitución electrófila aromática
- ☐ sustitución nucleófila aromática
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Dibuje** el estado de transición de la etapa determinante de la velocidad de la reacción $F \rightarrow G$, mostrando la geometría 3-D. Represente solo un centro de reacción. La cadena carbonada principal puede ser representada como un grupo R.

Estado de transición:

La síntesis del [2]catenano **L** usa el efecto plantilla (*the template effect*) de los complejos de cobre:



7. **Escriba** la configuración electrónica completa del Cu(0) en su estado fundamental. **Dé** el estado de oxidación del Cu en el complejo **J** y **escriba** la configuración electrónica del Cu en el ion libre correspondiente a **J**.

Configuración electrónica del Cu(0):

Estado de oxidación del Cu en **J**:

Configuración electrónica de Cu en **J**:

8. **Seleccione** la geometría del ion cobre en **L**. Suponiendo una geometría ideal de los ligandos alrededor del cobre que se considera en el centro, **dibuje** los niveles electrónicos de los orbitales “d” en el marco de la teoría del campo del cristal. En estructuras separadas, **rellene** el diagrama de orbitales. **Dé** el valor máximo del spin (*S*) para este complejo.

La geometría del Cu en **L** es:

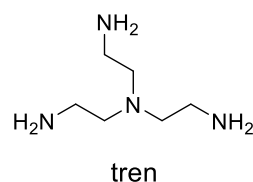
- ☐ Octaédrica
☐ Tetraédrica
☐ Plano cuadrada
☐ Pirámide trigonal

Desdoble y rellene los orbitales “d”:

S =

9. Dados los siguientes compuestos, **elija** los que pueden eliminar el ion cobre en **L** para obtener el [2]catenano libre:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



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

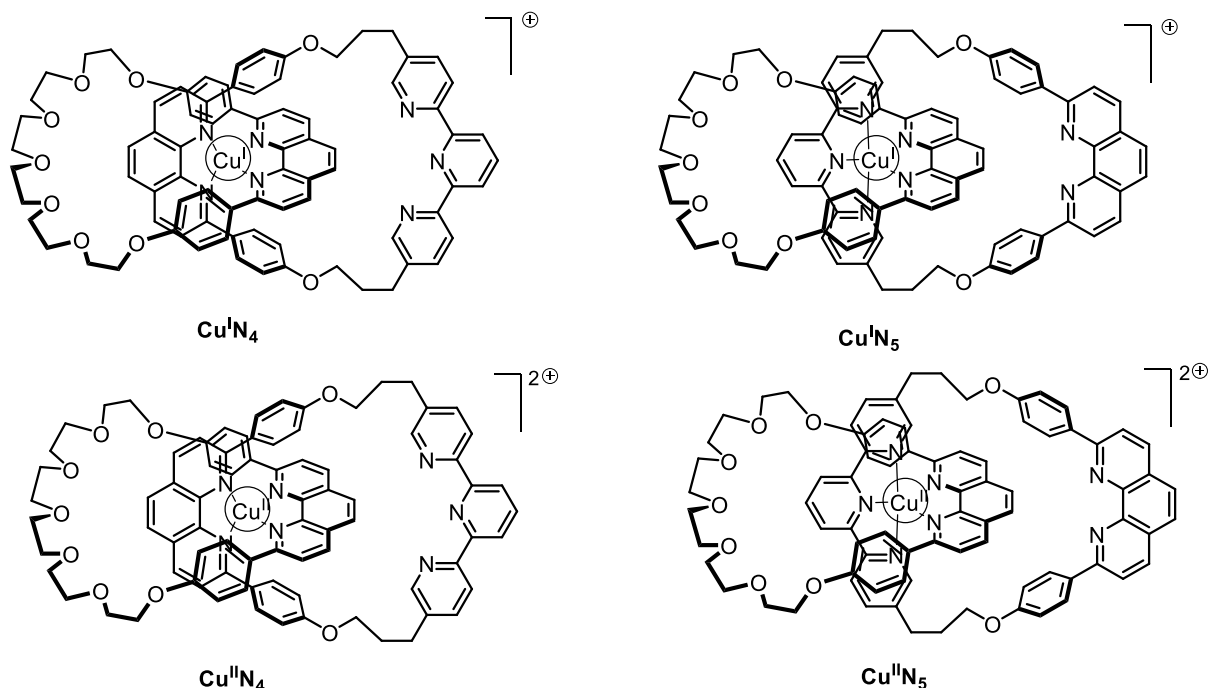


Fig. 2 – Estados del [2]catenano **L**

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

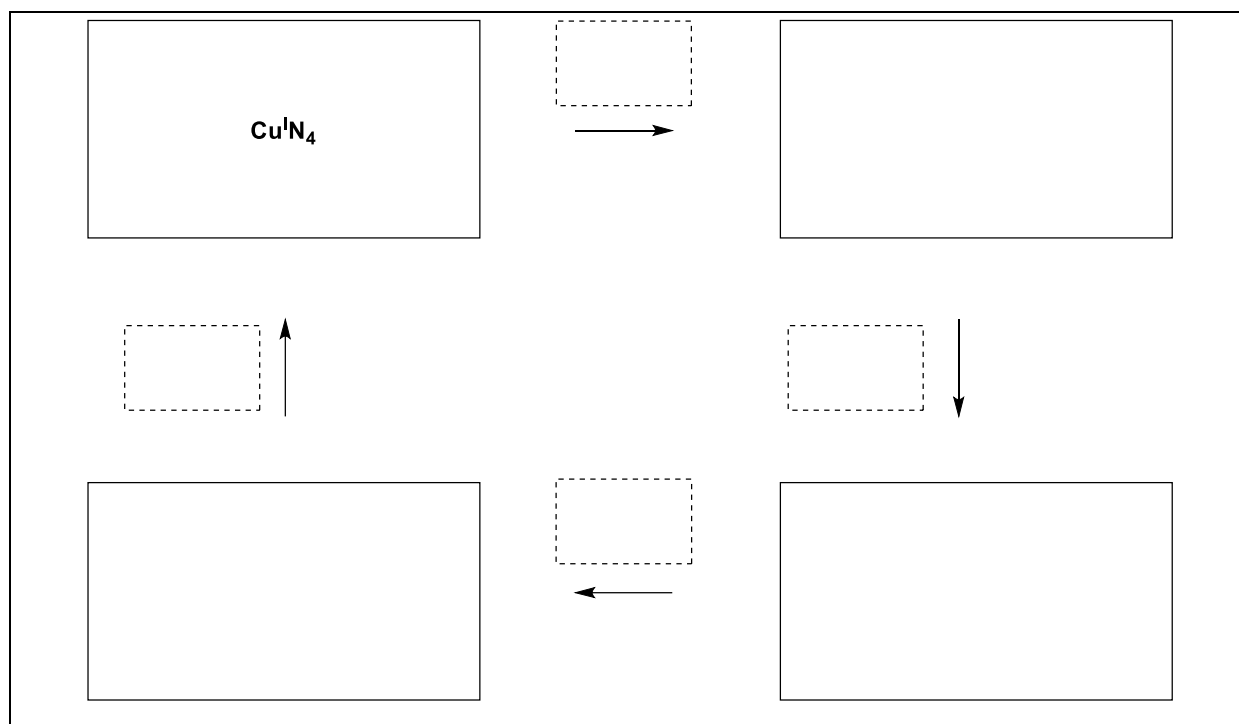
10. **Rellene** los huecos con un número y las cajas con un “tick”:

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 (*more*) / ☐ menos (*less*) estable que el complejo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

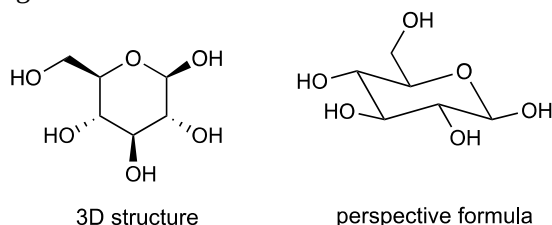
11. **Rellene** las cajas de línea continua (*solid boxes*) con la asignación del complejo involucrado en Fig. 2 y **complete** la secuencia para cumplir con el control electroquímico del sistema, usando la siguiente notación para las cajas a trazos (*dashed boxes*):  (rotación); $+e^-$; $-e^-$.



Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Puntos	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Notas																

Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles

En este problema, definimos la “estructura 3D” y “fórmula en perspectiva” tal y cómo se indica para la β -glucosa en las siguientes figuras:



Los inositoles son 1,2,3,4,5,6-hexahidroxyciclohexanos. Algunos de estos carbociclos de 6 eslabones, en particular *mioinositol*, participan en numerosos procesos biológicos.

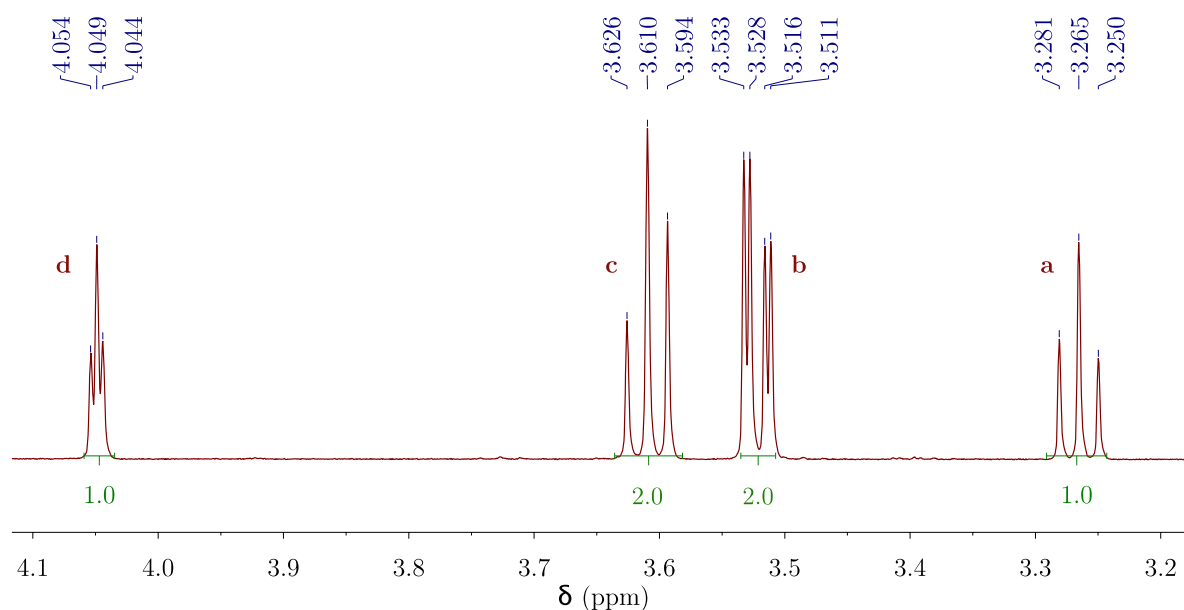
Estructura del *mioinositol*

1. **Dibuje** la formula estructural de los inositoles, sin detalles estereoquímicos.

Esta familia de compuestos contiene 9 estereoisómeros diferentes, incluyendo enantiómeros.

2. **Dibuje** todas las estructuras 3D de los estereoisómeros que sean ópticamente activos.

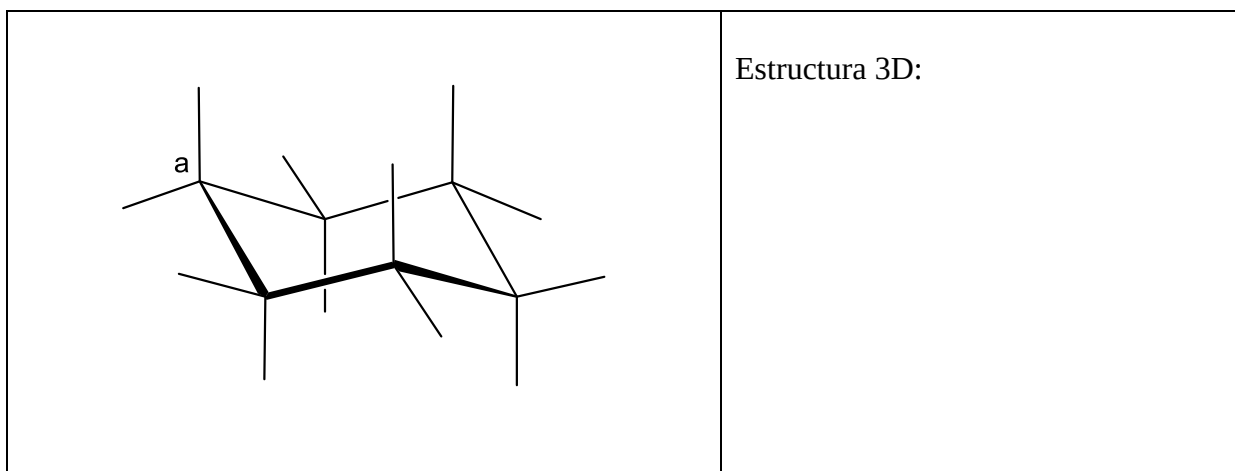
La estructura de un inositol específico, llamado *mioinositol*, se estudia a continuación. Solo uno de sus conformeros en forma de silla es el predominante y su estructura puede ser deducida de su espectro de ^1H RMN. El espectro de más abajo fue obtenido a 600 MHz en D_2O . Ninguna otra señal de este compuesto fue observado en el espectro. La integración se indica en el espectro debajo de cada señal.



3. **Dibuje** la fórmula molecular del compuesto mayoritario derivado del *mi*oinositol en esta muestra que es consistente con el número de protones observados en el espectro de ^1H RMN.

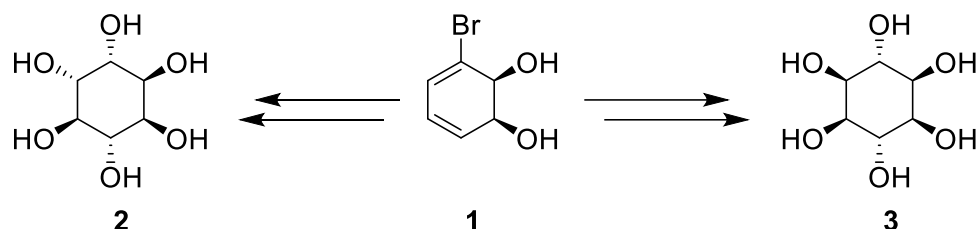
4. Basándose en el número y el área de integración de las señales de los protones, **escriba** el número de plano(s) de simetría que existe(n) en la molécula.

5. **Complete** la siguiente estructura en perspectiva dibujando el confórmero más estable del *mi*oinositol. Después **etiquete** cada hidrógeno con la letra correspondiente (**a**, **b**, **c** y **d**) de acuerdo al espectro de RMN de más arriba. El protón **a** debe ir sobre el carbono designado como **a** en la siguiente representación. **Dibuje** su estructura 3D.



Síntesis de inositoles

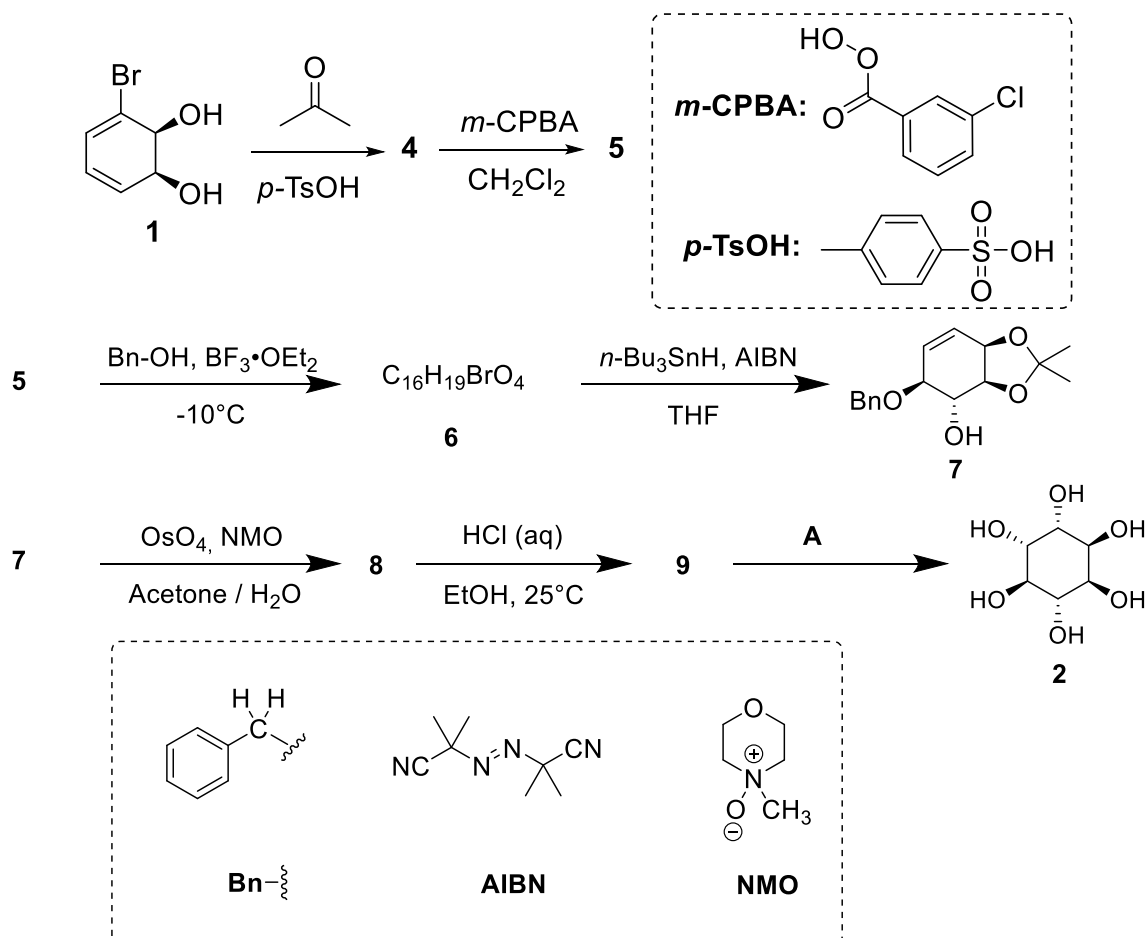
Para aplicaciones médicas, es útil sintetizar varios “fosfatos de inositol” a gran escala. Estudiaremos la síntesis del inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



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

- ☐ enantiómeros
☐ epímeros
☐ diastereoisómeros
☐ atropoisómeros

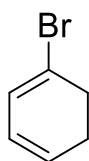
El inositol **2** se puede obtener a partir del compuesto **1** en 7 pasos.



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

4

8. La reacción principal que genera **5** tiene lugar en el doble enlace con la mayor densidad de carga electrónica. Observe más abajo la estructura del 1-bromo-1,3-ciclohexadieno que es una subestructura de **4**. **Rodee** en ella el doble enlace que tenga mayor densidad de carga electrónica. En estructuras separadas **represente** todos los efectos electrónicos debidos al bromo.



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

5

10. **Escriba** el número total posible de estereoisómeros de **5** obtenidos por esta síntesis, comenzando desde el compuesto enantiopuro **1**.

11. Para el paso **5** $\rightarrow$ **6**, otro producto con la misma fórmula molecular, designado **6'**, puede llegar a ser producido. **Dibuje** las estructuras 3D de **6** y **6'**.

6

6'

12. **Dibuje** las estructuras 3D del diastereoisómero mayoritario de **8** y de **9**.

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

13. **Seleccione** qué conjunto(s) de los siguientes cumple la condición **A** para obtener **2**.

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

14. Si el bromo no estuviera presente en el compuesto **1**, además de **2**, se obtendría otro estereoisómero. Considerando que la estereoselectividad de las reacciones que tienen lugar en la síntesis permanece sin cambios y que los pasos siguientes involucran el mismo número de equivalentes que para **2**, **dibuje** la estructura 3D de este estereoisómero y **dé** su relación con **2**.

-
- ☐ enantiómeros
☐ epímeros
☐ diastereoisómeros
☐ atropoisómeros

15. Durante la síntesis de **2** a partir de **1**, **elija** el/los paso/(s) con grupos de protección o con grupos dirigentes.

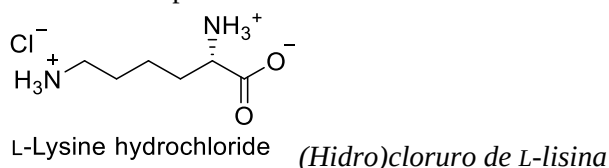
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Problema	Cuestión	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Puntos	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Notas														

Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína

Parte I.

El anestésico local bupivacaína (comercializado como Marcaína) figura en la Lista de Medicamentos Esenciales de la Organización Mundial de la Salud. Aunque el medicamento es habitualmente utilizado como mezcla racémica, se demostró que solo uno de los enantiómeros de la bupivacaína, llamado levobupivacaína, es menos cardiotoxico, y, por tanto, más seguro que la mezcla racémica. La levobupivacaína puede ser sintetizada a partir del aminoácido L-lisina.



1. **Asigne** la configuración absoluta del centro estereogénico del (hidro)cloruro de L-lisina y **justifique** su respuesta clasificando los sustituyentes en orden de su prioridad.

Configuración:	Prioridad 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. El prefijo L en la L-lisina se refiere a su configuración relativa. **Elija** la frase correcta(s):

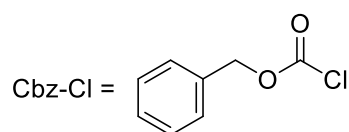
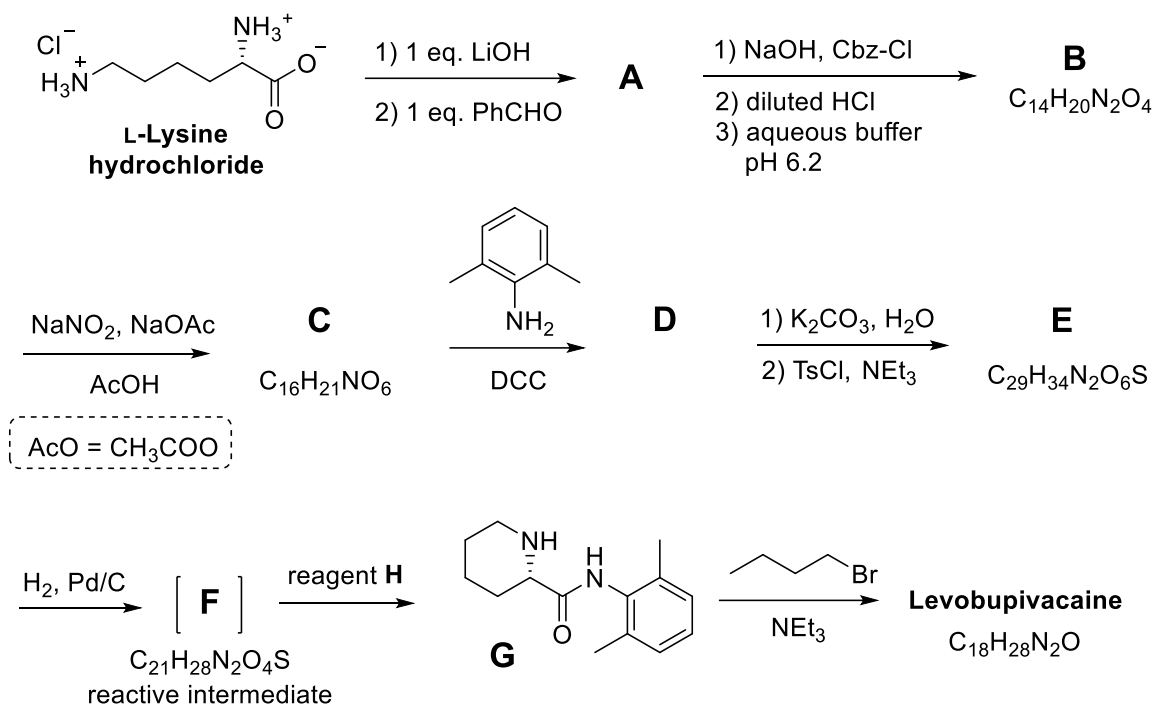
- | |
|--|
| ☐ Todos los L-aminoácidos naturales son levorotatorios.
☐ Los L-aminoácidos naturales pueden ser levorotatorios o dextrorotatorios.
☐ Todos los L-aminoácidos naturales son (S).
☐ Todos los L-aminoácidos naturales son (R). |
|--|

A menudo, se desea que solo uno de los grupos amino de la L-lisina reaccione. Una sal de Cu^{2+} en exceso de hidróxido acuoso puede enmascarar selectivamente la reactividad de uno de los grupos amino. Una vez que el complejo se ha formado, solo el grupo NH_2 no complejoado está disponible para reaccionar.

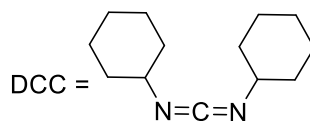
3. Considerando que la L-lisina actúa como ligando bidentado y que dos moléculas de L-lisina se coordinan con un ion Cu^{2+} ion en presencia de hidróxido acuoso, **dibuje** la estructura del complejo.

Complejo

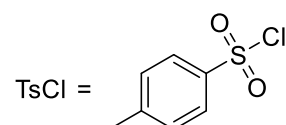
Afortunadamente, en la síntesis de la levobupivacaína mostrada a continuación, el mismo grupo amino reacciona incluso sin la sal de Cu^{2+} .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

(reagent = medio de reacción o reactivo)

De ahora en adelante, puede usar las abreviaturas propuestas en el esquema de arriba.

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

A

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

- ☐ Una reacción enantioselectiva.
☐ Una reacción enantiospecífica.
☐ Una reacción regioselectiva.

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

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

7. ¿Cuál es el papel que desempeña la DCC en la transformación de **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Grupo protector para el grupo amino.
- ☐ Grupo protector para el grupo hidroxilo.
- ☐ Agente activante para la formación del enlace amida.

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

- ☐ Sustitución nucleófila de un grupo amino.
- ☐ Sustitución electrófila de un grupo amino.
- ☐ Sustitución nucleófila de un grupo hidroxilo.
- ☐ Sustitución electrófila de un grupo hidroxilo.

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

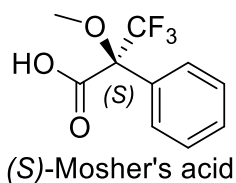
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl diluido | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ diluido | ☐ NaOH diluido |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

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

Levobupivacaína C₁₈H₂₈N₂O

Parte II.

La síntesis de la levobupivacaína requiere el uso de la L-lisina enantioméricamente pura. Un método común para confirmar la pureza enantiomérica de aminoácidos es su transformación en amidas usando el ácido de Mosher (véase la estructura del isómero (S) a continuación).



11. **Dibuje** la estructura de la amida derivada de la reacción del grupo α -amino de la L-lisina con el ácido de (S)-Mosher. Muestre claramente la estereoquímica de cada centro quiral.

12. **¿Cuántos productos** se formarán a partir de la mezcla racémica de la lisina y del ácido de (S)-Mosher (considerar que solo se forma el derivado del grupo α -amino de la lisina)?

- | |
|---|
| ☐ Dos diastereoisómeros. |
| ☐ Cuatro diastereoisómeros. |
| ☐ Una mezcla racémica de dos enantiómeros. |
| ☐ Cuatro compuestos: dos enantiómeros y dos diastereoisómeros. |

13. **Elija** el/los método/(s) que pueden ser usados cuantitativamente para determinar la pureza enantiomérica de la lisina después de formar el derivado con el ácido de (S)-Mosher:

- | |
|---|
| ☐ Espectroscopia RMN. |
| ☐ Cromatografía líquida. |
| ☐ Espectrometría de masas. |
| ☐ Espectroscopia UV-vis. |