

PRUEBA TEÓRICA



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

Making science together!

2019-07-26



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

Instrucciones generales

- Este cuadernillo de examen teórico contiene 62 páginas.
- Puede comenzar a escribir tan pronto como se indique el comando de inicio.
- Tienes 5 horas para completar el examen.
- Todos los resultados y las respuestas deben estar claramente escritos en lapicero en sus respectivas áreas diseñadas en los exámenes. Las respuestas escritas **fuera de los cuadros de respuestas** no serán calificadas.
- Si necesita papel borrador, use la parte de atrás de las hojas de examen. Recuerde que nada fuera de las áreas diseñadas será calificado.
- Utilice únicamente el lapicero y la calculadora provistas.
- La versión oficial en inglés del folleto del examen está disponible previa solicitud y sirve solo para aclaraciones.
- Si necesita salir de la sala de examen (para ir al baño o comer algo), levante la tarjeta IChO correspondiente. Un supervisor de examen vendrá a atenderle.
- Para preguntas de opción múltiple: si desea cambiar su respuesta, complete el cuadro de respuesta completamente y luego haga un nuevo cuadro de respuesta vacío junto a él.
- El supervisor anunciará una advertencia de 30 minutos antes del comando Detener.
- Debe detener su trabajo inmediatamente cuando se anuncie el comando Detener. Si no deja de escribir por $\frac{1}{2}$ minuto o más, se anulará su examen teórico.
- Una vez que se haya dado el comando de detención, vuelva a colocar el folleto del examen en el sobre del examen y luego espere en su asiento. El supervisor de examen vendrá a sellar el sobre que está frente a usted y a recogerlo.

¡BUENA SUERTE!

Contenido de la prueba

Este examen teórico se compone de 9 problemas independientes, como sigue. Su peso relativo se indica entre paréntesis.

Problema T1: Pozo infinito y butadieno	(6%)	p. 9
Problema T2: Producción de hidrógeno por separación de agua.	(7%)	p. 14
Problema T3: Sobre el cloruro de plata.	(5%)	p. 20
Problema T4: De la pólvora negra al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 25
Problema T5: Complejos para la formación de nanomáquinas.	(8%)	p. 31
Problema T6: Caracterización de un copolímero de bloque.	(8%)	p. 40
Problema T7: Movimiento de anillo en un [2]catenano	(6%)	p. 48
Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles.	(6%)	p. 53
Problema T9: Síntesis de levobupivacaína	(7%)	p. 58

Constantes físicas y ecuaciones.

En estas tareas, asumimos que las actividades de todas las especies acuosas se aproximan bien por su concentración respectiva en mol L⁻¹. Para simplificar aún más las fórmulas y expresiones, se omite la concentración estándar $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

La constante de Avogadro:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante universal de gas:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Vatio:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilovatios 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 vacío:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Carga elemental:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electrón-voltio

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Energía eléctrica:

$$P = \Delta E \times I$$

Eficiencia energética:

$$\eta = P_{\text{obtenido}}/P_{\text{aplicado}}$$

Relación Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Ecuación del gas ideal:

$$pV = nRT$$

Energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{celda}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Cociente de reacción "Q" para una reacción

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

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

Ecuación de Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Ecuación de Nernst-Peterson:

donde Q es el cociente de reacción de la semirreacción de reducción

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

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

Ley de Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon l c$$

Las leyes de la velocidad en forma integrada:

- Orden cero:

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

- Primer orden:
- Segundo order:

Vida media para un proceso de primer orden:

Masa molar promedio en número M_n :

Masa molar promedio en masa M_w :

Indice de Polidispersidad I_p :

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

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

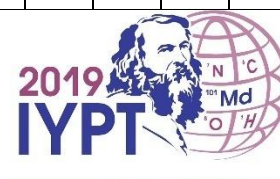
$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

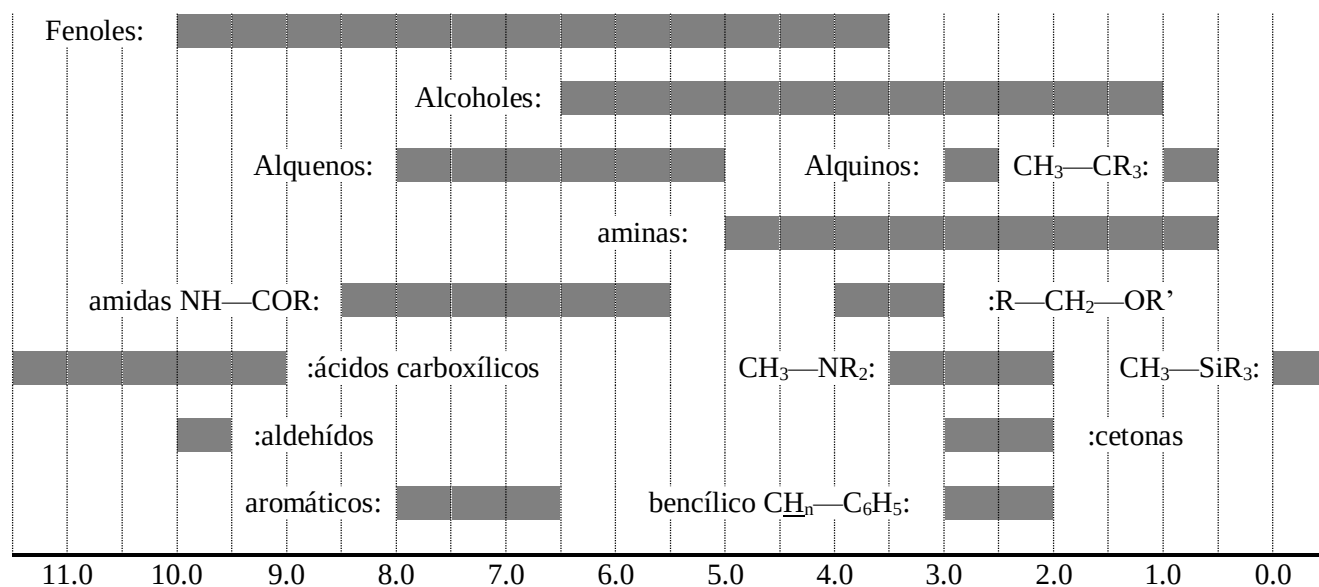
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

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

Tabla Periódica

1																2										13										14										15										16										17										18									
1 H 1.008		2																																		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 -																																																									



^1H NMR**Desplazamientos químicos del hidrógeno (en ppm / TMS)****Constantes de acoplamiento H-H (en Hz)**

Tipo de Hidrógeno	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 Si es de rotación libre: 6-8 ax-ax (ciclohexano): 8-12 ax-eq or eq-eq (ciclohexano): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	Si es rotación libre: < 0.1 De otra forma (rígido): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ecuatorial, ax = axial

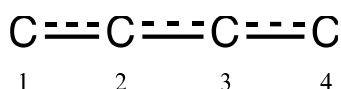
Tabla de espectroscopía de IR

Modo Vibracional	σ (cm ⁻¹)	Intensidad
alcohol O — H (estiramiento)	3600-3200	fuerte
ácido carboxílico O — H (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
aldehído C = O (estiramiento)	1740-1720	fuerte
anhídrido C = O (estiramiento)	1840-1800; 1780-1740	débil; fuerte
éster C = O (estiramiento)	1750-1720	fuerte
cetona C = O (estiramiento)	1745-1715	fuerte
amida C = O (estiramiento)	1700-1500	fuerte
alqueno C = C (estiramiento)	1680-1600	débil
aromático C = C (estiramiento)	1600-1400	débil
CH ₂ (flexión)	1480-1440	medio
CH ₃ (flexión)	1465-1440; 1390-1365	medio
C — O — C (estiramiento)	1250-1050	fuerte
C — OH (estiramiento)	1200-1020	fuerte
NO ₂ (estiramiento)	1600-1500; 1400-1300	fuerte

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

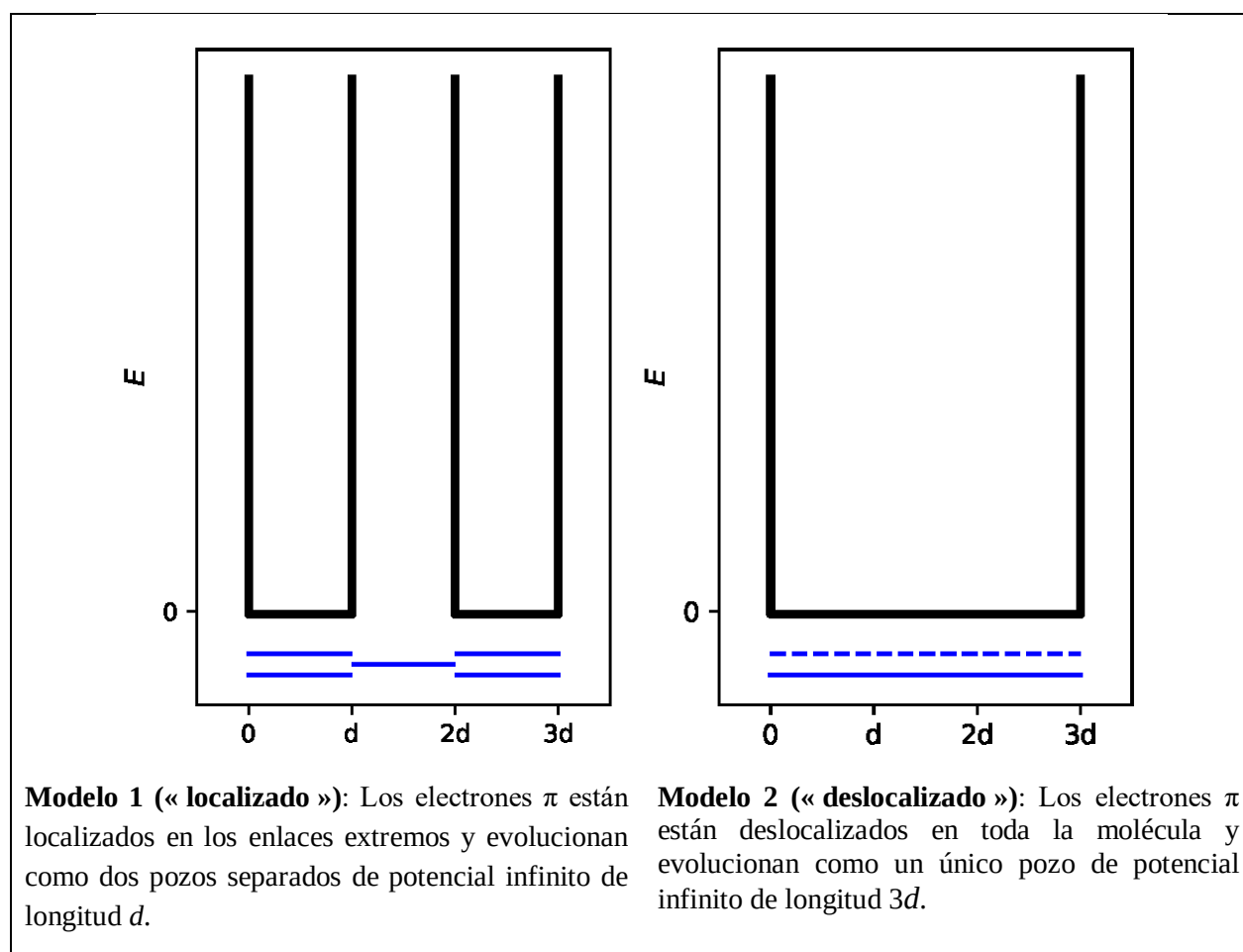
Problema T1: El pozo infinito y el butadieno

La molécula del buta-1,3-dieno es comúnmente representada como $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, con enlaces sencillos y dobles alternantes. Sin embargo, su reactividad química no es consistente con esta descripción además los electrones π se describen mejor como una deslocalización a lo largo de los tres enlaces:



Este Sistema puede ser modelado como una caja unidimensional 1D (esto es, el pozo infinito) donde los electrones son libres. La energía de un electrón en un pozo infinito de longitud L es: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, donde n es un entero positivo **distinto de cero**.

1. Dos modelos diferentes serán estudiados. **Dibuja**, como mínimo, los tres niveles de menor energía E_n **para cada modelo** en los diagramas respectivos, mostrando como los niveles de energía relativa difieren entre los modelos.



2. **Coloca** los electrones π para el modelo 1 en los diagramas anteriores y **expresa** la energía total del sistema π en el modelo 1, como una función de h , m_e and d .

$$E(1) =$$

3. **Coloca** los electrones π para el modelo 2 en los diagramas anteriores y **expresa** la energía total del sistema π en el modelo 2, como una función de h , m_e and d .

$$E(2) =$$

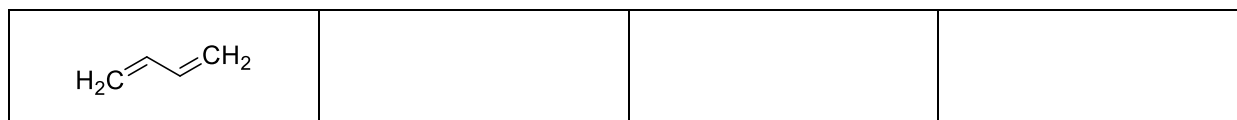
La energía de conjugación es la energía total del sistema π actual, menos la suma de las energías de las moléculas de etileno que involucran la misma cantidad de electrones.

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

$$\Delta E_c =$$

Los modelos 1 y 2 son demasiado simples. Un nuevo modelo será descrito a continuación.

5. **Dibuja** otras tres estructuras resonantes del butadieno usando notación de Lewis.



Para tomar en cuenta el tamaño de los átomos de carbono, el modelo 2 es modificado y convertido en el modelo 3 considerando lo siguiente:

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

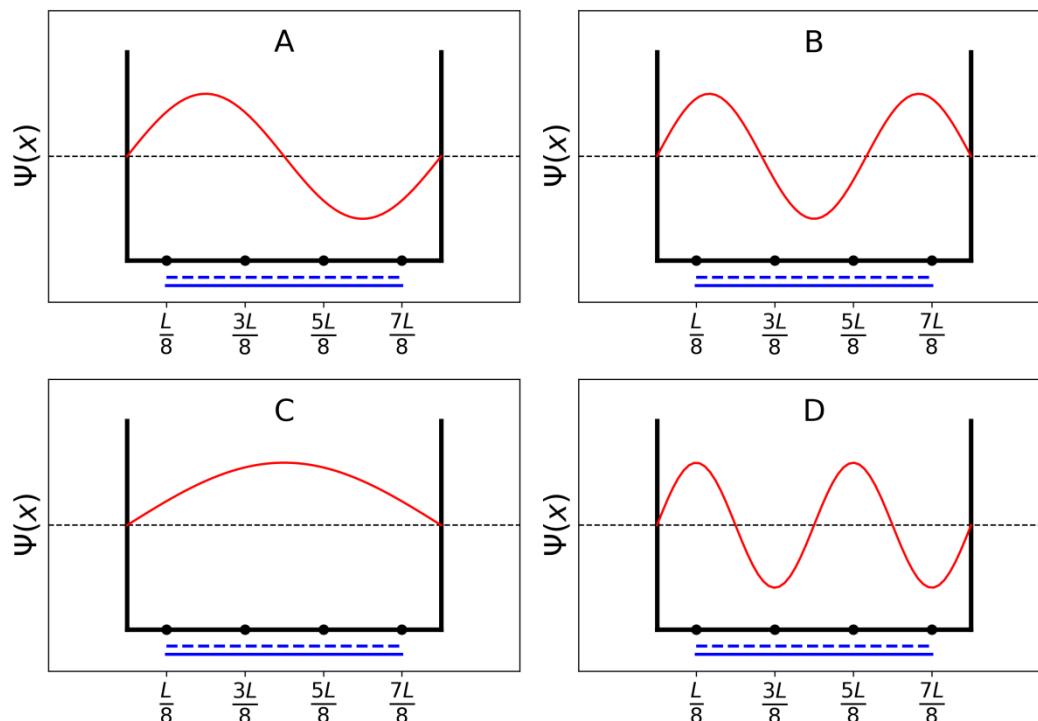
Para cada nivel n , la función de onda π es:

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

y la densidad de electrones π para un sistema con N electrones π es:

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

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



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

<
<
<

7. **Da** las etiquetas (A, B, C ó D) de los orbitales que poseen electrones en el butadieno.

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

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

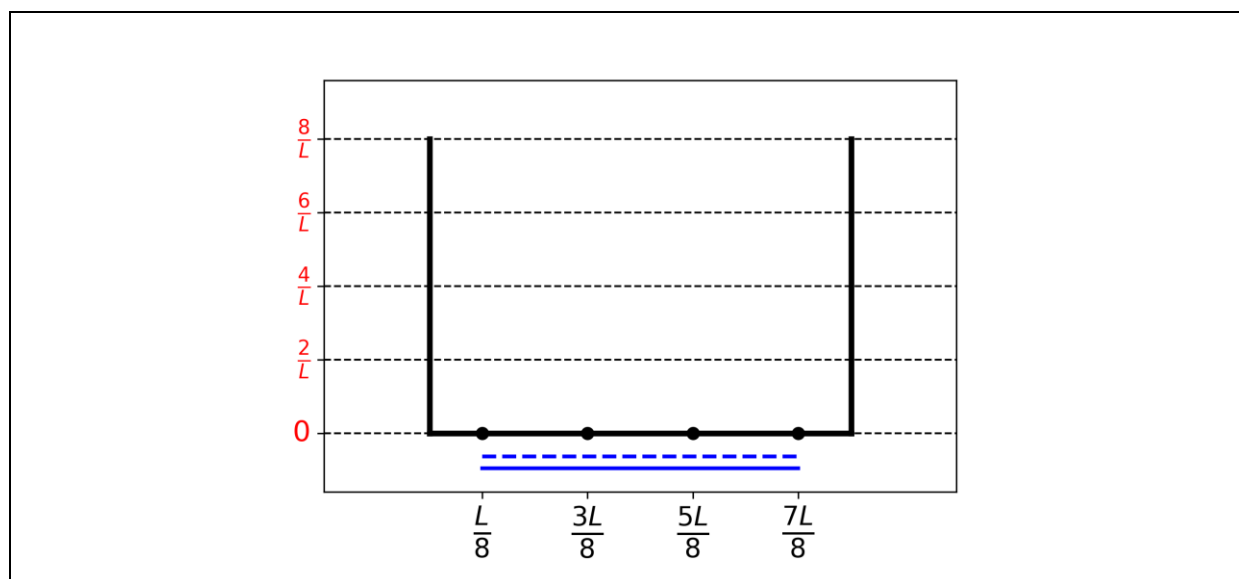
9. Dentro del modelo 3, **obtenga** el valor de la densidad de electrones π en las posiciones 0, $L/4$ y $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Esquematice** la densidad de electrones π entre 0 y L .



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

- 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	Pregunta	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%	Puntaje											

Problema T2:

Producción de Hidrógeno por descomposición del agua.

Datos:

Compuesto	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

El Hidrógeno Molecular (H₂) puede ser utilizado como alternativa a los combustibles que emiten CO₂. Por lo tanto, disminuir el costo y el impacto ambiental de su producción es un gran reto por lo que obtenerlo de la descomposición del agua resulta interesante.

1.- Escriba en el recuadro siguiente la ecuación balanceada de la descomposición del agua líquida, empleando un coeficiente estequiométrico de 1 para el agua.

2.- Con los datos termodinámicos proporcionados, **justifique numéricamente** si esta reacción está favorecida termodinámicamente a 298 K.

Cálculos:

¿Es una reacción termodinámicamente favorable a esta temperatura?

☐ Sí

☐ No

La descomposición del agua se hace electroquímicamente usando dos electrodos en un medio acuoso ácido aplicando un potencial (Fig. 1). Se producen burbujas de gas en ambos electrodos.

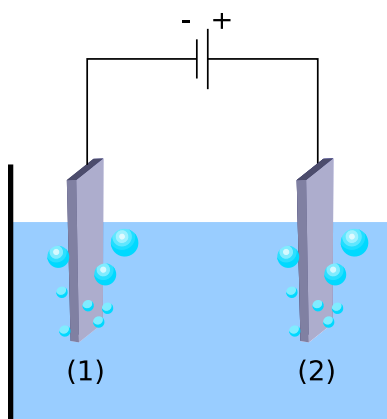


Fig. 1 – Celda electroquímica para descomponer agua.

3. Escribe las reacciones balanceadas de media celda que ocurren en cada electrodo.

En el electrodo (1):

En el electrodo (2):

4. Usando únicamente los datos termodinámicos aportados (o su resultado en la pregunta 2) calcule (ΔE_{teor}). Ahora, indique en qué condiciones de potencial aplicado entre los electrodos ($\Delta E_{\text{aplicado}}$), comparado con el potencial teórico termodinámico (ΔE_{teor}), la reacción se favorece termodinámicamente a 298 K. Todos los reactivos y productos están en su estado estándar. **Elija** la condición adecuada y **dé** un valor numérico con tres cifras decimales.

Cálculos:

- ☐ $\Delta E_{\text{aplicado}} = \Delta E_{\text{teor}}$
☐ $\Delta E_{\text{aplicado}} > \Delta E_{\text{teor}}$ $\Delta E_{\text{teor}} = \underline{\hspace{2cm}}$ V (con tres cifras decimales)
☐ $\Delta E_{\text{aplicado}} < \Delta E_{\text{teor}}$

Si no puedes calcularlo, para el resto del problema usa un valor de ΔE_{teo} , de 1.200 V

Experimentalmente, se necesita un potencial mayor al calculado teóricamente para lograr la descomposición del agua. El voltaje mínimo necesario (ΔE_{min}) cuando se utiliza un cátodo de Pt depende del material del ánodo, como se muestra en esta tabla.

Ánodo	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7

Fe_2O_3	1.9
-------------------------	-----

La diferencia entre el potencial teórico ΔE_{teor} y el ΔE_{min} es la que ocasiona una menor eficiencia.

5. **Escriba** la expresión para la eficiencia de energía η_{elec} (esto es, la fracción de energía que realmente se usa para descomponer el agua) en función de los potenciales ya mencionados ΔE_{teor} y ΔE_{min} . Suponiendo un valor idéntico para la corriente I , calcule la eficiencia cuando se utiliza un cátodo de Pt y un ánodo de Fe_2O_3 . Con el mismo criterio, indique cuál sería el ánodo más eficiente.

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

η_{elec} con cátodo Pt y ánodo $\text{Fe}_2\text{O}_3 =$ %

Ánodo más eficiente: _____

Si no puedes calcular η_{elec} , suponga un valor de $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ para el resto del problema.

Otra manera de descomponer el agua se basa en usar un electrodo semiconductor para hacer una electrólisis fotocatalítica. El semiconductor se activa al absorber luz.

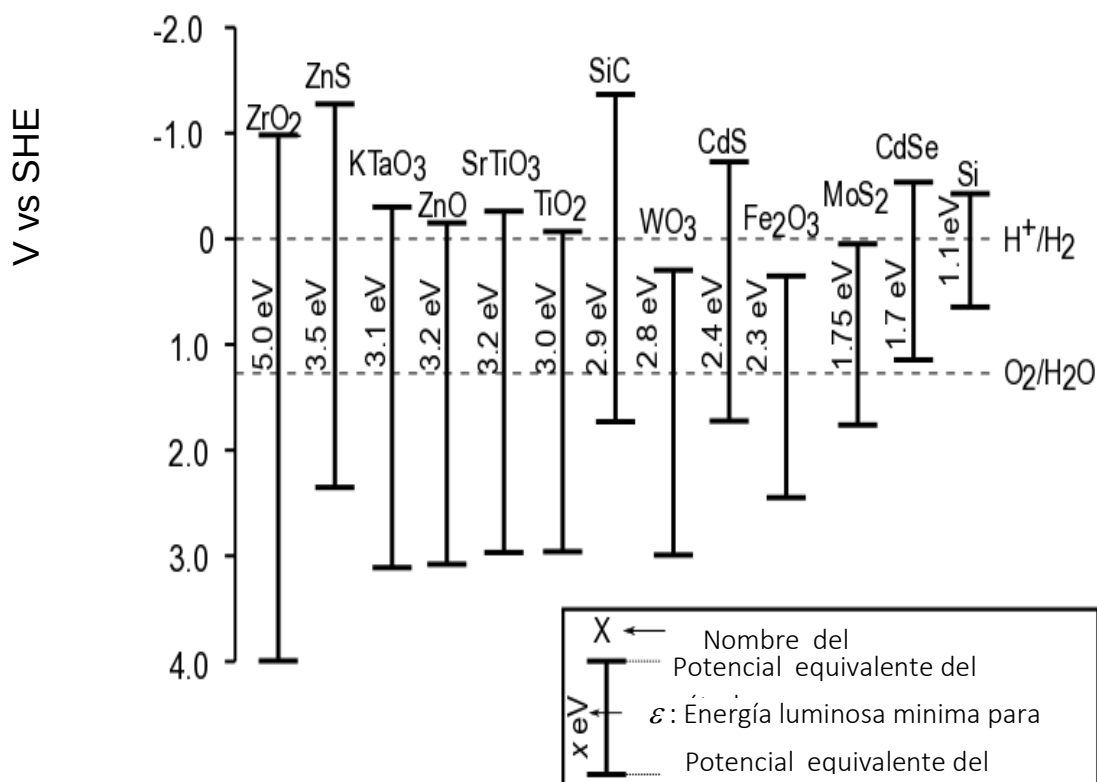


Fig. 2 – Potenciales equivalentes de los electrodos y energía necesaria para activación para diferentes semiconductores.

Las líneas punteadas corresponden a los potenciales de oxidación y de reducción del agua, usando como referencia un electrodo estándar de hidrógeno (SHE = Standard Hydrogen Electrode)

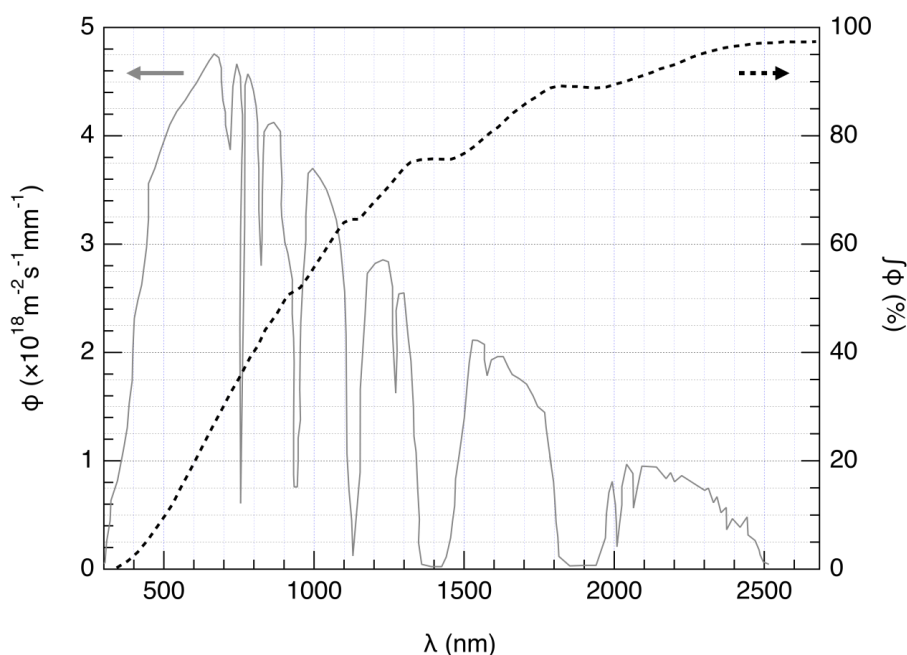


Fig. 3 – En el eje izquierdo se muestra la distribución espectral del flujo de fotones ϕ para la luz solar. El flujo de fotones ϕ es el número de fotones por unidad de área y por unidad de tiempo que impactan la superficie del semiconductor.

La escala de la derecha y la línea punteada corresponden al flujo de fotones acumulado (esto es, la fracción del flujo de fotones con la menor longitud de onda).

6. **Estime** la fracción de flujo de fotones solares que pueden activar los siguientes semiconductores: TiO_2 , CdS , Si . **Indique** claramente las ecuaciones y las unidades utilizadas para este cálculo.

Cálculos:

	Fracción aproximada
TiO_2	%

CdS	%
Si	%

Al activarse el semiconductor por el efecto de la luz, se modifican los potenciales de superficie por lo que el material actúa como si fueran dos electrodos con diferente potencial.

7. De acuerdo con los datos de la figura 2, **elija** los semiconductores que, una vez activados, pueden actuar como ánodo y como cátodo al mismo tiempo para lograr la descomposición del agua.

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

8. **Indique** cuál es el semiconductor más eficiente para la fotodescomposición del agua usando energía solar, actuando el semiconductor tanto como cátodo, así como ánodo:

Recientemente, se ha estudiado la producción de H₂ y O₂ cuando un semiconductor se activa con energía solar a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a presión atmosférica p_{atm} . Si la potencia de la luz incidente es de $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ y el fotoelectrodo tiene una superficie $S = 16\text{ mm}^2$, el volumen de hidrógeno obtenido es: $V = 0.37\text{ cm}^3$ de H₂(g) después de una hora de reacción.

9. **Calcule** la eficiencia de energía para esta conversión (η_{direct}).

Cálculos:

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

Si no puede calcular η_{direct} , use el valor de $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ para el resto del problema.

Se pueden comparar los dos métodos para producir Hidrógeno con energía solar: Fotocatálisis directa o fotoelectrólisis indirecta, combinando un panel fotovoltaico con un electrolizador. La eficiencia de los paneles fotovoltaicos es de $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Compare** la eficiencia de energía para los dos métodos, η_{direct} y η_{indirect} , usando como electrodos de electrólisis Fe_2O_3 y Pt .

Cálculos:

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

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

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

Problema	Pregunta	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%	Obtenido													

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:

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

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

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 agregando ácido clorhídrico a una solución acuosa de nitrato de plata.”

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

Cita C: “Este compuesto es completamente insoluble en 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 agregando ácido, que reaccionará con el amoníaco.”

Cita F: “Si se utiliza un recipiente de plata para evaporar agua de mar, se obtendrá cloruro de sodio impurificado con un sólido blanco leche.”

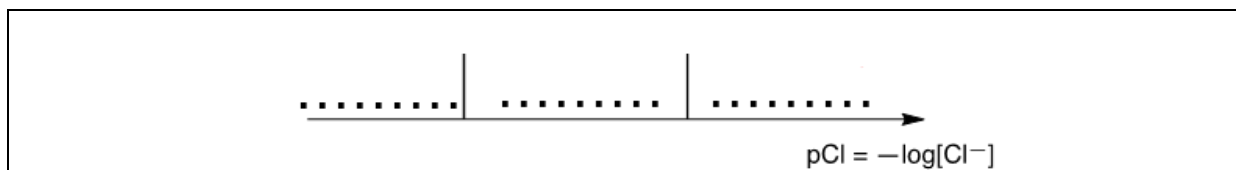
1. **Cita A:** Escribe la ecuación química balanceada para la síntesis de AgCl(s) .

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

Cálculo:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Cita C:** En una disolución 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, **ubique** 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 $[Ag(NH_3)_n]^+$ a partir de cloruro de plata. **Calcule** el valor de la constante de equilibrio correspondiente.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$

Si no pudo calcular K , utilice $K = 10^{-3}$ 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, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determine** 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**. Debe elegir 1 como coeficiente estequiométrico para el dióxígeno. **Calcule** la constante de equilibrio a 298 K.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$

Parte B: El método de Mohr

El método de Mohr se basa en la valoración colorimétrica de Cl^- utilizando Ag^+ en presencia de cromato de potasio (2K^+ , CrO_4^{2-}). Se agregan tres gotas ($\sim 0.5 \text{ mL}$) de una disolución de concentración aproximada $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CrO_4 a 20.00 mL (V_0) de una solución de cloruro de sodio de concentración desconocida, C_{Cl} . Se realiza la valoración utilizando una solución de nitrato de plata (Ag^+ , NO_3^-) de concentración $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, al inicio de la valoración se forma un sólido (sólido **A**). Un precipitado rojo (sólido **B**) aparece para $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. **Escriba** la ecuación química balanceada para las dos reacciones que ocurren durante el experimento. **Calcule** las constantes de equilibrio correspondientes.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. **Identifique** los sólidos.

Sólido **A**:

Sólido **B**:

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

Cálculo:

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

Si no pudo calcular C_{Cl} , utilice $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ para el resto del problema.

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

Cálculo:

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

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

Cálculo:

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

El CrO_4^{2-} es un buen indicador del punto final porque:

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

Problema T4: De la pólvora al descubrimiento del yodo

En el siglo 19, el empresario francés B. Courtois se especializó en la producción de nitrato **A** ($\text{M}_\text{A}(\text{NO}_3)_m$), utilizado para la producción de pólvora. Inicialmente importado de Asia, **A** se produjo más tarde a partir de nitrato B ($\text{M}_\text{B}(\text{NO}_3)_n$) utilizando una reacción de intercambio con el compuesto C, obtenido a partir de algas.

1. **Encuentre** las fórmulas de los nitratos A y B sabiendo que son sales anhidras de metales alcalinos o alcalinotérreos (M_A y M_B). Uno de los nitratos no contiene más de 1% en peso de impurezas no metálicas, mientras que el otro contiene $(9 \pm 3) \%$ en peso de impurezas. El contenido de metales M_A y M_B en las muestras es de 38.4% m/m y 22.4% m/m, respectivamente. **Apoye** su respuesta con cálculos.

A: **y B:**

Para obtener **A**, 262.2 g del compuesto sólido **C** se agregaron a la disolución que contiene 442.8 g de **B**. Se sabe que **B** está en exceso. Como resultado, se formaron 190,0 g de precipitado blanco **D** que se eliminaron por filtración. El filtrado se evaporó y la mezcla sólida obtenida **E** se calentó hasta que la masa de la muestra (que contenía solo nitritos, NO_2^-) alcanzó masa constante. El único producto gaseoso fue dióxígeno: 60,48 l a 0 °C a 1 atm (el dióxígeno se puede considerar como un gas ideal).

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

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

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

C: **y D:**

Reacción entre **B** y **C**:

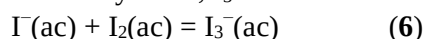
En 1811, cuando trabajaba con cenizas de algas, Courtois observó que los recipientes de cobre se desgastaban más rápido de lo habitual. Mientras estudiaba este fenómeno, su gato entró al laboratorio y derramó la disolución de ácido sulfúrico concentrado en las cenizas de algas secas: los vapores de violeta salieron instantáneamente del recipiente (1, el ácido sulfúrico es el agente oxidante): el yodo (I_2) acaba de ser descubierto! El yodo provocaba la corrosión del cobre (2). Sin embargo, debido a las aplicaciones medicinales del yodo, Courtois abrió una nueva fabricación para producirlo por reacción de las algas con el cloro (3).

Hoy en día, el yodo se prepara a partir del conjunto de reactivos. (NO_3^- , I^- , H^+) (4) or (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

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

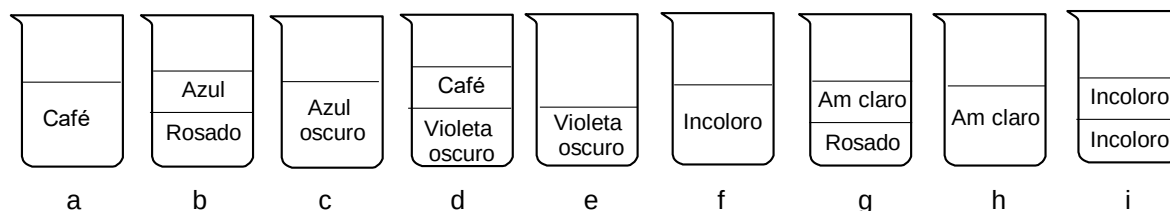
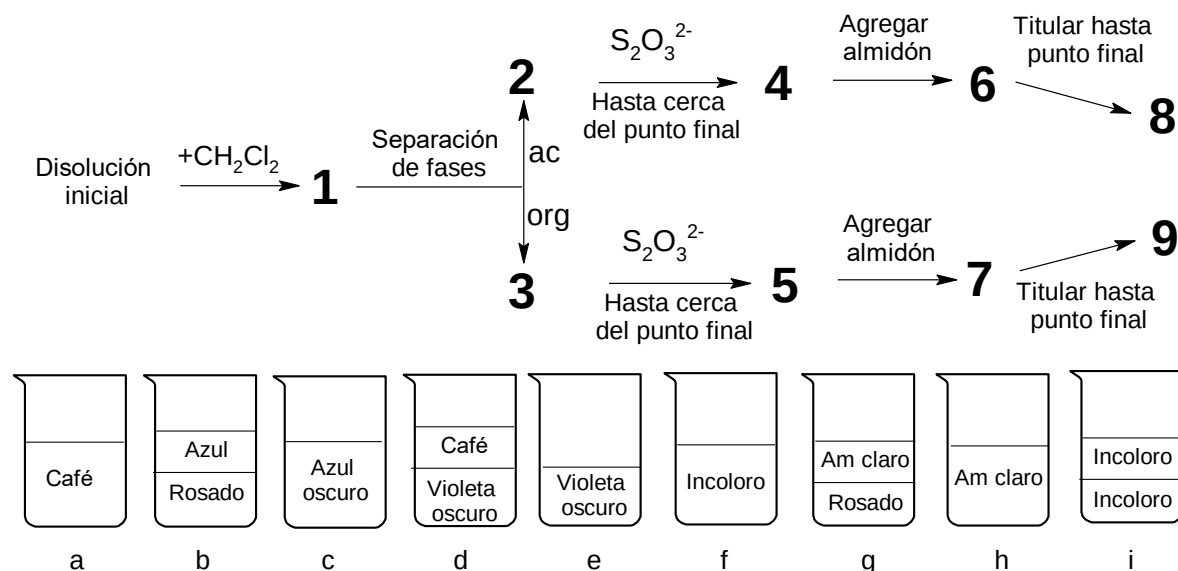
1
2
3
4
5

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



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

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



Am = amarillo

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

Etapa	Imagen
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

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

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

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

g

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

$$K^\circ =$$

Problema	Pregunta	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%	Puntaje													

Problema T5: Azobenceno – complejos de β -ciclodextrina para la formación de nanomáquinas

Las nanomáquinas son ensamblajes moleculares que permiten la transformación de una fuente de energía en un nano-movimiento para aplicaciones como la administración de fármacos. Numerosas nanomáquinas hacen uso de la isomerización de los compuestos azo ($R-N=N-R'$) bajo la irradiación.

1. **Dibuje** los estereoisómeros del azobenceno ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) y **trace** una línea entre los dos átomos de carbono que están más alejados. **Compare** estas dos distancias (d_{trans} and d_{cis}).

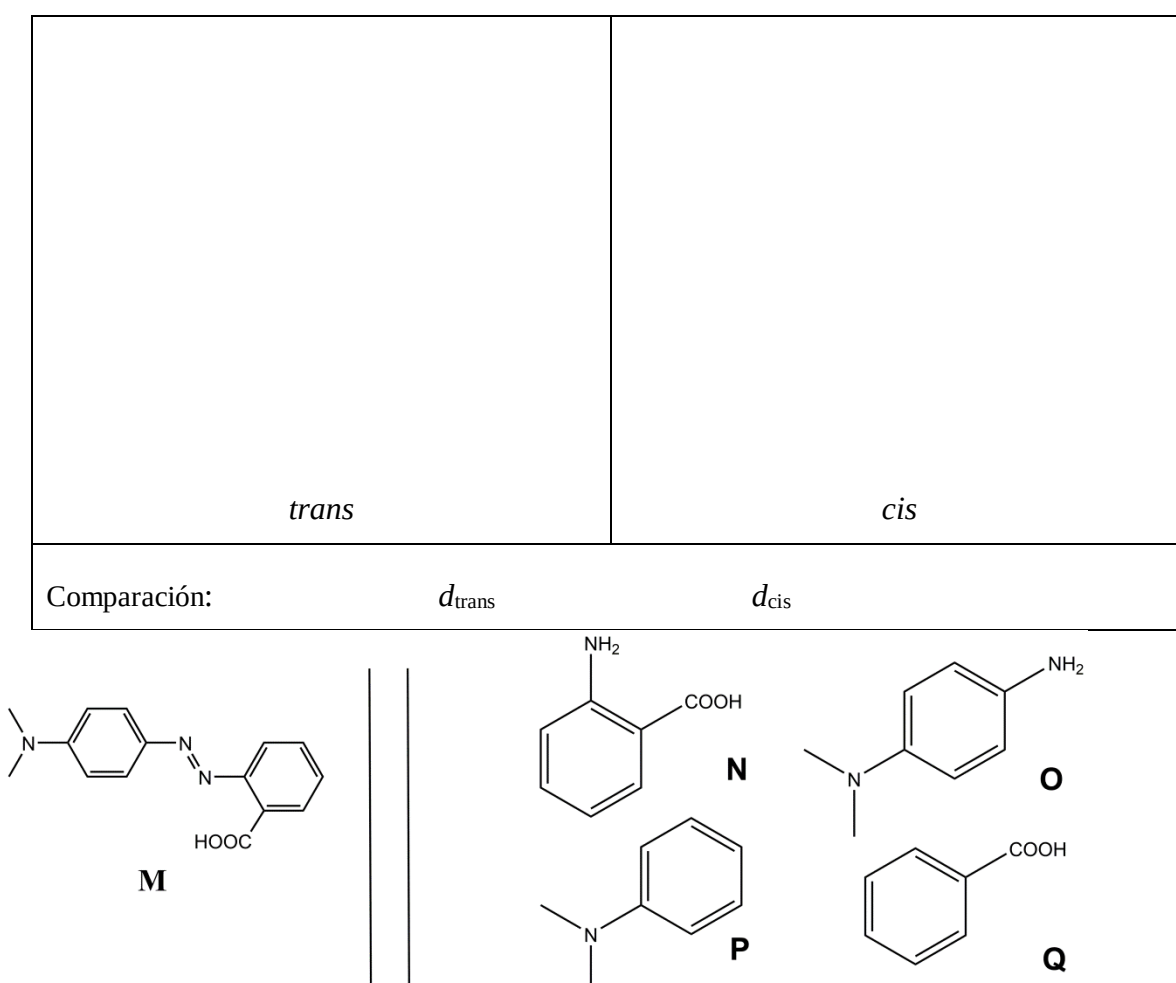


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

2. **M** puede ser sintetizado en dos pasos a partir de reactivos simples (Fig. 1). **Elija** entre los reactivos sugeridos (**N** a **Q**) aquellos que puedan producir **M** con una regioselectividad muy alta. El nitrito de sodio ($NaNO_2$) en ácido clorhídrico acuoso frío se utiliza como reactivo para el primer paso de la síntesis.

Reactivos:

y

Determinación de la constante de asociación K_t

La β -ciclodextrina (**C**, Fig. 2) es un heptámero cíclico de glucosa, que puede formar complejos de inclusión con azocompuestos. En las tareas 3 a 6, determinaremos por espectroscopia la constante de asociación K_t , correspondiente a la formación del complejo de inclusión CM_{trans} como se muestra en la Fig. 2.

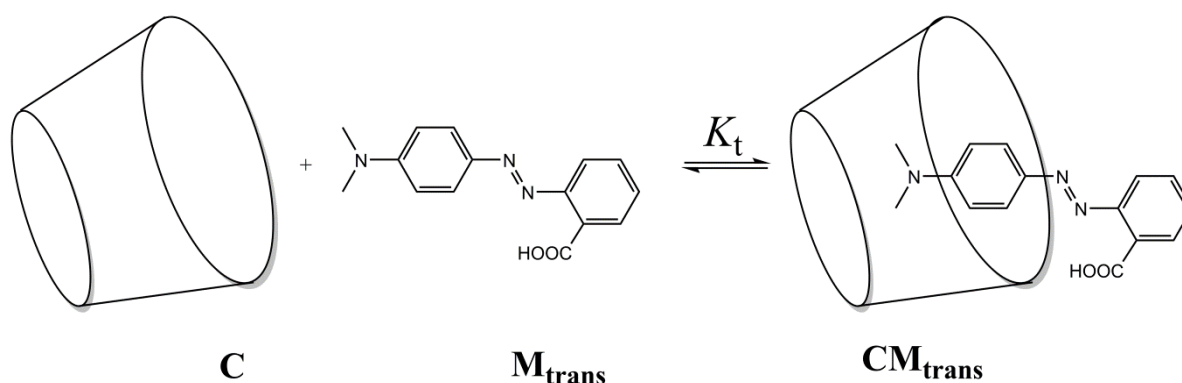


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión CM_{trans} .

Se preparan varias soluciones mezclando **C** y M_{trans} en diferentes proporciones para alcanzar las concentraciones iniciales $[\text{C}]_0$ y $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Mientras que $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ es idéntico para todas las soluciones, $[\text{C}]_0$ varía. Monitoreamos, a una longitud de onda fija, la evolución de la diferencia en la absorbancia ΔA entre la absorbancia de cada solución y la solución pura de M_{trans} . Notamos los coeficientes de absorción molar de CM_{trans} y M_{trans} , $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ y $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, respectivamente. L es la longitud del recorrido del haz 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 la(s) constante(s) conocida(s).

Demostración:

$$\alpha =$$

4. **Demuestre** que, cuando **C** se encuentra en gran exceso con respecto a **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), la concentración de **C** puede considerarse constante, $[C] \simeq [C]_0$.

Demostración:

5. **Demuestre** que, cuando **C** se encuentra en gran exceso con respecto a **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ y **exprese** β en términos de la(s) constante(s) y la(s) concentracione(s) inicial(es).

Demostración:

$$\beta =$$

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

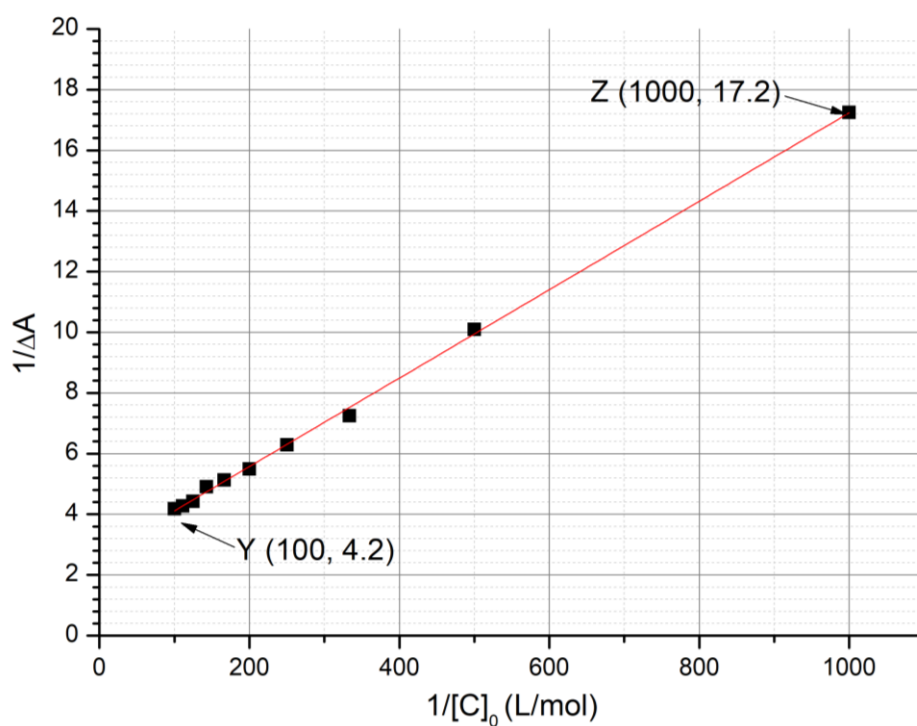


Fig. 3 – Evolución de $1/\Delta A$ como función de $1/[C]_0$.

Cálculos:

$$K_t =$$

Determinación de la constante de asociación K_c

En las tareas 7 a 9, determinaremos mediante estudios cinéticos la constante de asociación K_c , correspondiente a la formación del complejo de inclusión con $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$. Una muestra que contiene solo $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ es irradiada, lo que produce una cantidad conocida de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (libre o dentro del complejo de inclusión), luego se isomeriza térmicamente en $\mathbf{M}_{\text{trans}}$. En ausencia de $\mathbf{C}$, la isomerización sigue una cinética de primer orden con una constante de velocidad k_1 . Todos los equilibrios de complejación son más rápidos que los procesos de isomerización. El esquema cinético correspondiente a este experimento se proporciona en la Fig. 4.

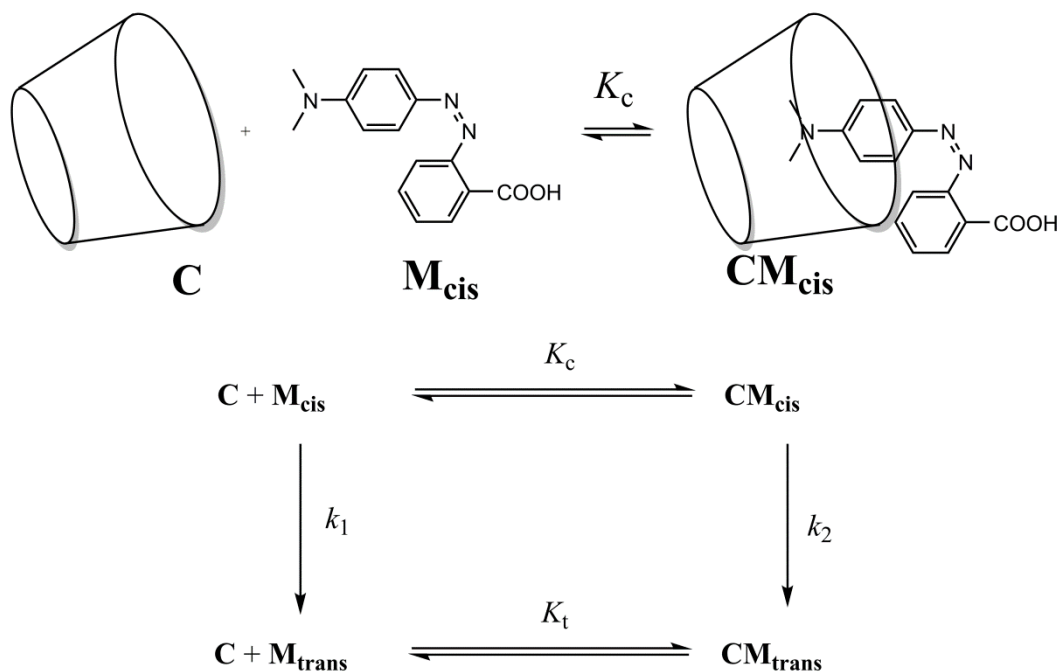


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ en presencia de $\mathbf{C}$.

La velocidad de desaparición r para la cantidad total de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (libre y complejo) se define como

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

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

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

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

Demostración:

$$\gamma =$$

and

$$\delta =$$

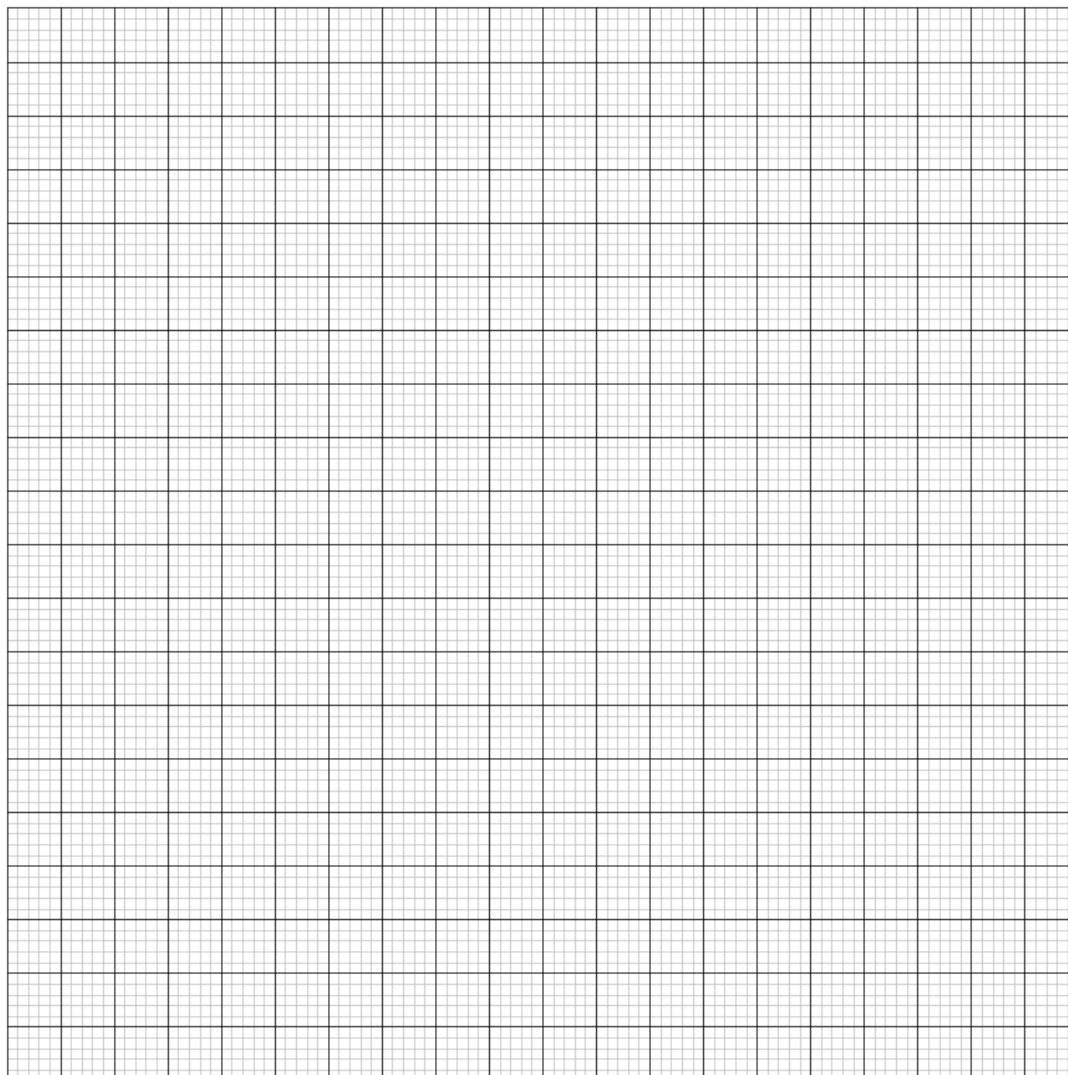
8. **Elige** en cuál(es) condición(es) la vida media $t_{1/2}$ correspondiente a la k_{obs} puede ser expresada como $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$ considerando que $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. **Justifica** tu respuesta matemáticamente.

- ☐ Isomerización muy lenta de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ dentro de la ciclodextrina
☐ Isomerización muy lenta de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ libre
☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ muy estable
☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ muy estable

Demostración:

9. Suponiendo que se cumple(n) la(s) condición(es) de la tarea 8, **determine** K_c mediante una regresión lineal utilizando los datos de abajo. Puedes usar una calculadora o trazar una gráfica.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (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 regresión lineal:

$$K_c =$$

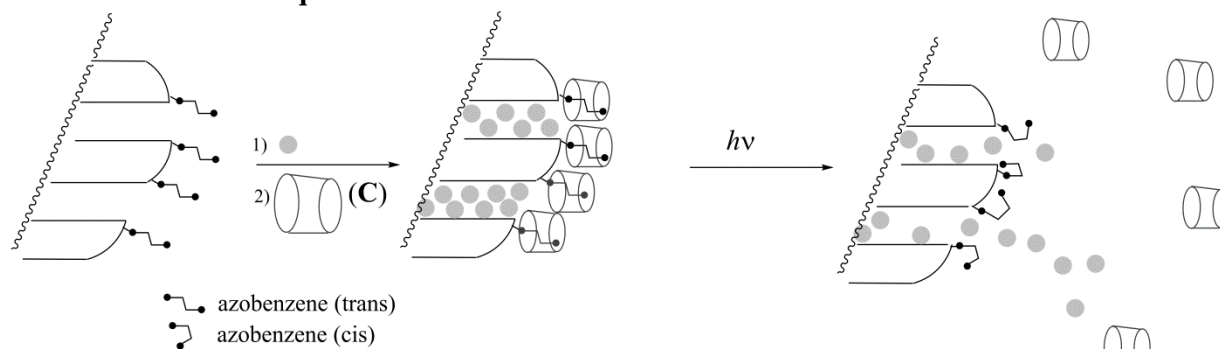
Formación de nanomáquinas

Fig. 5 – Ruptura de un complejo de inclusión azobenceno–ciclodextrina producida por una isomerización inducida por la luz, que permite el suministro de un fármaco (esfera gris).

Otro compuesto de azobenceno (para el que $K_c \ll K_t$), inicialmente en forma trans, se injerta covalentemente en sílice (Fig. 5). Los poros de la sílice se rellenan con un colorante (rodamina B, círculos grises en la Fig. 5). Tras la adición de C, se forma un complejo de inclusión, que bloquea los poros y evita la liberación del colorante.

10. **Elige** la condición más apropiada (solo una opción) para que los poros estén inicialmente bloqueados en presencia de C, y el colorante pueda ser liberado bajo irradiación.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ and $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ and $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Este polvo de azobenceno–sílice cargado con un colorante es colocado en una esquina de una cubeta (Fig. 6) por lo que este polvo no puede moverse en la disolución. El polvo se irradia a una longitud de onda λ_1 para activar la liberación del colorante de los poros (Fig. 5). Para monitorear esta liberación mediante espectroscopia de absorción, medimos la absorbancia de la solución en la longitud de onda λ_2 .

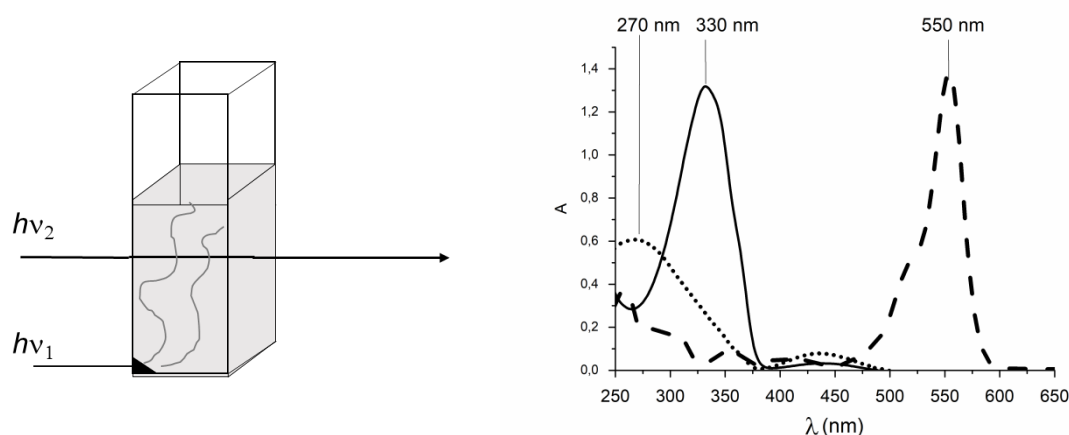


Fig. 6 – Izquierda: montaje experimental usado para monitorear la liberación del colorante; derecha: espectro de absorción del trans-azobenceno (línea continua), cis-azobenceno (línea punteada) y rodamine B (línea discontinua).

11. **Determine** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

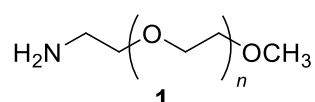
$\lambda_2 =$ nm

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

Problema T6: Caracterización de un polímero en bloque

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

Estudio del primer bloque



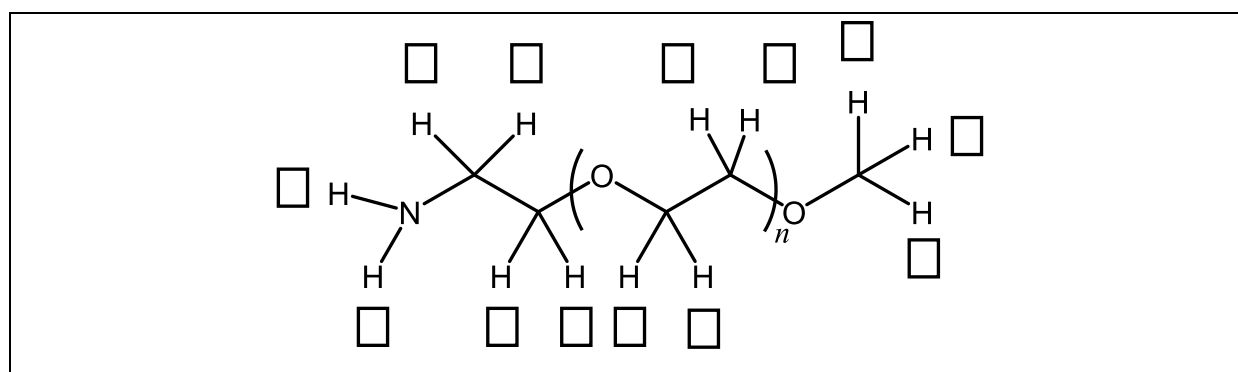
En esta primera parte del problema, estudiaremos un homopolímero **1**, (α -metoxi- ω -aminopoli(etilenglicol)) soluble en agua.

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

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

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

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



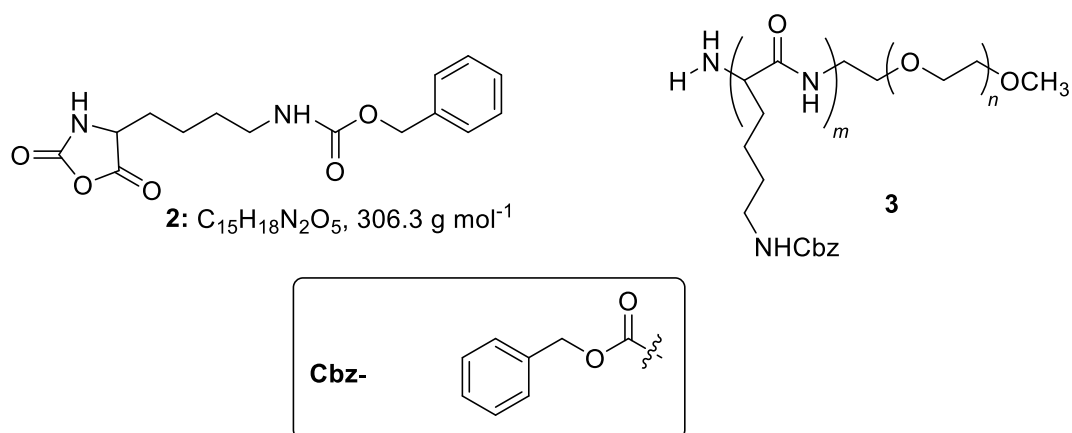
2. **Expresa** el grado de polimerización promedio n en función del área $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ del pico de RMN de la unidad repetida, y el área A_{OCH_3} del pico RMN del grupo terminal metilo. **Calcule** n .

$$n =$$

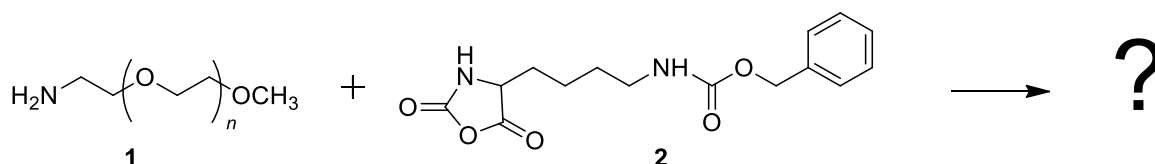
Si no pudo calcular n , use el valor $n = 100$ para el resto del problema

Estudio del polímero en dibloque

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

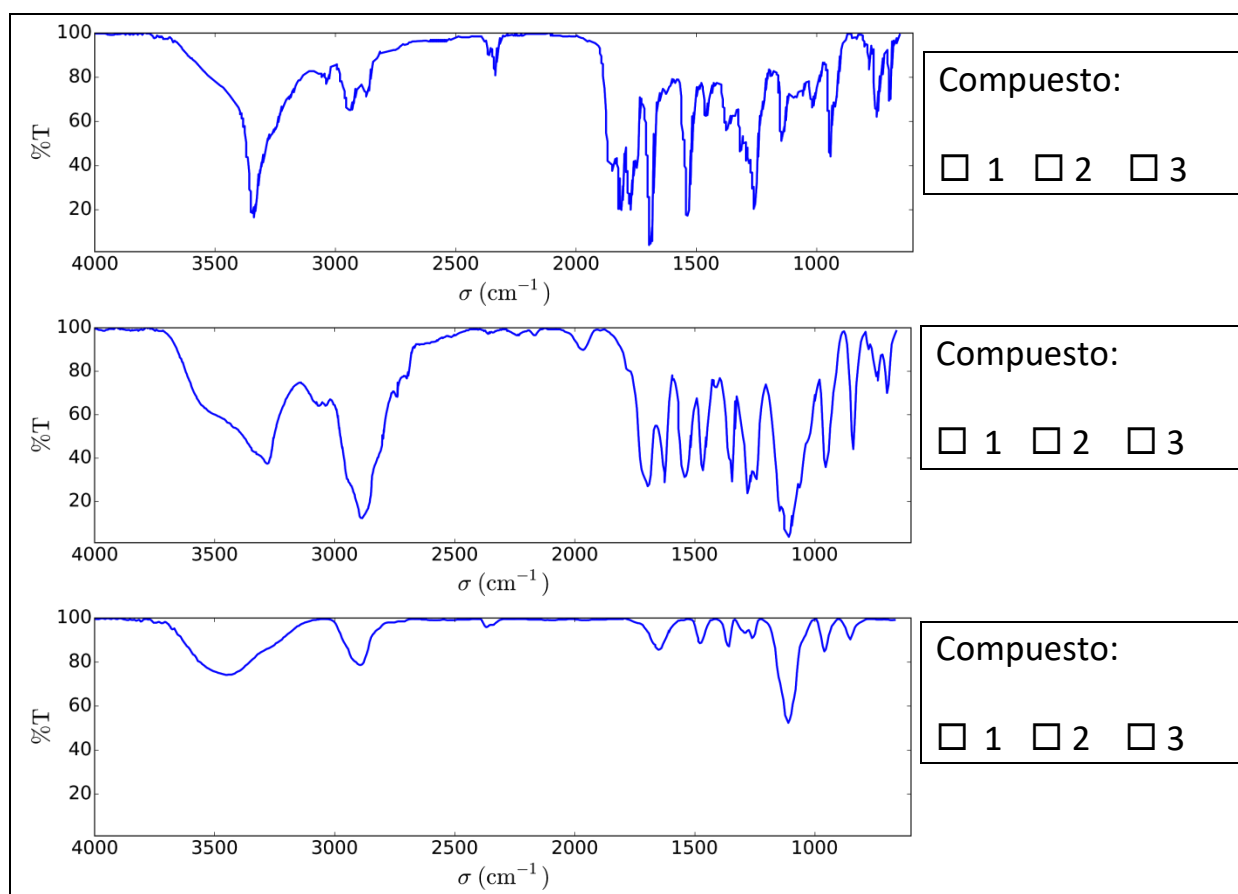


3. Dibuje el intermediario de la reacción que se forma en el primer paso de la adición de 1 con 2. El segundo paso del mecanismo resulta en la formación de una molécula de gas G. Dibuje su estructura.



G:

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



5. El espectro de ^1H RMN del copolímero 3 (en $\text{DMSO-}d_6$, a 60 °C, 500 MHz) es reportado en la Fig. 1. Usando algunas o todas las señales del RMN (áreas de los picos reportadas en la Tabla 2), calcule la masa molar número promedio M_n considerando el valor de n calculado en la pregunta 2. Para sus cálculos, encierre en un círculo el(los) grupo(s) de átomos que usó y asigne su(s) símbolo(s) correspondiente(s) (α , β , ...).

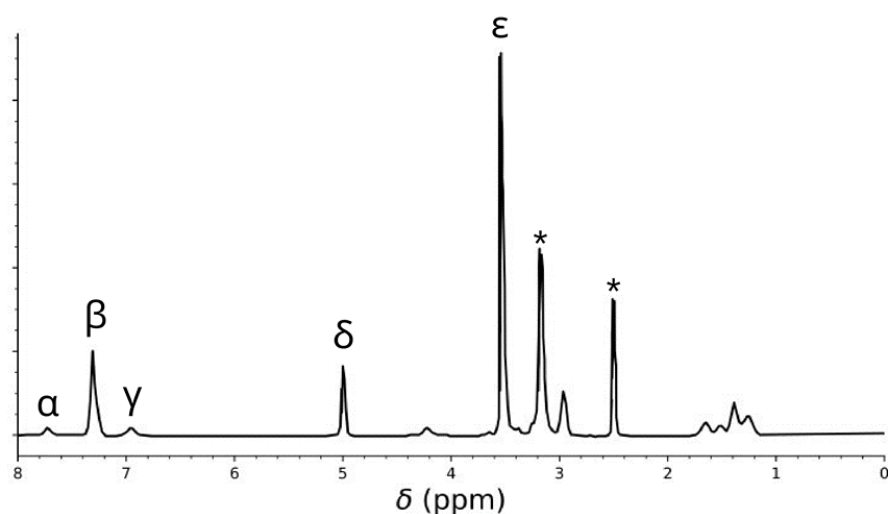
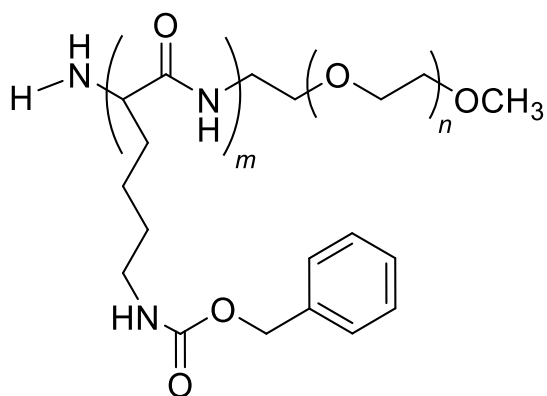


Tabla 2

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

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



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

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

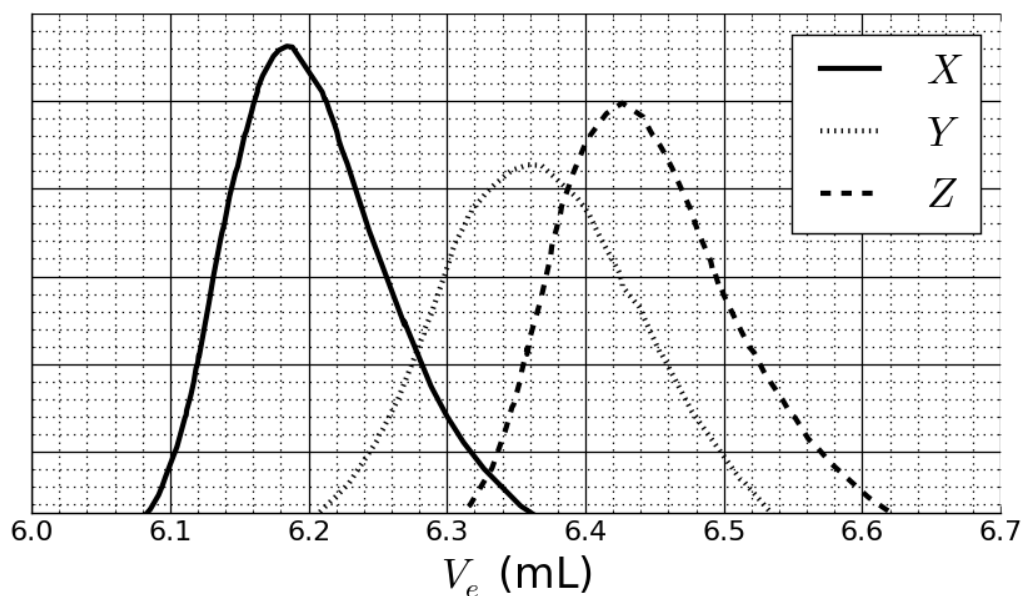


Fig. 2 – Cromatogramas de SEC de 3a, 3b y 3c en función del volumen de elución, V_e .

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

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

Para calibrar el cromatograma, una mezcla de polímeros estándares con masas molares conocidas (3, 30, 130, 700, y 7000 kg mol⁻¹) se estudiaron (Fig. 3).

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

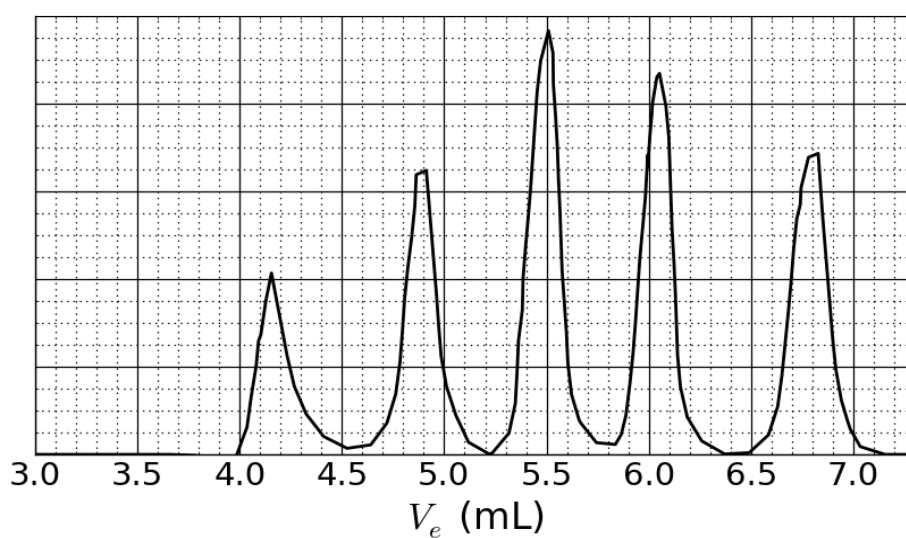
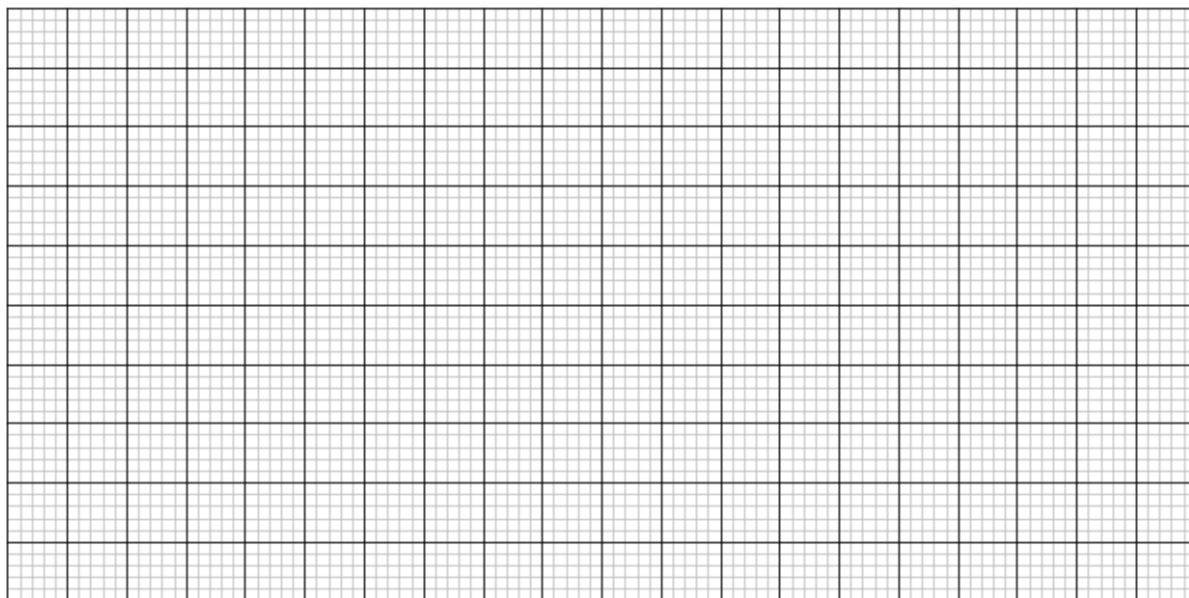


Fig. 3 – SEC chromatogram of the mixture of standards.

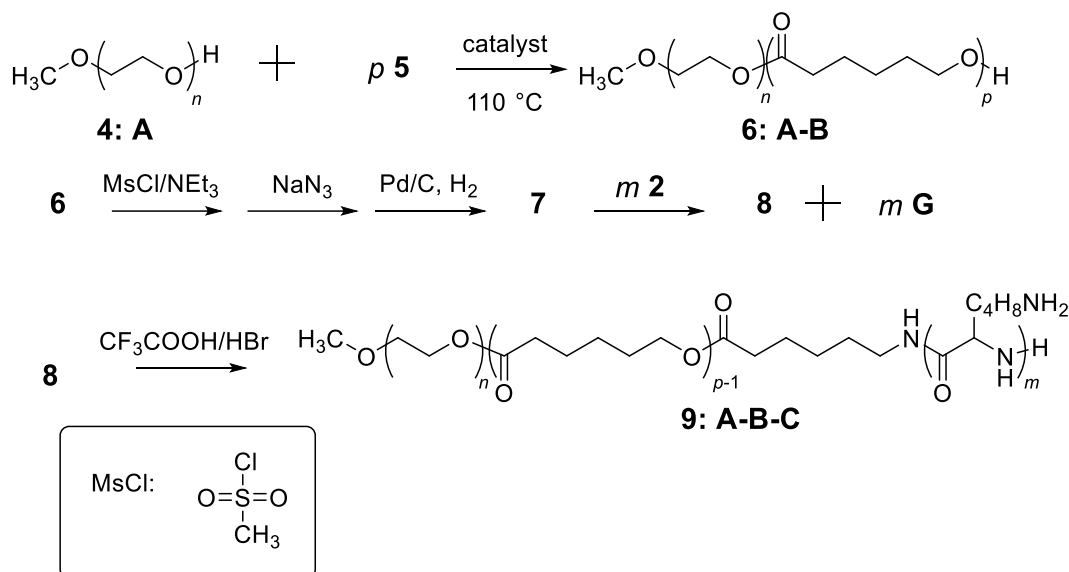
7. Basado en las curvas de SEC en las Fig. 2 y 3, determine el volume de elución V_e del polímero que corresponde a la curva X y úselo para estimar el grado de polimerización m del segundo bloque. Presente detalladamente sus cálculos. Puede usar una calculadora o graficar.

 $V_e =$

mL

 $m =$ **Síntesis de un polímero en tribloque**

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



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

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

7 (un gas se forma en el paso final)

8

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

A: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico

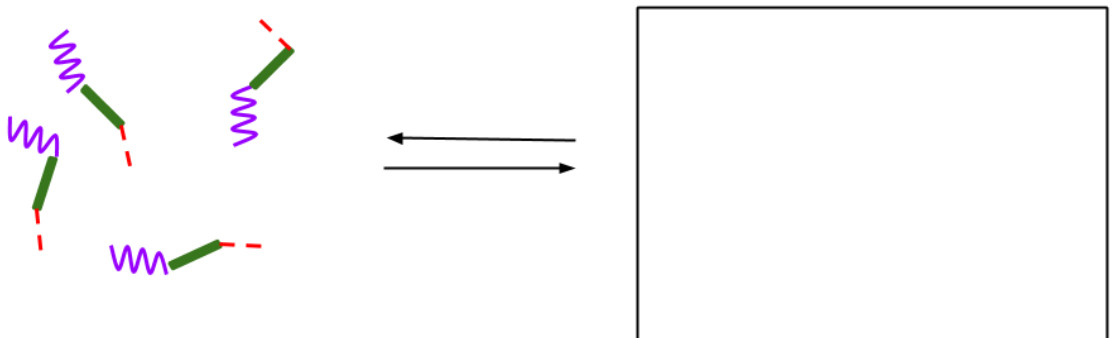
B: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico

C: ☐ hidrofóbico ☐ hidrofílico

A 

B 

C 



Problema T7: Movimiento de anillo del [2]catenano

Problema	Pregunta	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%	Obtenidos												

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 (bidentado) y el otro contiene dos ligandos: una fenantrolina y una terpiridina (tridentada). Cada macrociclo coordina un ion cobre mediante un ligando. Se obtienen dos configuraciones posibles (Fig. 1) dependiendo del estado de oxidación del cobre (+I o +II).

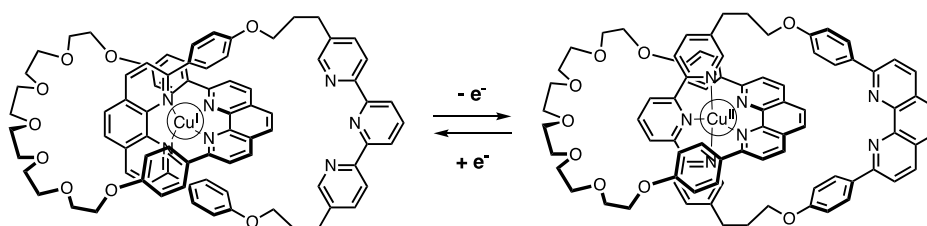
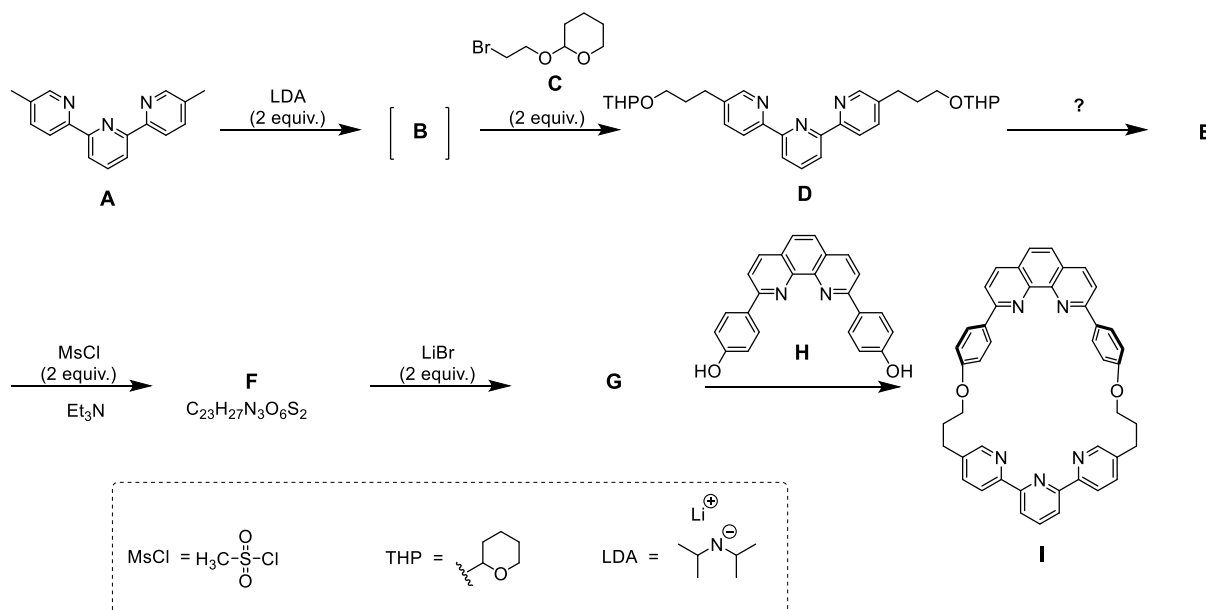


Fig. 1 – Estabilidad múltiple de uno de los anillos en el [2]catenano.

La síntesis del macrociclo se muestra en el siguiente esquema:



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

B

2. **Dibuja** las estructuras 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**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ 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

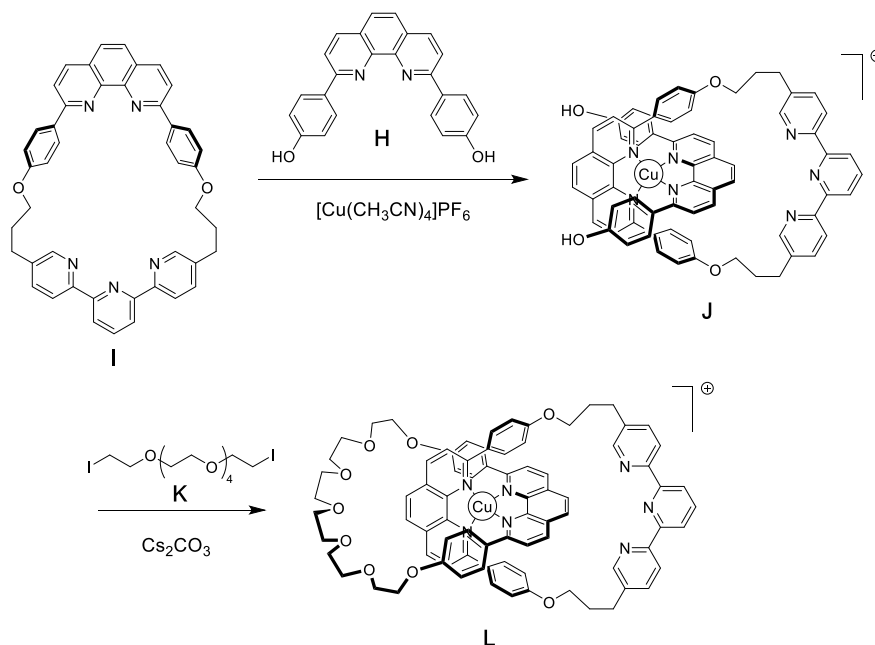
5. **G** se obtiene por reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es:

- ☐ 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. La cadena carbonada principal puedes representarla con un grupo R.

Estado de transición:

La síntesis del [2]catenane **L** usa el efecto “template” de un complejo de cobre:



7. **Escribe** la configuración electrónica del Cu(0) en su estado fundamental. Indica el estado de oxidación del Cu en el complejo **J** y escribe 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 del cobre. **Completa** el diagrama de orbitales. **Indica** el valor de spin (*S*) máximo para este complejo.

La geometría del Cu en **L** es:

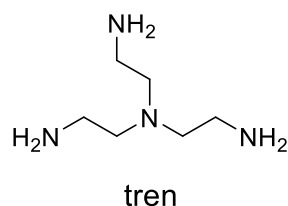
- ☐ Octaédrica
☐ Tetraédrica
☐ Cuadrado plano
☐ Bipirámide trigonal

Desdoblamiento y llenado de los orbitales d:

S =

9. De los siguientes compuestos, **elige** the one(s) that can remove the copper ion in **L** to obtain the free [2]catenane:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ 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).

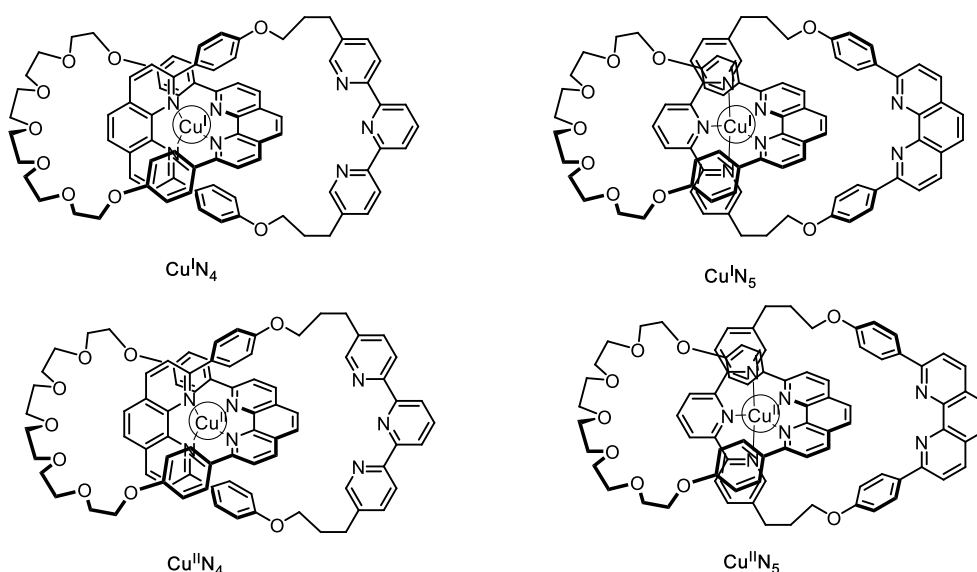


Fig. 2 – Estados del [2]catenano **L**

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

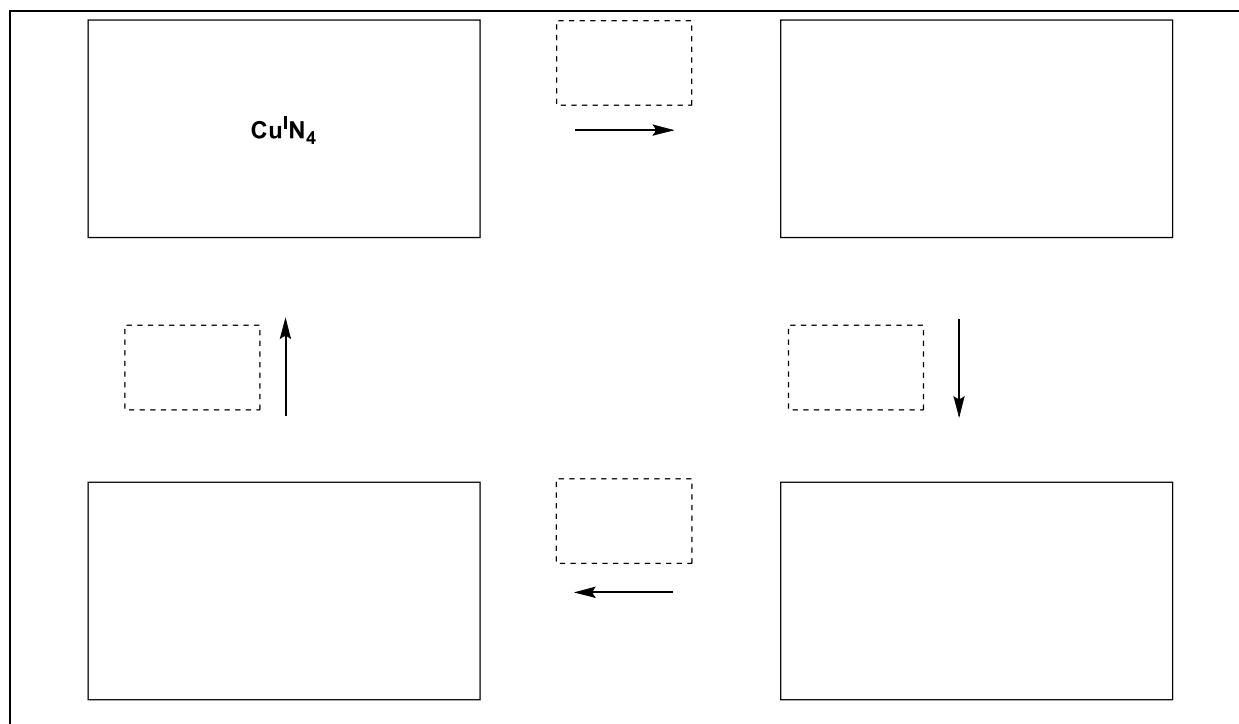
10. **Completa** los espacios en blanco con números o un tick (✓)

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 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

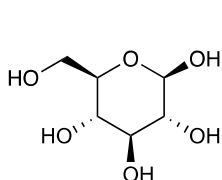
11. **Rellena** los casilleros sólidos con la designación de los complejos involucrados en la Fig. 2 y **completa** en los cuadros punteados la secuencia para alcanzar el control electroquímico del sistema utilizando la notación siguiente :  (rotación); $+e^-$; $-e^-$.



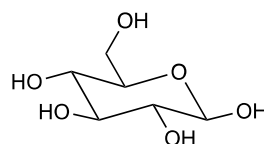
Problema	Pregunta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Puntos	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Obtenido																

Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles

En este problema, nosotros definimos “estructura 3D” y “fórmula conformacional” como está indicado en la siguiente figura para la β -glucosa:



estructura 3D



fórmula conformacional

Los inositoles son ciclohexan-1,2,3,4,5,6-hexoles. Algunos de estos ciclos de 6 miembros, en particular el mioinositol, están involucrados en procesos biológicos.

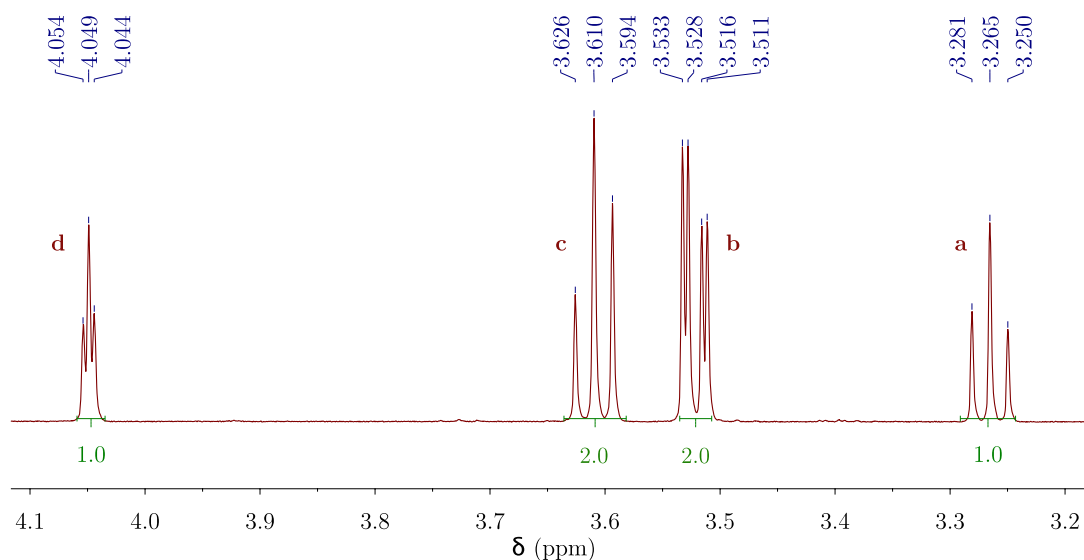
Estructura del mioinositol

1. **Dibuje** la formula estructural de los inositoles sin considerar la estereoquímica.

Esta familia de moléculas contiene 9 distintos estereoisómeros, incluyendo enantiómeros.

2. **Dibuje** las estructuras 3D de todos los estereoisómeros que son ópticamente activos.

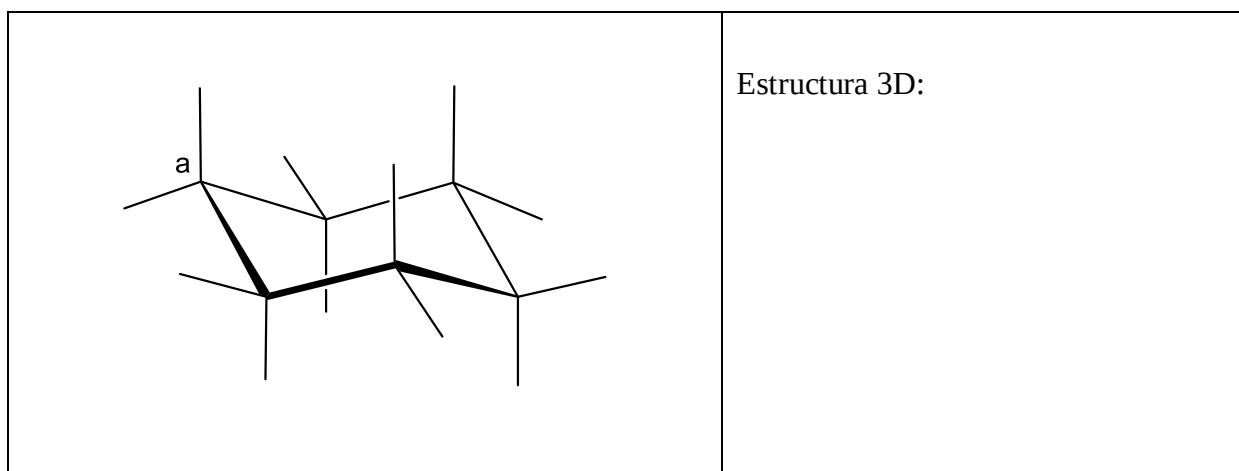
En esta parte se estudiará la estructura de un inositol en específico, el mioinositol. Solo uno de sus conformeros silla es predominante y su estructura puede ser deducida de su espectro ^1H RMN. El espectro mostrado líneas abajo fue obtenido a 600 MHz en D_2O . Ninguna otra señal del compuesto fue observada en el espectro. La integración de cada señal está indicada en el espectro, debajo de la señal respectiva.



3. **Escriba** la fórmula molecular del compuesto derivado del mioinositol presente en esta muestra, que sea consistente con el número de protones observado en el espectro ^1H RMN.

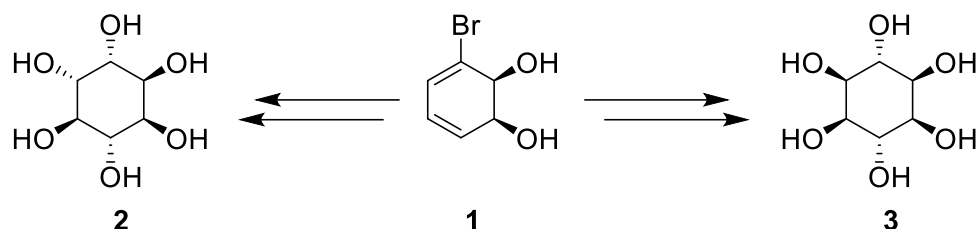
4. A partir del número de señales y de la integración de las mismas, **indique** el número de planos de simetría presentes en la molécula.

5. **Complete** la fórmula conformacional del conformero más estable del mioinositol. Luego, **identifique** cada hidrógeno con letra que le corresponde (**a**, **b**, **c** o **d**) según el espectro ^1H RMN mostrado arriba. El protón **a** debe corresponder al carbono **a** en el diagrama. **Dibuje**, además, su estructura 3D.



Síntesis de inositoles

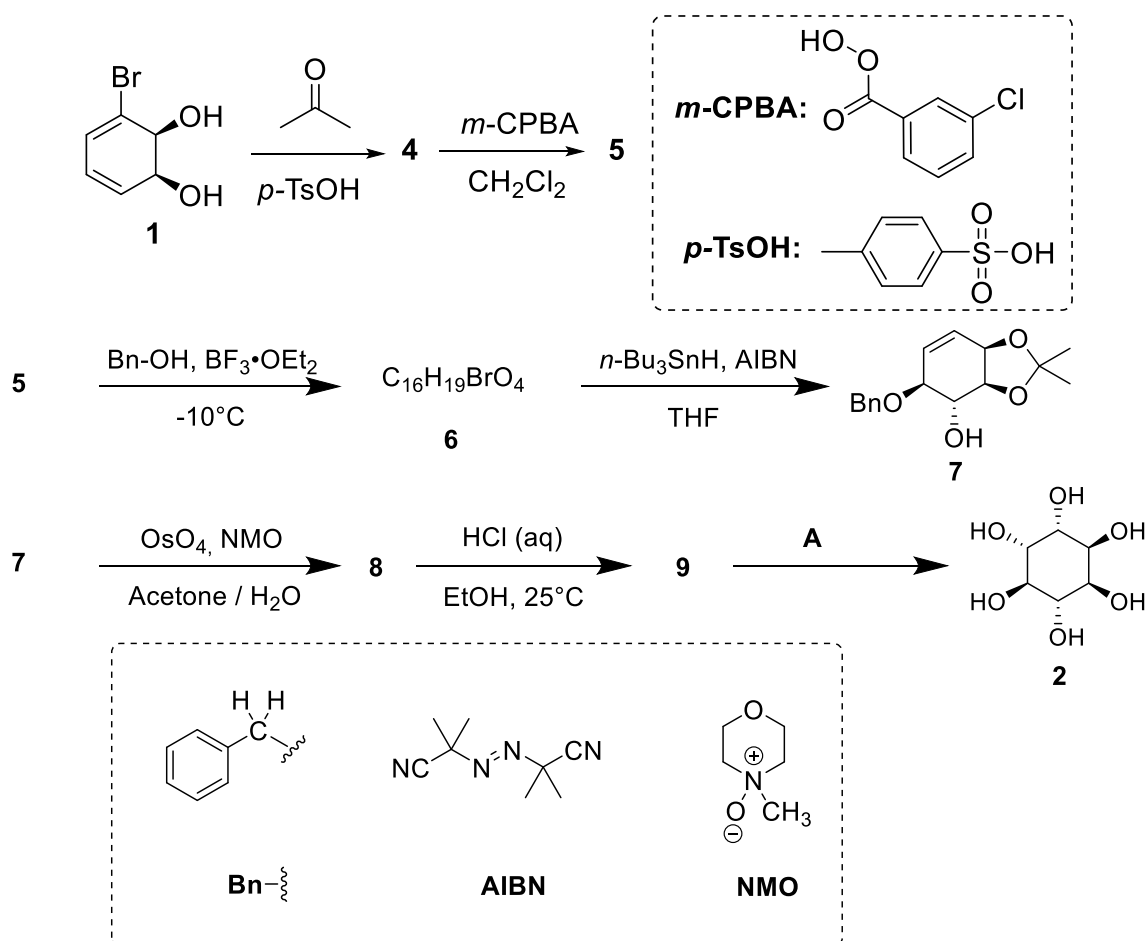
Debido a sus aplicaciones medicinales, algunos fosfatos de inositoles se sintetizan a gran escala. En esta parte se estudiará la síntesis del inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



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

- ☐ enantiómeros
☐ epímeros
☐ diastereómeros
☐ atropoisómeros

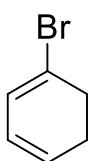
Inositol **2** puede ser obtenido a partir de **1** en siete pasos.



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

4

8. La reacción que da lugar al compuesto **5** ocurre en el doble enlace con la mayor densidad electrónica. Considere la estructura del 1-bromo-1,3-ciclohexadieno mostrada abajo, la cual es una sub-estructura del compuesto **4**. **Encierre en un círculo** el doble enlace con la mayor densidad electrónica. Dibuje la molécula nuevamente y **muestre con flechas** los efectos electrónicos causados por la presencia del bromo.



9. **Dibuje** la estructura 3D del diastereómero mayoritario de **5**.

5

10. **Indique** el número total de estereoisómeros de **5** que es posible obtener en esta síntesis, comenzando por el compuesto **1** enantiopuro.

11. En el paso **5** $\rightarrow$ **6**, es posible también obtener un producto con la misma fórmula molecular que denotaremos **6'**. **Dibuje** las estructuras 3D de **6** y **6'**.

6

6'

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

8	9
--	--

13. **Seleccione** la(s) opción(es) que muestre(n) condiciones **A** adecuadas para la obtención el compuesto **2**.

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

14. Si el bromo no estuviese presente en el compuesto **1**, además de **2**, se formaría otro estereoisómero. Considerando que se mantiene la estereoselectividad de las reacciones que ocurren en la síntesis y que los pasos subsiguientes involucran el mismo número de equivalentes que para **2**, **dibuje** la estructura 3D de este estereoisómero e **indique** su relación con **2**.

- ☐ enantiomers
☐ epimers
☐ diastereoisomers
☐ atropoisomers

15. En la síntesis de **2** a partir de **1**, elija el(los) paso(s) en que se retiran los grupos protectores o directores.

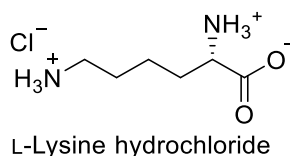
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

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

Problema T9: Síntesis de la levobupivacaina

Parte I.

Un anestésico local bupivacaina (comercializado como Marcaina) está en la lista de la Organización Mundial de la Salud de medicinas esenciales. Aunque la droga es actualmente usada como una mezcla racémica, Ha quedado demostrado que un enantiómero de bupivacaine, levobupivacaina, es menos cardiotoxico y, por tanto, más seguro que el racemato. La levobupivacaina puede ser sintetizada del aminoácido natural L-lisina.



1. **Asigne** la configuración absoluta para el centro estereogénico en la L-lisina y **justifique** su respuesta por la clasificación de los sustituyentes en orden de prioridad.

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

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

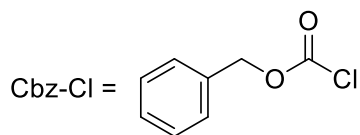
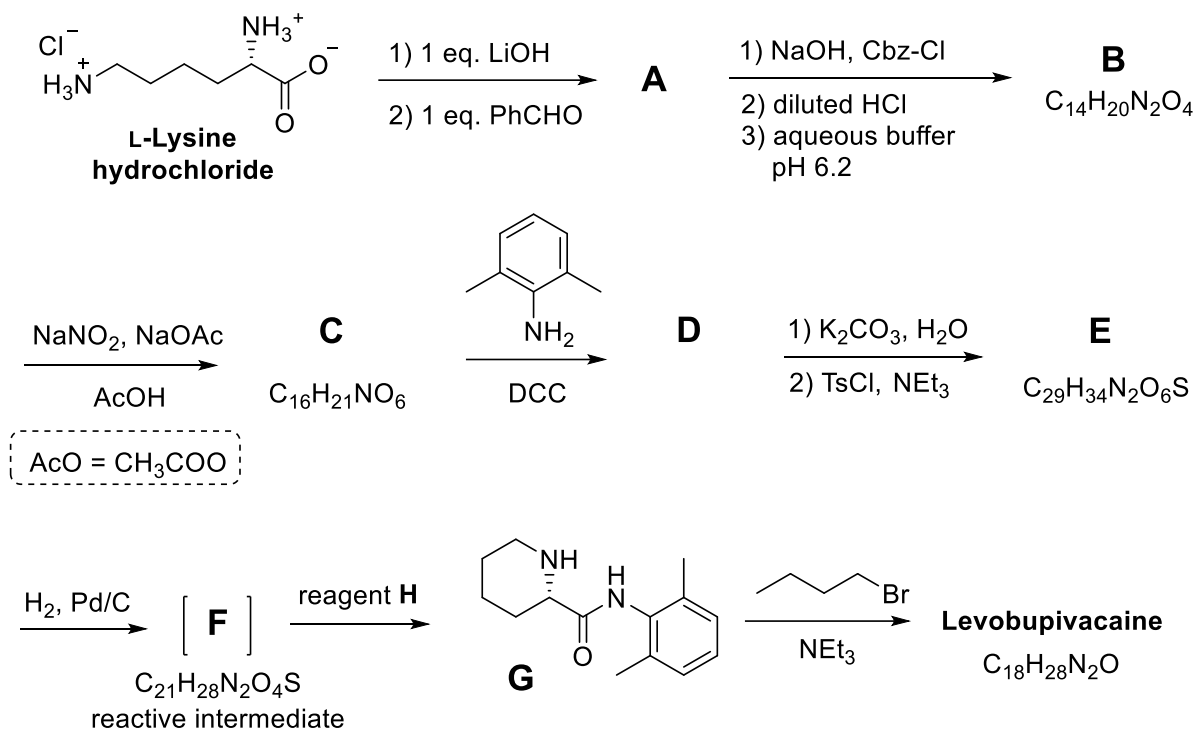
- ☐ Todos los L-aminoácidos naturales son levorrotatorios.
☐ Los L-aminoácidos naturales pueden ser levorrotatorios y dextrorrotatorios.
☐ Todos los L -aminoácidos naturales son (S).
☐ Todos los L-aminoácidos son (R).

A menudo, queremos que solamente uno de los grupos del amino en la L -lisina reaccione. Una sal de Cu^{2+} en exceso de solución acuosa de un hidróxido puede disminuir la reactividad de uno de los grupos amino de forma selectiva. Después de que el complejo es formado, solo el grupo amino no complejoado es disponible para reaccionar.

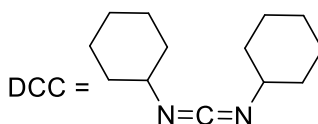
3. Considerando eso, la L-lisina actúa como un ligando bidentado y coordinado y que dos moléculas de L -lisina coordinan con un ion Cu^{2+} , **dar** la estructura del complejo intermediario

Complejo

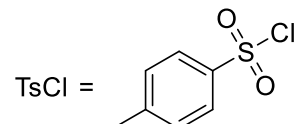
Afortunadamente, en la síntesis de la levobupivacaina, mostrada abajo, la misma selectividad es observada incluso en la sal Cu^{2+} .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

De este punto en adelante, usted puede usar las abreviaturas propuestas en el plan anterior.

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

A

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

- | |
|--|
| ☐ Una reacción enantioselectiva.
☐ Una reacción enantioespecífica.
☐ Una reacción regioselectiva. |
|--|

6. **Escribe** las estructuras de los compuestos desde **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 rol de el DCC en la transformación de **C** $\rightarrow$ **D**?

- | |
|---|
| ☐ Grupo protector para el amino
☐ Grupo protector para el hidroxilo.
☐ Agente activante para la formación de un enlace de amida. |
|---|

8. El TsCl está permitido ser usado en la síntesis:

- | |
|---|
| ☐ Sustitución nucleofílica en el grupo amino. |
| ☐ Sustitución electrofílica en el grupo amino. |
| ☐ Sustitución nucleofílica en el grupo hidroxilo. |
| ☐ Sustitución electrofílica en el grupo hidroxilo. |

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

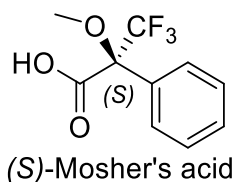
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl diluído | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ diluído | ☐ NaOH diluído |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Escribe** la estructura de la levobupivacaina, incluyendo la estereoquímica apropiada.

Levobupivacaina C₁₈H₂₈N₂O

Parte II.

La síntesis de la levobupivacaina requiere del uso de un enantiómero puro de la L-lisina. Un método común para confirmar la pureza del enantiómero del aminoácido es su transformación respect a la amida usando el ácido de Mosher (lea la estructura del isómero (S) abajo).



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

--

12. **Qué cantidad de productos** podrían ser formados de la licina racémica y el ácido (S)-Mosher (considerando que solo el grupo α -amino de la lisina reacciona)?

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

13. **Elija el método(s) que puede ser usado cuantitativamente para determinar la pureza del enantiómero puro de la lisina después de su reacción con el ácido (S)-Mosher:**

- | |
|---|
| ☐ Espectroscopía de RMN.
☐ Cromatografía líquida.
☐ Espectrometría de masa.
☐ Espectro |
|---|