

# EXÁMEN TEÓRICO



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

¡Haciendo ciencia juntos!

26-07-2019



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

## Instrucciones generales

- Este cuadernillo de examen teórico contiene 62 páginas.
- Puede comenzar a escribir tan pronto le den el comando de inicio: **Start**.
- Tiene **5 horas** para completar el examen.
- Todos los resultados y respuestas deben estar claramente escritos con un **bolígrafo o lapicero dentro de sus respectivas áreas diseñadas** en los exámenes. Las respuestas escritas fuera de los recuadros de respuesta no serán calificadas.
- Si usted necesita hojas de borrador, use la parte posterior de las hojas de examen. Recuerde que **nada fuera de las áreas diseñadas será calificado**.
- Use sólo el bolígrafo o lapicero, y la calculadora que se le proporcionó.
- La **versión oficial en inglés** del cuadernillo del examen está disponible bajo petición y sirve sólo para aclaración.
- Si necesita salir de la sala de examen (para usar el baño o tomar un refrigerio), agite la tarjeta IChO correspondiente. El supervisor del examen vendrá a acompañarle.
- Para las preguntas de opciones múltiples: si usted quiere cambiar su respuesta, llene la el recuadro completamente y luego haga un nuevo recuadro vacío cercano a el mismo.
- El supervisor anunciará 30 minutos antes de dar el comando de terminar **Stop**.
- Debe detener su trabajo inmediatamente cuando se anuncie el comando **Stop**. Si no deja de escribir por  $\frac{1}{2}$  minuto o más, se anulará su examen teórico.

Después de que se haya dado el comando **Stop**, vuelva a colocar su cuadernillo de examen en el sobre del examen y espere en su asiento. El supervisor del examen vendrá a recoger el sobre.

**¡BUENA SUERTE!**

## Tabla de Contenidos

Este examen teórico está compuesto de 9 problemas independientes, como se muestra a continuación. Su peso relativo está indicado entre paréntesis.

Problema T1: El pozo de potencial infinito y el butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Producción de hidrógeno por descomposición del agua	(7%)	p. 13
Problema T3: Cloruro de plata	(5%)	p. 20
Problema T4: De la pólvora al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 25
Problema T5: Azobenceno – complejos de $\beta$ -ciclodextrina para la formación de nanomáquinas	(8%)	p. 31
Problema T6: Caracterización de un polímero en bloque	(8%)	p. 40
Problema T7: Movimiento de anillo en el [2]catenano	(6%)	p. 48
Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles	(6%)	p. 53
Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína	(7%)	p. 58

## Constantes físicas y ecuaciones

En estas preguntas, se asume que las actividades de todas las especies acuosas se aproximan a su respectiva concentración en mol L<sup>-1</sup>. Para simplificar fórmulas y expresiones, se omite la concentración estándar  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Presión estándar:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Cero en la escala Celsius:	$273.15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hora:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constante de Planck:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elemental:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-voltio	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Potencia eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiencia energética:	$\eta = P_{\text{obtenida}}/P_{\text{aplicada}}$
Ecuación de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda = h \nu$
Ecuación de 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: $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$ :	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Ecuación de Henderson–Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$
Ecuación de Nernst–Peterson:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
donde $Q$ es el cociente de reacción de la semirreacción de reducción	at $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Ley Beer–Lambert:	$A = \epsilon l c$
Ecuaciones integradas de las leyes de velocidad:	
- Orden cero:	$[A] = [A]_0 - kt$
- Primer orden:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- Segundo orden:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Vida media para una reacción de primer orden:	$\frac{\ln 2}{k}$
Masa molecular promedio en número $M_n$ :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Masa molecular promedio en peso $M_w$ :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Indice de polidispersividad $I_p$ :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

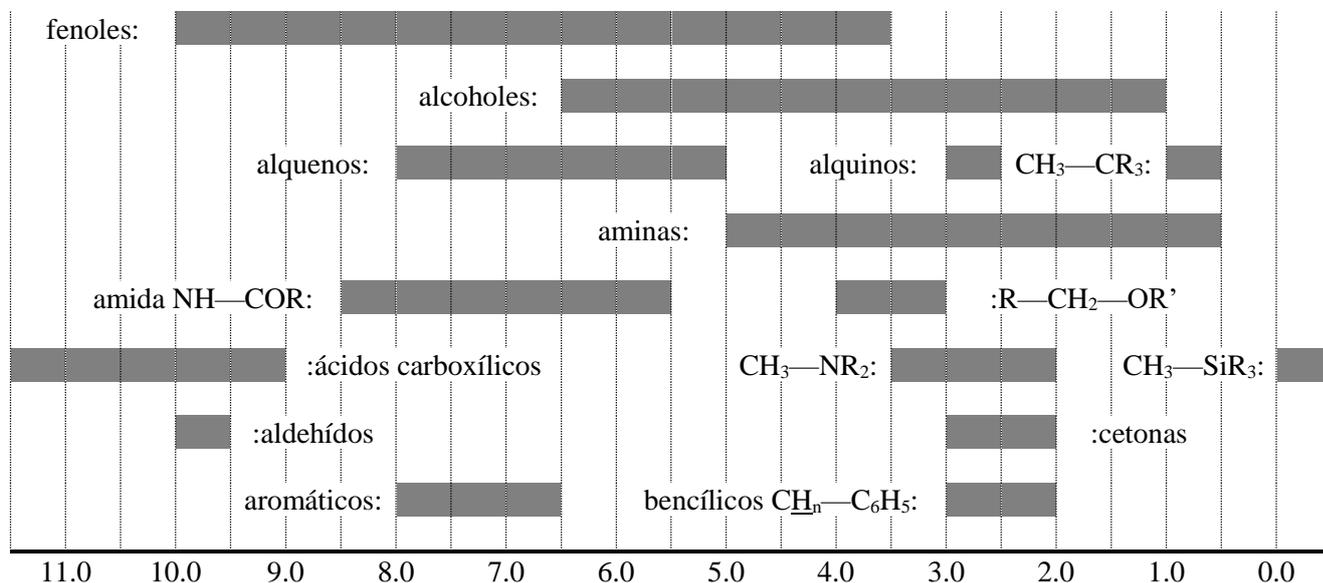
## Tabla Periódica

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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			



$^1\text{H}$  NMR

## 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 con rotación libre: 6-8 ax-ax (ciclohexano): 8-12 ax-eq o eq-eq (ciclohexano): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	Con rotación libre: < 0.1 de otra forma (rígida): 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

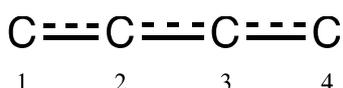
Tabla de espectroscopía IR

Modo vibracional	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	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
aldehyde C=O (estiramiento)	1740-1720	fuerte
anhydride C=O (estiramiento)	1840-1800; 1780-1740	débil; fuerte
ester C=O (estiramiento)	1750-1720	fuerte
ketone C=O (estiramiento)	1745-1715	fuerte
amide C=O (estiramiento)	1700-1500	fuerte
alkene C=C (estiramiento)	1680-1600	débil
aromatic C=C (estiramiento)	1600-1400	débil
CH <sub>2</sub> (flexión)	1480-1440	medio
CH <sub>3</sub> (flexión)	1465-1440; 1390-1365	medio
C—O—C (estiramiento)	1250-1050	fuerte
C—OH (estiramiento)	1200-1020	fuerte
NO <sub>2</sub> (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												

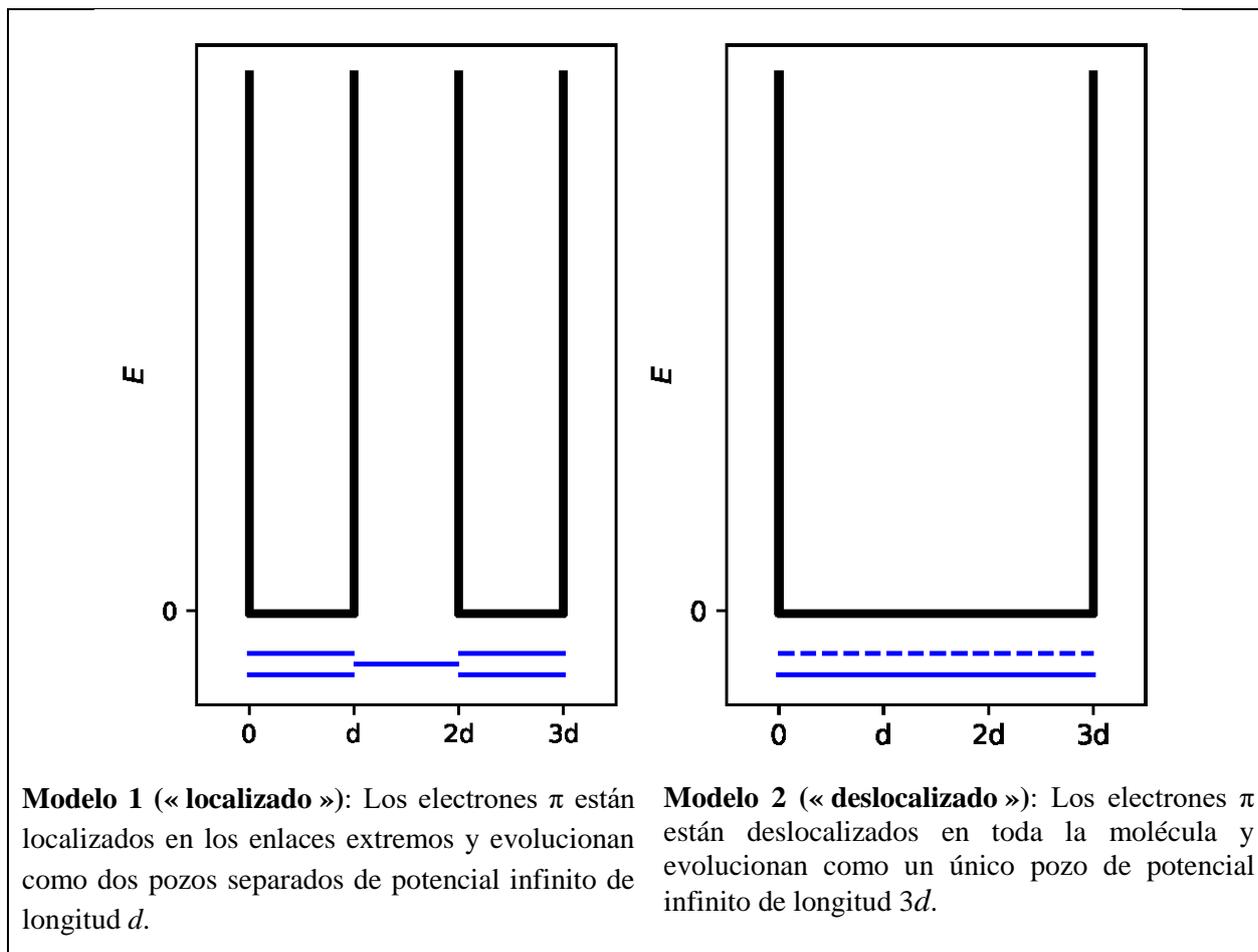
## Problema T1: El pozo de potencial infinito y el butadieno

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  $\pi$  se describen mejor deslocalizados a lo largo de los tres enlaces:



Este sistema puede ser modelado como una partícula confinada en caja unidimensional (o pozo de potencial infinito) donde los electrones son libres. La energía de un electrón en un pozo de potencial 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**.

- Primero se estudiarán dos modelos diferentes. **Dibuje**, 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 ellos y entre los dos distintos modelos.



2. En el diagrama anterior, **dibuje** los electrones  $\pi$  para el modelo 1 y **escriba la expresión** de la energía total del sistema  $\pi$  para el modelo 1 en función de  $h$ ,  $m_e$  y  $d$ .

$$E(1) =$$

3. En el diagrama anterior, **dibuje** los electrones  $\pi$  para el modelo 2 y **escriba la expresión** de la energía total del sistema  $\pi$  para el modelo 2 en función de  $h$ ,  $m_e$  y  $d$ .

$$E(2) =$$

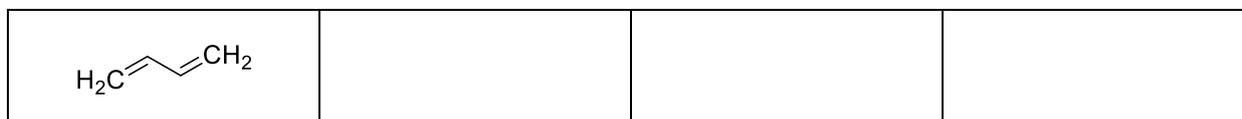
La energía de conjugación es la energía total del sistema  $\pi$  real, menos la suma de las energías de las moléculas de etileno que contienen el mismo número de electrones.

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

$$\Delta E_c =$$

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

5. **Dibuje** 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  $7L/8$ .

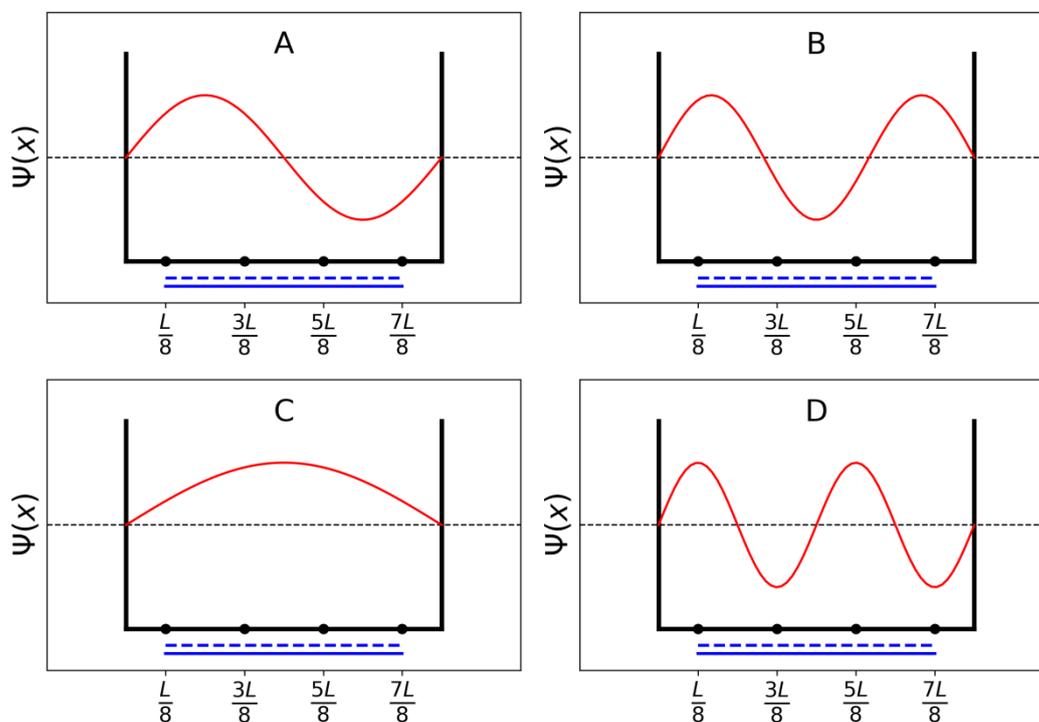
Para cada nivel  $n$ , la función de onda  $\pi$  es:

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

y la densidad de electrones  $\pi$  para un sistema con  $N$  electrones  $\pi$  es:

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

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



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

<	<	<
---	---	---

7. **Indique** las letras (A, B, C ó D) que corresponden a los orbitales llenos de electrones en el butadieno.

--

8. En el modelo 3, **determine**, en función de  $L$ , los valores de las funciones de onda  $\psi_n$  para los niveles ocupados en las posiciones  $0$ ,  $L/4$  y  $L/2$ , para  $n = 1$  y  $n = 2$ .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

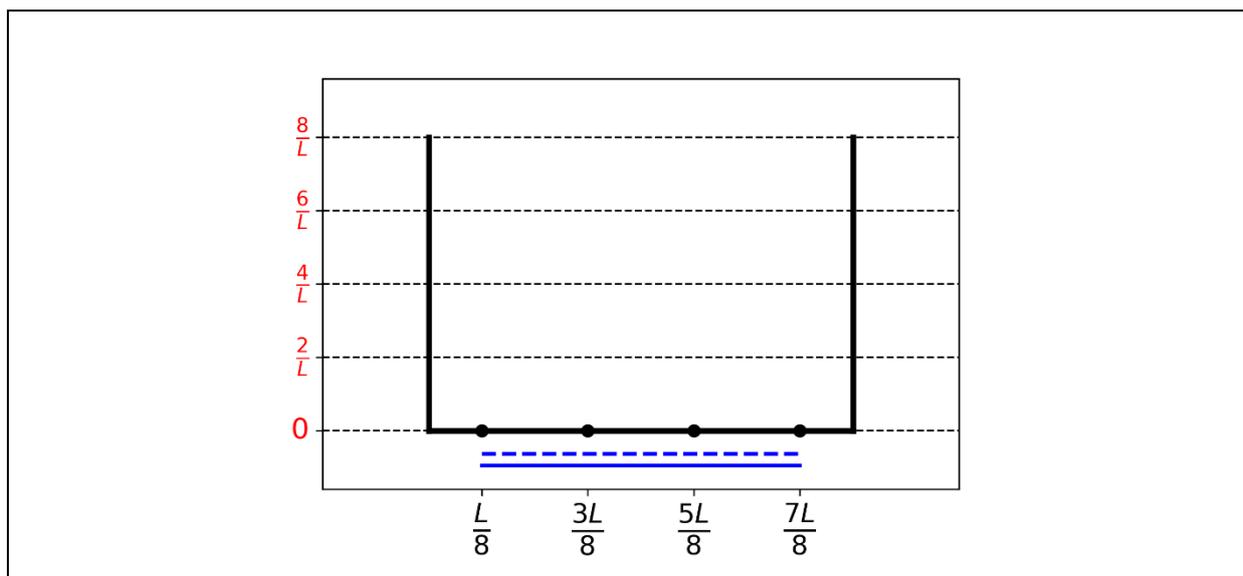
9. En el modelo 3, **determine**, en función de  $L$ , el valor de la densidad electrónica  $\pi$  en las posiciones  $0$ ,  $L/4$  y  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

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



11. **Ordena** 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 7%	Puntos	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Puntaje											

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

Datos:

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

El hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) puede ser utilizado como alternativa a los combustibles que emiten CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, disminuir el costo y el impacto ambiental de su producción es un gran reto. En ese contexto, el obtenerlo a partir de la descomposición del agua es una opción prometedora.

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

2. Usando únicamente 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.

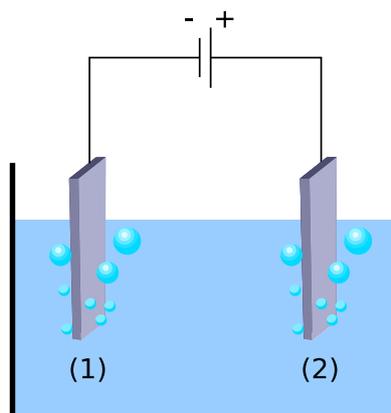


Fig. 1 – Celda electroquímica para descomponer agua.

3. **Escriba** las semireacciones balanceadas que ocurren en cada electrodo.

En el electrodo (1):

En el electrodo (2):

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

Cálculos:

$\Delta E_{\text{aplicado}} = \Delta E_{\text{teo}}$

$\Delta E_{\text{aplicado}} > \Delta E_{\text{teo}}$

$\Delta E_{\text{aplicado}} < \Delta E_{\text{teo}}$

$\Delta E_{\text{teo}} = \underline{\hspace{2cm}}$  V (con tres cifras decimales)

*Si no puede calcularlo, para el resto del problema use un valor de  $\Delta E_{\text{teo}}$ , de 1.200 V*

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

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

La diferencia entre el potencial teórico  $\Delta E_{\text{teo}}$  y el  $\Delta E_{\min}$  es responsable por las pérdidas de eficiencia en el sistema.

5. **Escriba** la expresión para la eficiencia energética  $\eta_{\text{elec}}$  (esto es, la fracción de energía que realmente se usa para descomponer el agua) del sistema en función de los potenciales ya mencionados  $\Delta E_{\text{teo}}$  y  $\Delta E_{\min}$ . Suponiendo un valor idéntico para la corriente I, **calcule** la eficiencia energética cuando se utiliza un cátodo de Pt y un ánodo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con el mismo criterio, **indique** cuál sería el ánodo más eficiente.

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

$\eta_{\text{elec}}$  con cátodo Pt y ánodo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = \_\_\_\_\_ %

Ánodo más eficiente: \_\_\_\_\_

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

Una alternativa para la electrólisis del agua es la descomposición directa por fotocatalisis. Esta alternativa usa un semiconductor que puede ser activado por absorción de luz.

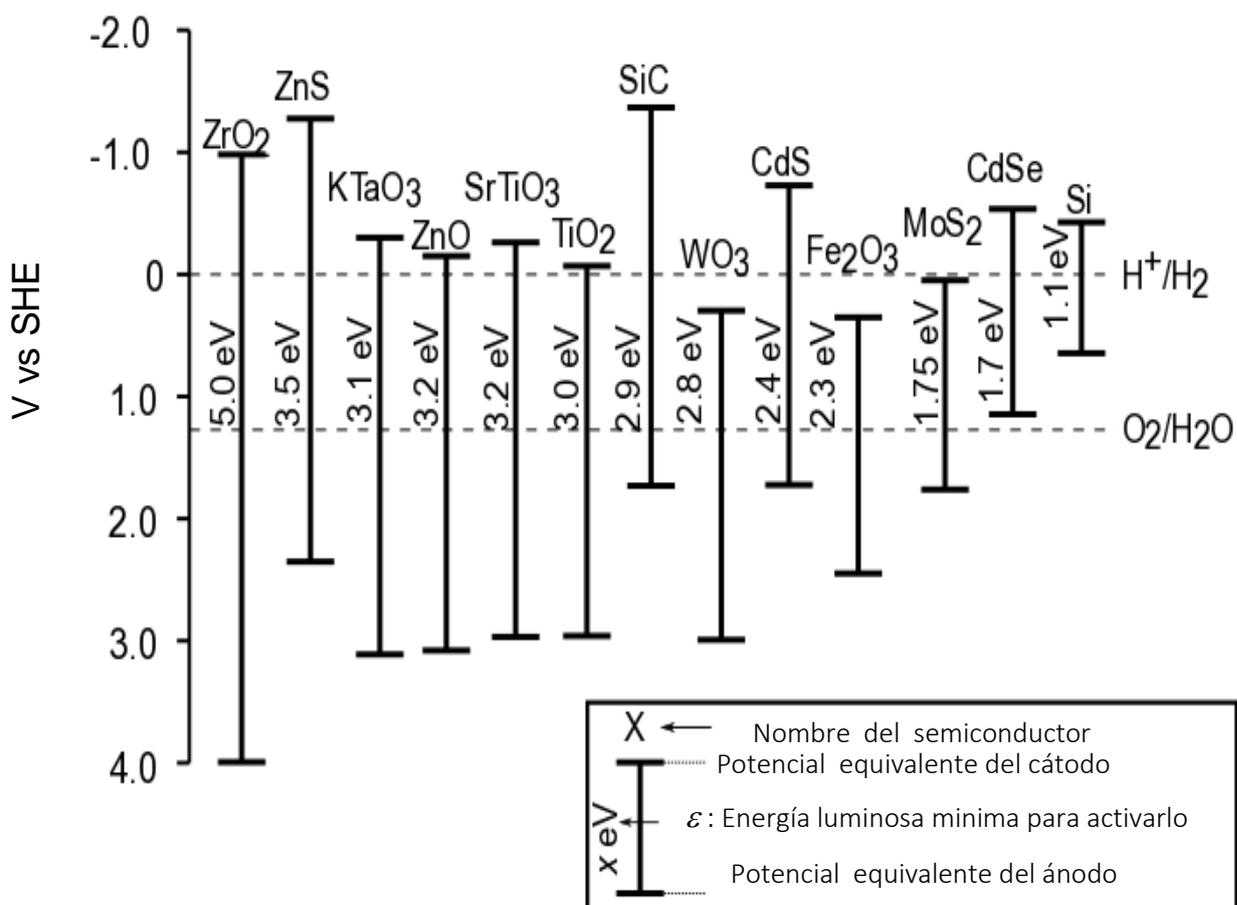


Fig. 2 – Potenciales equivalentes de los electrodos y energía necesaria para la activación de diferentes semiconductores.

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)

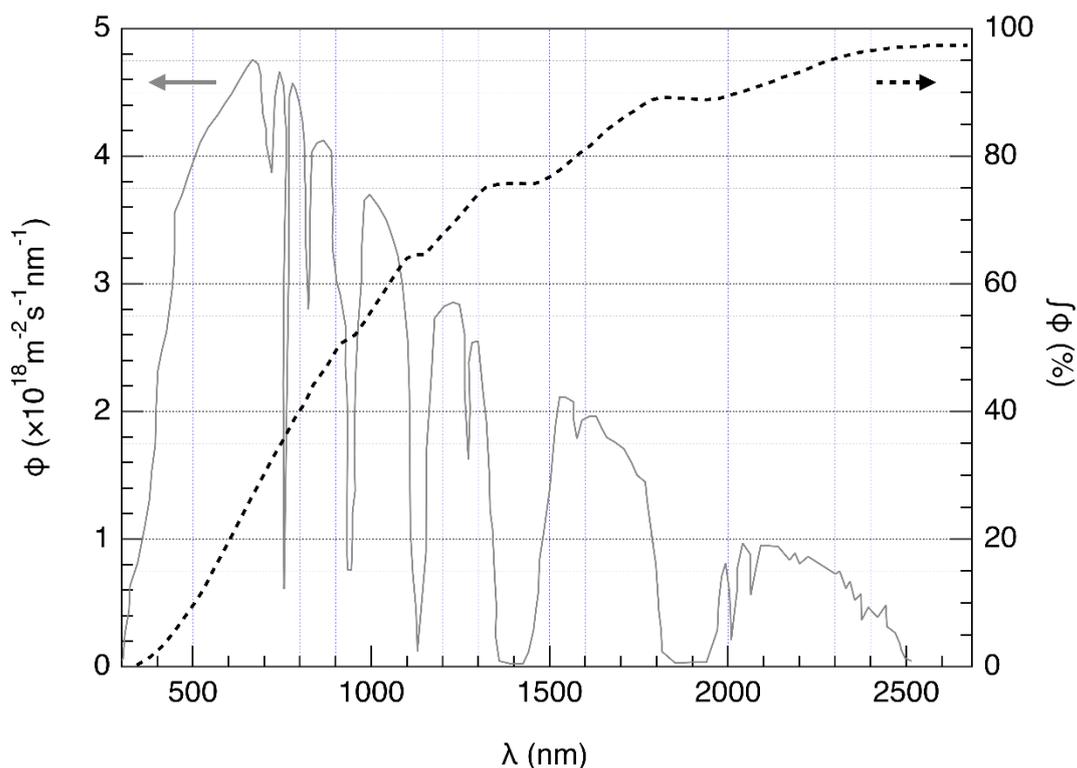


Fig. 3 – En el eje izquierdo se muestra la distribución espectral del flujo de fotones  $\phi$  para la luz solar. El flujo de fotones  $\phi$  es el número de fotones por unidad de área y por unidad de tiempo que impactan la superficie del semiconductor. La escala de la derecha y la línea punteada corresponden al flujo de fotones acumulado (esto es, la fracción del flujo de fotones con la menor longitud de onda).

6. **Determine** la fracción de flujo de fotones solares que pueden activar los siguientes semiconductores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . **Establezca** claramente las ecuaciones y las unidades utilizadas para este cálculo.

Cálculos:

	Fracción aproximada
TiO <sub>2</sub>	%
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 a los datos de la figura 2, **seleccione** los semiconductores que, una vez activados, puedan actuar como ánodo y como cátodo al mismo tiempo para lograr la descomposición del agua.

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

8. **Indique** cuál es el semiconductor que, actuando como cátodo y como ánodo, esperaría sea el más eficiente para la descomposición del agua usando energía solar.

Recientemente, se ha estudiado la producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> cuando un semiconductor se activa con energía solar a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a presión atmosférica  $p_{\text{atm}}$ . 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 H<sub>2</sub>(g) después de una hora de reacción.

9. **Calcule** la eficiencia energética para esta conversión ( $\eta_{\text{direct}}$ ).

Cálculos:

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

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

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

10. **Compare** la eficiencia energética de los dos métodos,  $\eta_{\text{direct}}$  y  $\eta_{\text{indirect}}$ , usando como electrodos de electrólisis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y Pt .

Cálculos:

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

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

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

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

## Problema T3: 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:

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

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

### 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 lechoso, 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:** “Podemos hacer que el cloruro de plata aparezca nuevamente al agregar un ácido, el cual reacciona con amoníaco.”

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

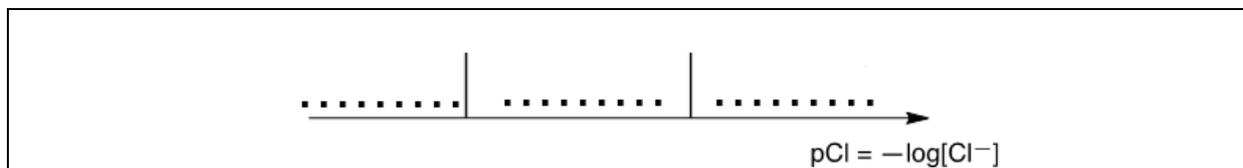
1. **Cita A:** Escriba la ecuación química balanceada para la síntesis de  $\text{AgCl(s)}$ .

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

Cálculo:

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

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



**Cita D:** Cuando se agrega amoníaco a cloruro de plata, se forma un complejo de estequiometría definida.

4. **Escriba** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del complejo  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  a partir de cloruro de plata y **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 que desaparece todo el sólido. En ese momento, la  $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ . **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 ligeramente 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**. Considere el valor de 1 como coeficiente estequiométrico del dióxígeno. **Calcule** la constante de equilibrio a 298 K.

Ecuación:

Cálculo:

$K =$



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

Cálculo:

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

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

Cálculo:

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

El  $\text{CrO}_4^{2-}$  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** ( $M_A(\text{NO}_3)_m$ ), utilizado para la producción de pólvora. Inicialmente importado de Asia, **A** se produjo más tarde a partir del nitrato **B** ( $M_B(\text{NO}_3)_n$ ) utilizando una reacción de intercambio con el compuesto **C**, obtenido a partir de algas.

- 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% en peso y 22.4% en peso, respectivamente. **Sustente** su respuesta con cálculos.

A: y B:

Para obtener **A**, 262.2 g del compuesto sólido **C** se agregaron a la solución 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 separaron 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,  $\text{NO}_2^-$ ) se mantuvo constante. El único producto gaseoso fue dióxígeno: 60.48 L a 0 °C y 1 atm (el dióxígeno se puede considerar como un gas ideal).

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

% en peso de **A**:

y de **B**:

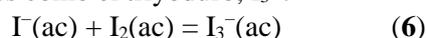


En 1811, cuando trabajaba con cenizas de algas, Courtois observó que los recipientes de cobre se desgastaban más rápido de lo habitual. Mientras estudiaba este fenómeno, su gato entró al laboratorio y derramó la disolución de ácido sulfúrico concentrado sobre las cenizas de algas secas. Vapores de color violeta comenzaron a salir del recipiente (**1**, el ácido sulfúrico es el agente oxidante); el yodo ( $I_2$ ) acababa de ser descubierto! Era el yodo el que provocaba la corrosión del cobre (**2**). Sin embargo, debido a las aplicaciones medicinales del yodo, Courtois implementó un nuevo proceso de fabricación para producirlo por reacción entre las algas y el cloro (**3**). Hoy en día, el yodo se prepara a partir del conjunto de reactivos ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) o del ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

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

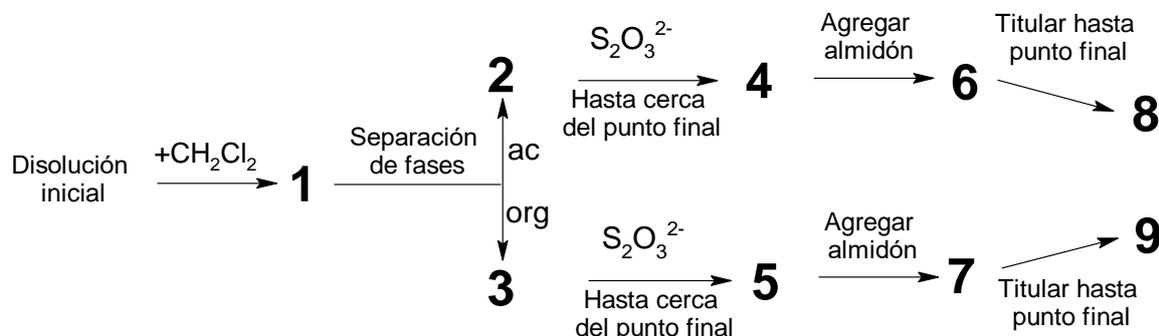
<b>1</b>
<b>2</b>
<b>3</b>
<b>4</b>
<b>5</b>

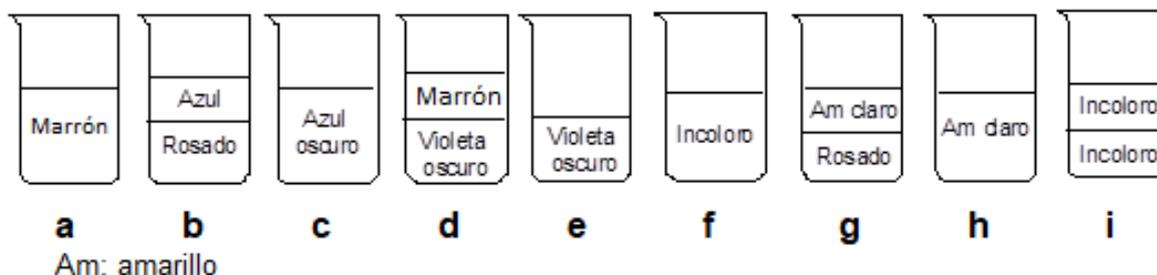
La solubilidad del yodo es muy baja en agua, pero aumenta significativamente cuando se agregan iones yoduro. Juntos, ellos forman iones como el triyoduro,  $I_3^-$ :



El equilibrio (**6**) se puede estudiar mediante la extracción de  $I_2$  con diclorometano. De hecho,  $I^-$  y  $I_3^-$  no se disuelven en solventes 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 solución) en presencia de almidón. El proceso se representa esquemáticamente a continuación:





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

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

6. **Escriba** las 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 solución inicial.

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

8. **Calcule** la constante de equilibrio  $K^\circ$  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 8%	Puntos	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Puntaje													

## Problema T5: Azobenceno – complejos de $\beta$ -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 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 ( $d_{trans}$  y  $d_{cis}$ ).

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

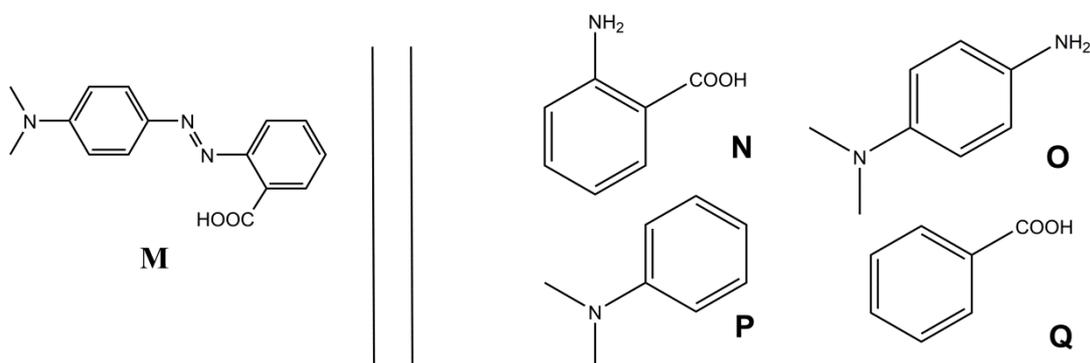


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

2. **M** puede ser sintetizado en dos pasos a partir de reactivos simples (Fig. 1). **Escoja** entre los reactivos sugeridos (**N** a **Q**) aquellos que puedan producir **M** con una regioselectividad muy alta. El nitrito de sodio ( $\text{NaNO}_2$ ) 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  $\beta$ -ciclodextrina (**C**, Fig. 2) es un heptámero cíclico de glucosa, que puede formar complejos de inclusión con azocompuestos. En las preguntas 3 a 6, se determinará por espectroscopia la constante de asociación  $K_t$ , correspondiente a la formación del complejo de inclusión  $\text{CM}_{\text{trans}}$  como se muestra en la Fig. 2.

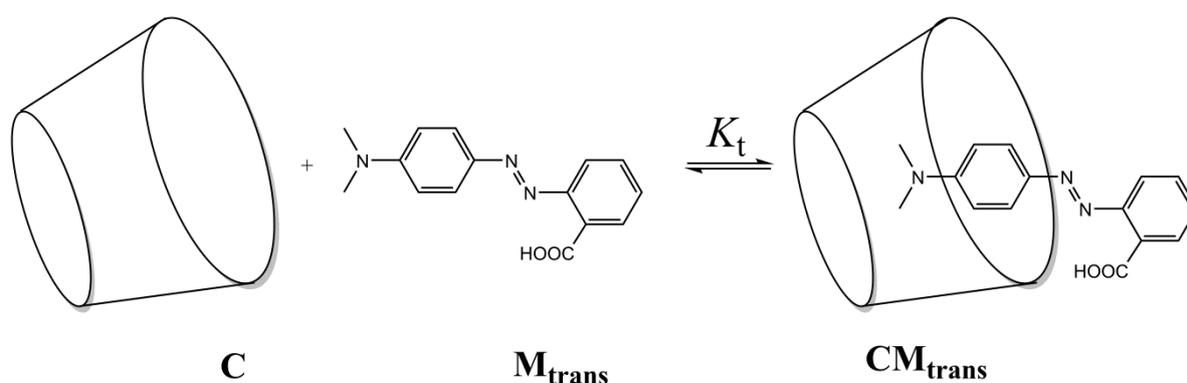


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión  $\text{CM}_{\text{trans}}$ .

Se preparan varias soluciones mezclando **C** y  $\text{M}_{\text{trans}}$  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 idéntica para todas las soluciones,  $[\text{C}]_0$  varía. Se monitorea, a una longitud de onda fija, la diferencia en la absorbancia  $\Delta A$  entre la absorbancia de cada solución y la solución de  $\text{M}_{\text{trans}}$ . Los coeficientes de absorción molar de  $\text{CM}_{\text{trans}}$  y  $\text{M}_{\text{trans}}$ , se denotan como  $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$  y  $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ , respectivamente.  $L$  es la longitud del recorrido del haz a través de la muestra. La absorbancia de **C** ( $\epsilon_{\text{C}}$ ) es despreciable.

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

Demostración:

$$\alpha =$$

4. **Demuestre** que, cuando **C** está presente en un gran exceso con respecto a  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  (i.e.  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ ), la concentración de **C** puede considerarse constante,  $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$ .

Demostración:

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

Demostración:

$$\beta =$$

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

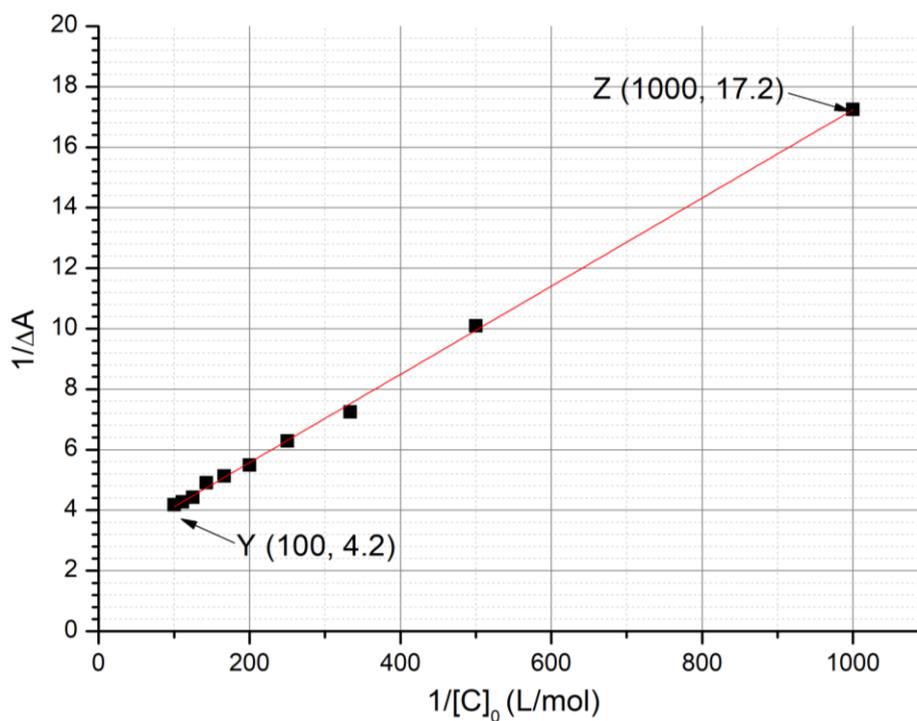


Fig. 3 – Variación de  $1/\Delta A$  en función de  $1/[C]_0$ .

Cálculos:

$$K_t =$$

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

En las preguntas 7 a 9, se determinará la constante de asociación  $K_c$ , correspondiente a la formación del complejo de inclusión con  $M_{cis}$ ,  $CM_{cis}$ , mediante estudios cinéticos. Una muestra que conteniendo únicamente  $M_{trans}$  es irradiada, lo que produce una cantidad conocida de  $M_{cis}$ ,  $[M_{cis}]_0$ .  $M_{cis}$  (libre o dentro del complejo de inclusión), luego se isomeriza térmicamente a  $M_{trans}$ . En ausencia de  $C$ , 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.

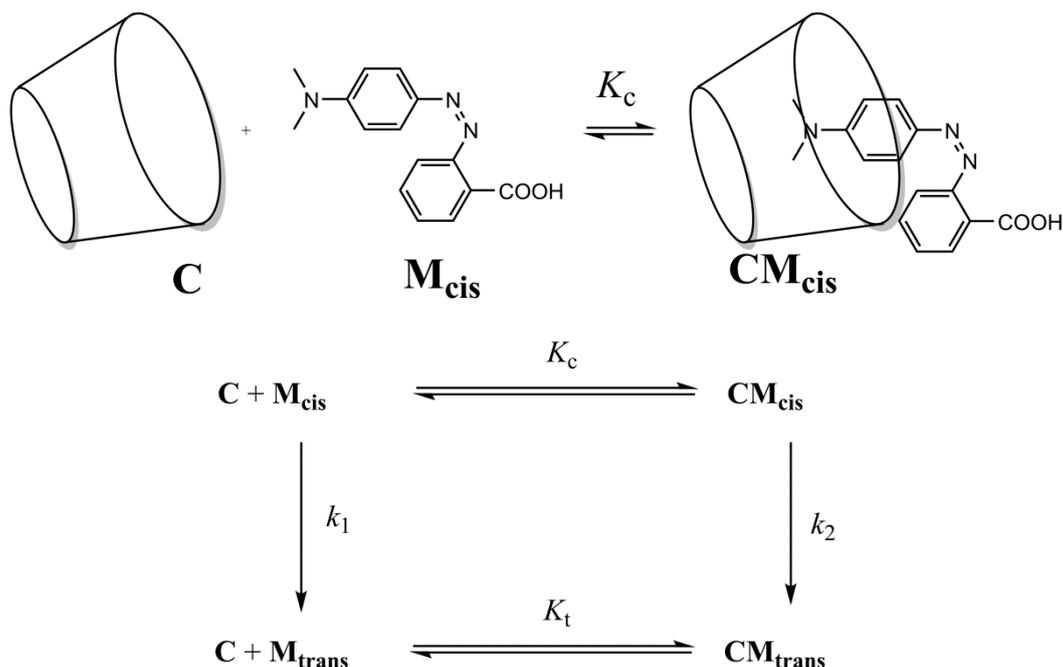


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de  $M_{cis}$  en presencia de  $C$ .

La velocidad de desaparición  $r$  para la cantidad total de  $M_{cis}$  (libre y acomplejado) se define como

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

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

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

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

Demostración:

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

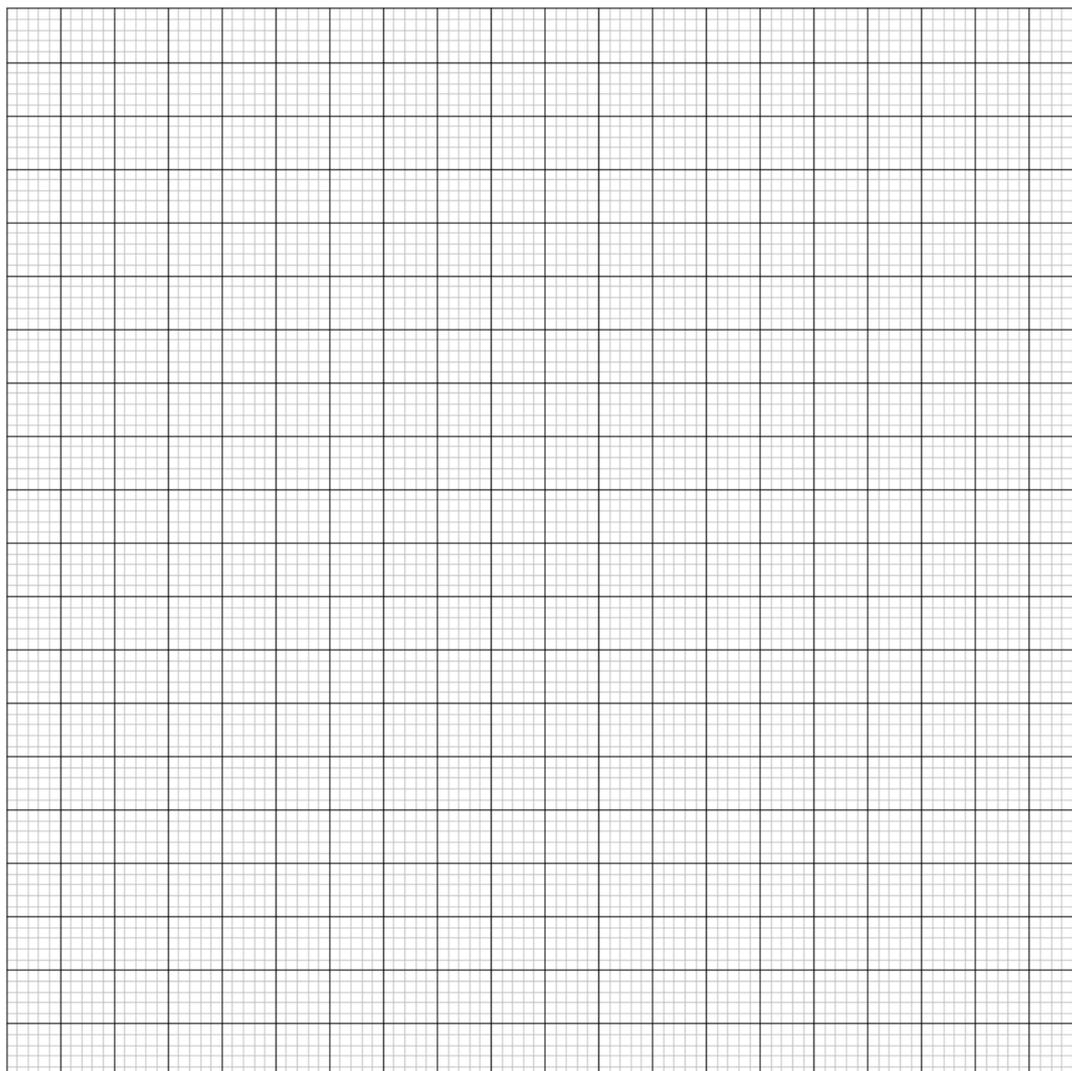
8. **Escoja** en cuál(es) condición(es) la vida media  $t_{1/2}$  correspondiente a la  $k_{obs}$  puede ser expresada como  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$  considerando que  $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ . **Justifique matemáticamente** su respuesta.

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

Demostración:

9. Suponiendo que se cumple(n) la(s) condición(es) de la pregunta 8, **determine**  $K_c$  mediante una regresión lineal utilizando los datos presentados en la siguiente tabla. Puede usar una calculadora o trazar una gráfica.

$[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Ecuación de regresión lineal:

$$K_c =$$

### Formación de nanomáquinas

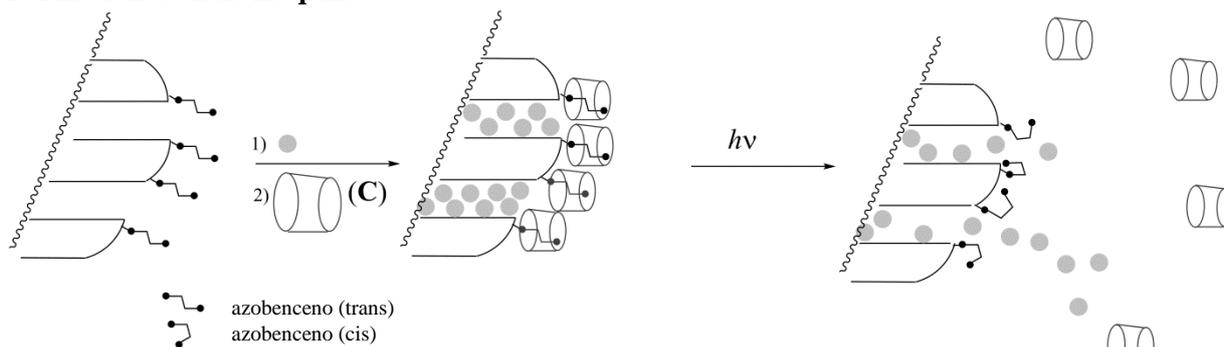


Fig. 5 – Ruptura de un complejo de inclusión azobenceno–ciclodextrina producida por una isomerización inducida por la luz, que permite el suministro de un colorante (círculos grises).

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. **Elija** la condición más apropiada (solo una opción) para que los poros estén inicialmente bloqueados en presencia de C, y el colorante pueda ser liberado por acción de radiación.

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

Este sólido de azobenceno-sílice cargado con el colorante es colocado en una esquina de una cubeta (Fig. 6), de modo que éste no pueda moverse en la solución. El sólido se irradia con una longitud de onda  $\lambda_1$  para activar la liberación del colorante de los poros (Fig. 5). Para monitorear esta liberación mediante espectroscopía de absorción, se mide la absorbancia de la solución a la longitud de onda  $\lambda_2$ .

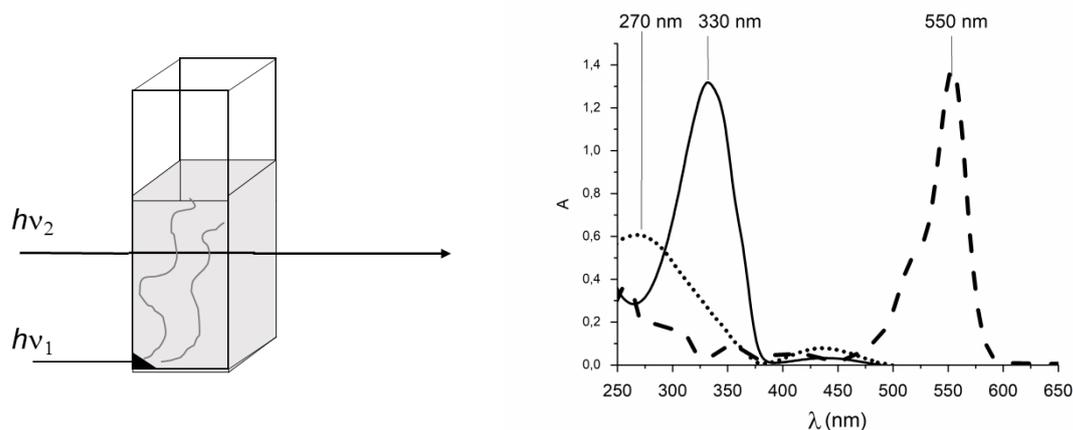


Fig. 6 – Izquierda: montaje experimental usado para monitorear la liberación del colorante; derecha: espectro de absorción del trans-azobenceno (línea continua), de cis-azobenceno (línea punteada) y de la rodamina B (línea discontinua).

11. **Determine**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Determine**  $\lambda_2$ .

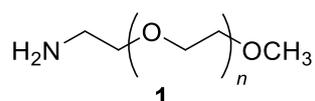
$\lambda_2 =$             nm

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

## 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 estudiará la síntesis y caracterización de este tipo de macromolécula.

### Estudio del primer bloque

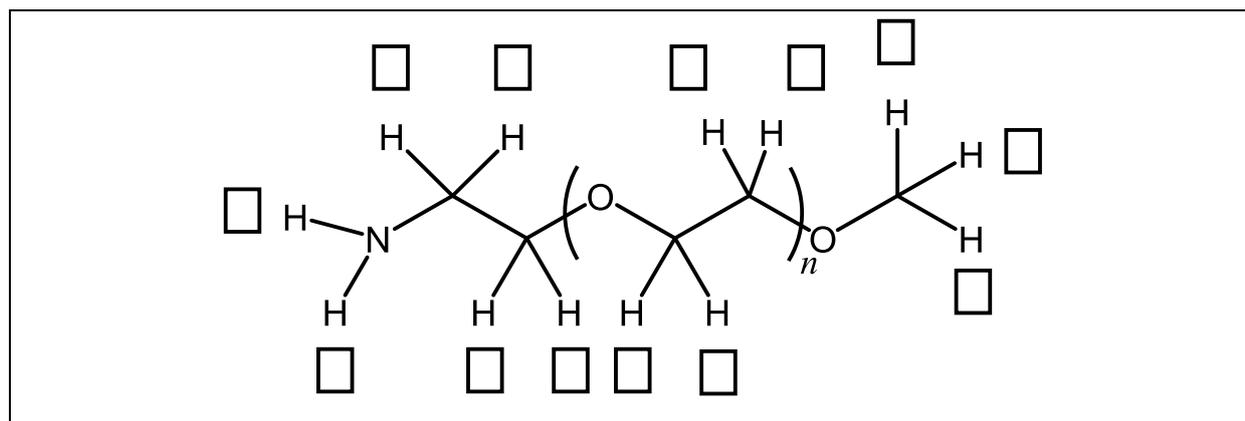


En esta primera parte, se estudiará el homopolímero **1**, ( $\alpha$ -metoxi- $\omega$ -aminopoli(etilenglicol) soluble en agua. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **1** ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 500 MHz) presenta las siguientes señales:

señal	$\delta$ (ppm)	Área bajo la señal
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

Tabla 1, \*en presencia de  $\text{D}_2\text{O}$ , la señal a 2,7 ppm desaparece.

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



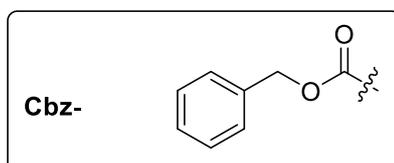
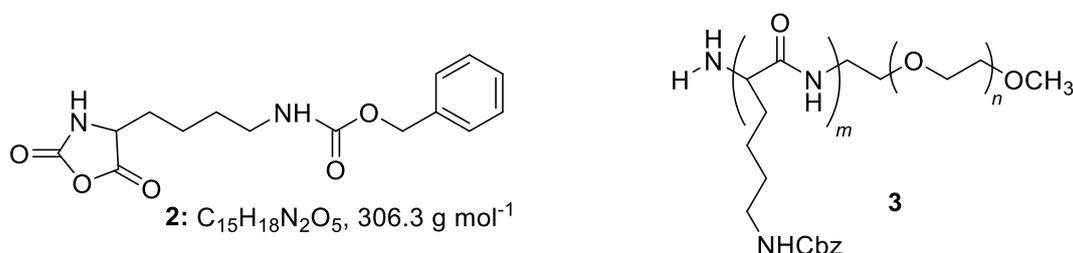
2. **Expres**e el grado de polimerización promedio  $n$  en función del área  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  del pico de RMN de la unidad repetida, y el área  $A_{\text{OCH}_3}$  del pico RMN del grupo terminal metilo. **Calcule**  $n$ .

$$n =$$

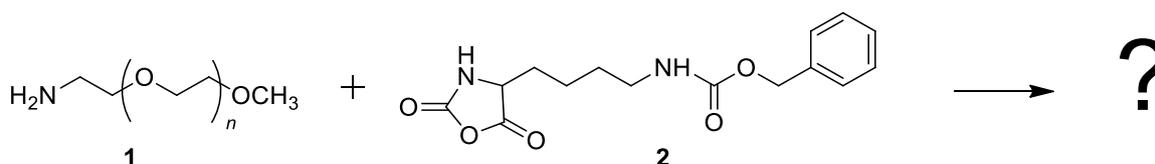
*Si no pudo calcular  $n$ , use el valor  $n = 100$  para el resto del problema*

### Estudio del copolímero en dibloque

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

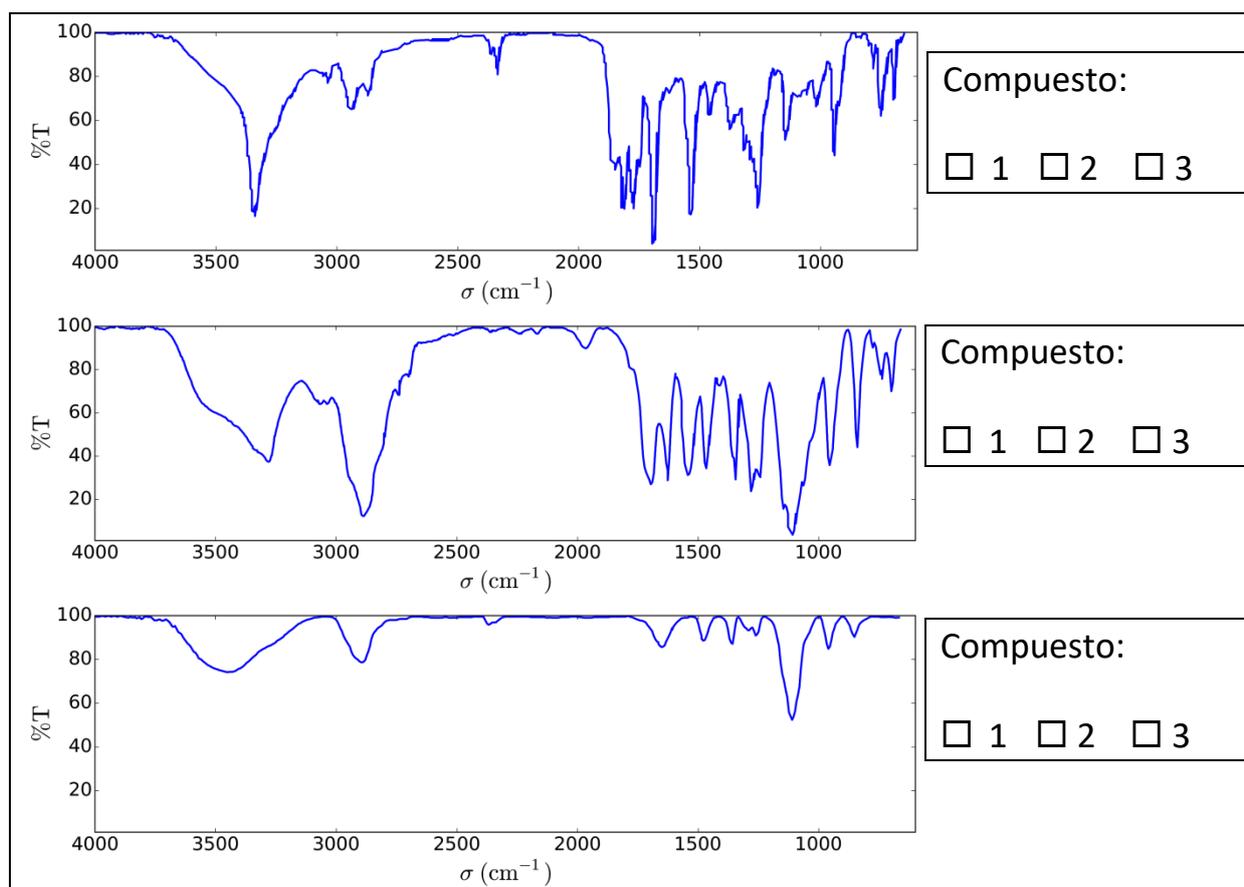


3. **Dibuje** el intermediario de reacción que se forma en el primer paso de la adición de **1** a **2**. El segundo paso del mecanismo resulta en la formación de una molécula de gas **G**. **Dibuje** su estructura.



**G:**

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



5. El espectro de <sup>1</sup>H RMN del copolímero **3** (en DMSO-*d*<sub>6</sub>, a 60 °C, 500 MHz) se muestra en la Fig. 1. Usando alguna o todas las señales del RMN (áreas de los picos reportadas en la Tabla 2), **calcule** la masa molecular promedio en número  $M_n$  considerando el valor de  $n$  calculado en la pregunta 2. En sus cálculos, **encierre** en un círculo el(los) grupo(s) de átomos que usó y **asigne** su(s) símbolo(s) correspondiente(s) ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...).

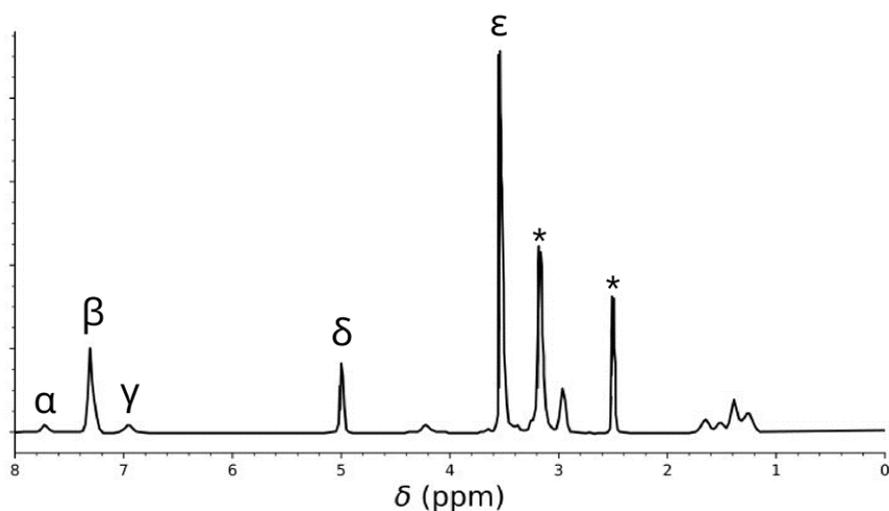
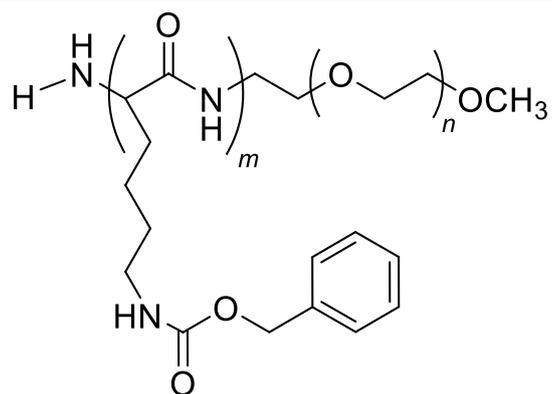


Tabla 2

Pico	Área
$\alpha$	22,4
$\beta$	119
$\gamma$	23,8
$\delta$	47,6
$\epsilon$	622

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



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

La reacción de **1** con **2** forma 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.

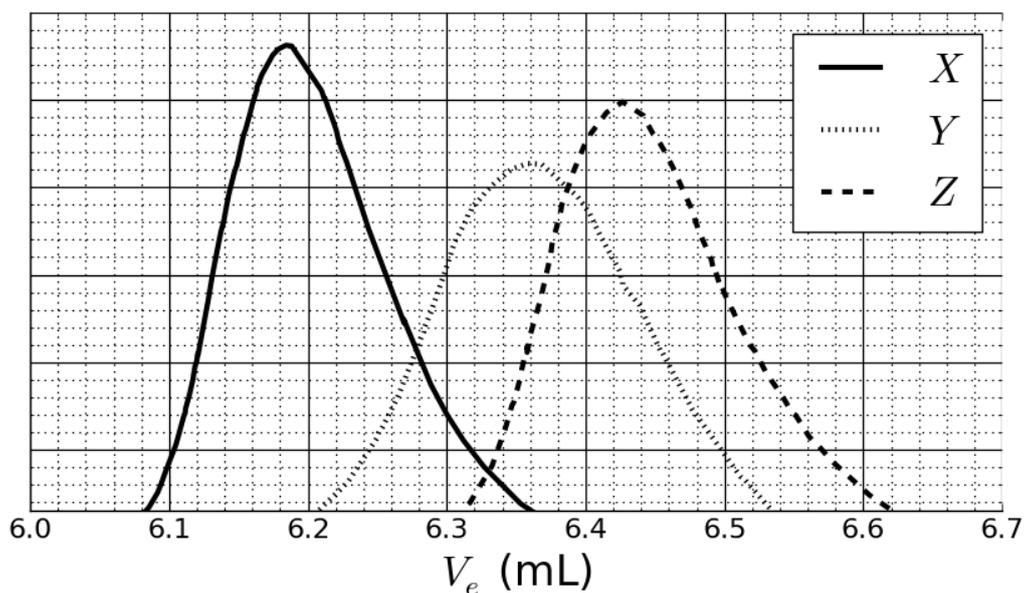


Fig. 2 – Cromatogramas de SEC de **3a**, **3b** y **3c** en función del volumen de elución,  $V_e$ .

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

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

Para calibrar el cromatograma, se trabajó con una mezcla de estándares de polímeros con masas molares conocidas (3, 30, 130, 700, y 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (Fig. 3). El logaritmo de la masa molar del polímero es una función lineal del volumen de elución  $V_e$ .

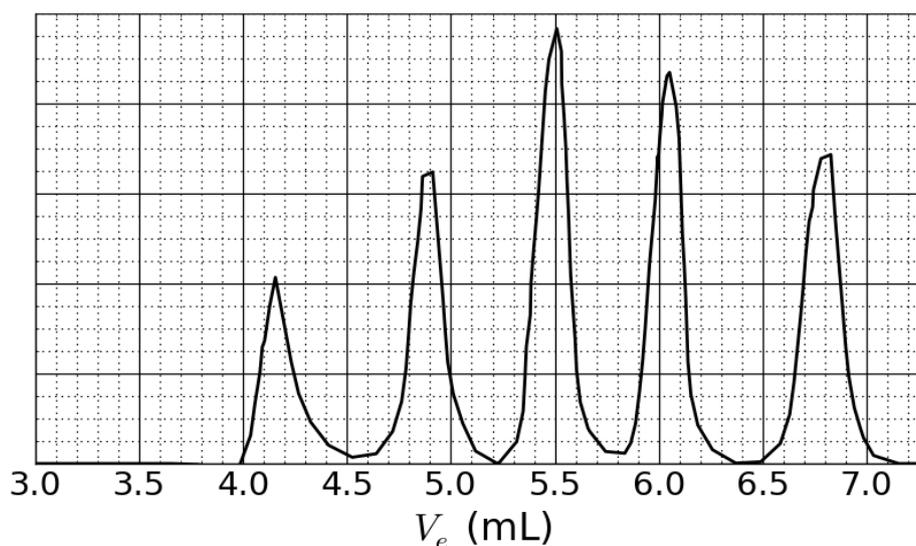
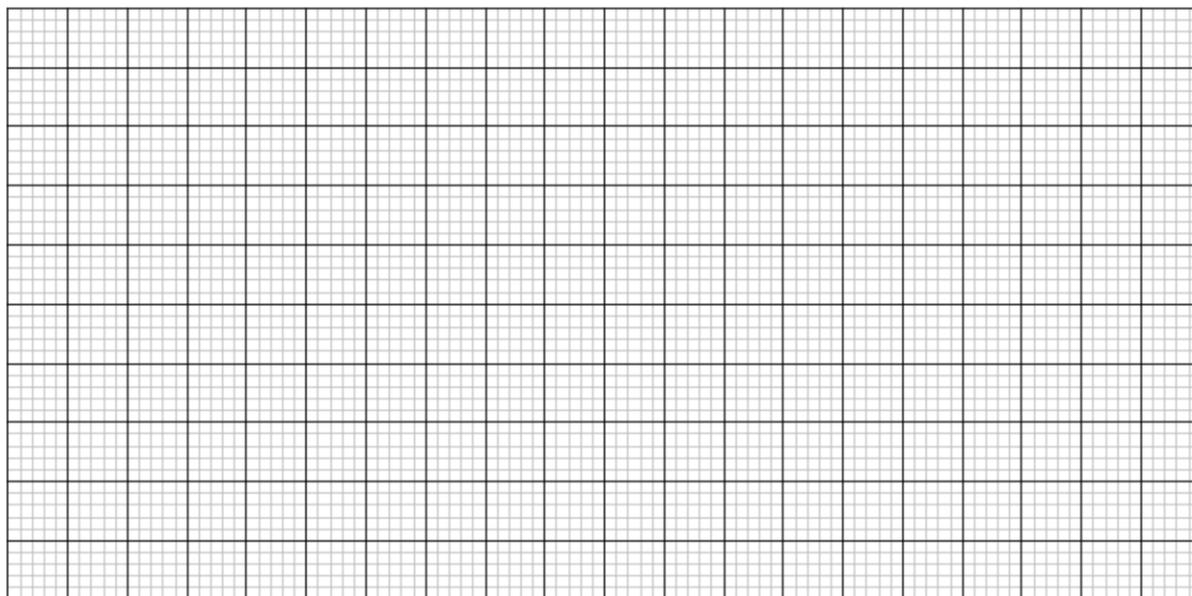


Fig. 3 – Cromatograma SEC de la mezcla de estándares de polímeros.

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

 $V_e =$ 

mL

 $m =$



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 fármacos. **Asigne** a cada bloque del copolímero una propiedad (hidrofílico o hidrofóbico). **Dibuje** un esquema de la micela con únicamente 4 cadenas de polímero.

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

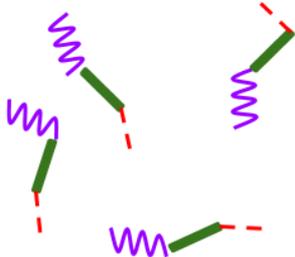
  

**A** 

**B** 

**C** 



$\rightleftharpoons$

## Problema T7: Movimiento de anillo en el [2]catenano

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

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).

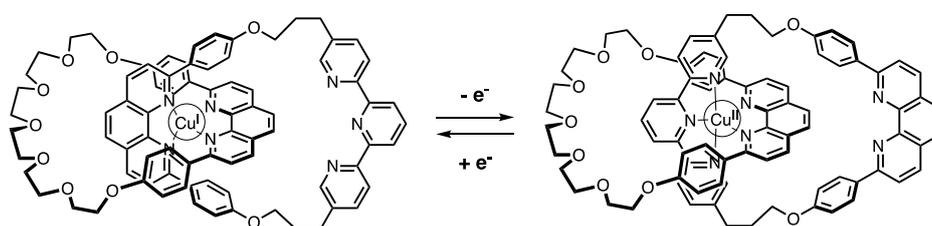
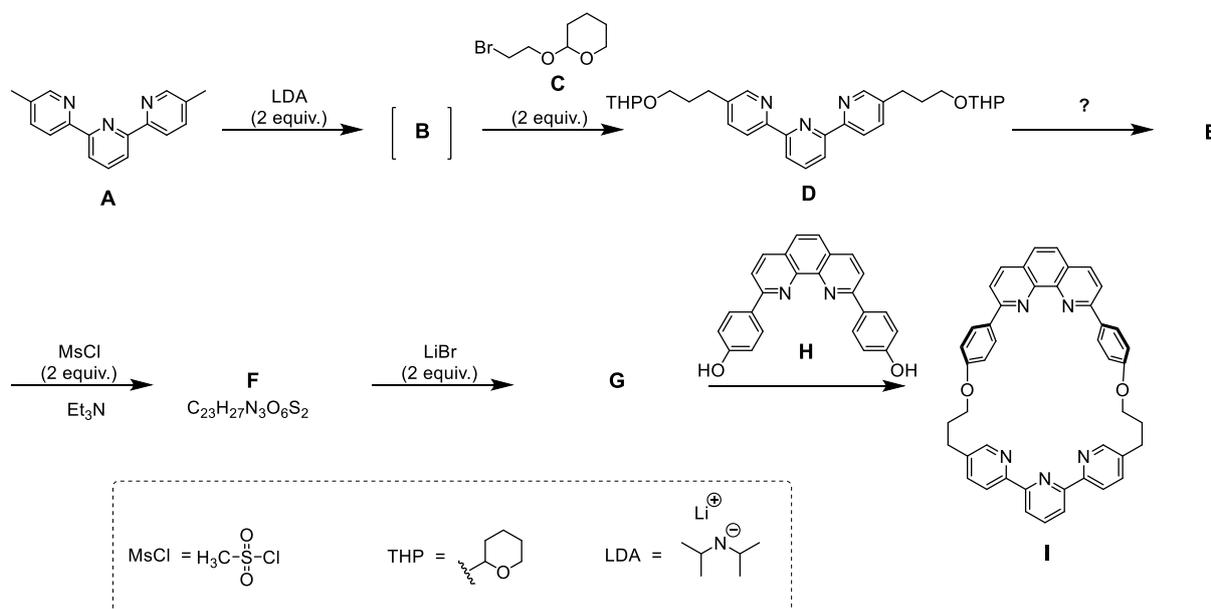


Fig. 1 – Estabilidad múltiple de uno de los anillos en el [2]catenano.

La síntesis del macrociclo se muestra en el siguiente esquema:



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

**B**

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

**E**

**F**

**G**

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

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

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

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

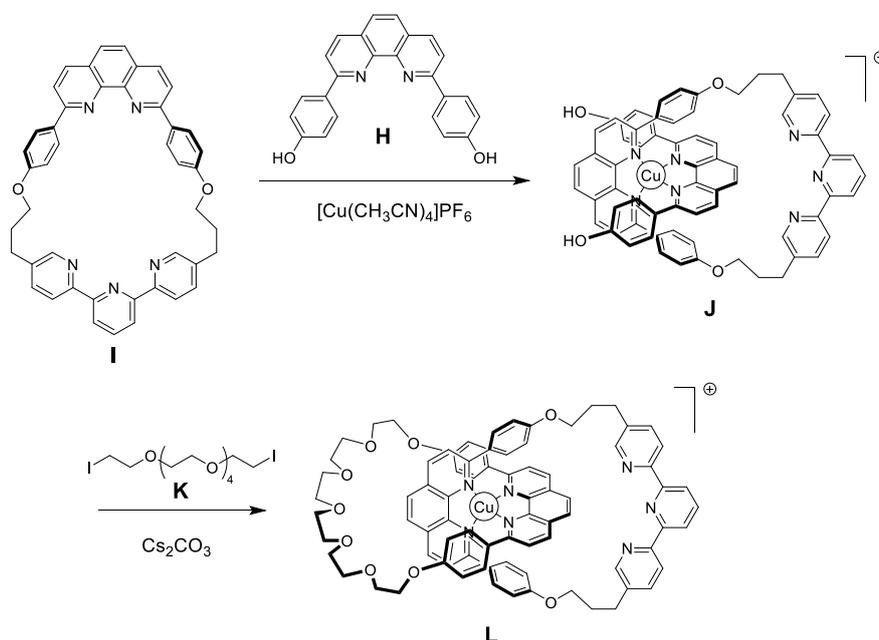
5. **G** se obtiene por reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es una:

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

6. **Dibuje** 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 como un grupo R.

Estado de transición:

La síntesis de [2]catenano **L** emplea el efecto plantilla (template) del cobre:



7. **Escriba** la configuración electrónica del  $\text{Cu}(0)$  en su estado fundamental. **Indique** el estado de oxidación del  $\text{Cu}$  en el complejo **J** y **escriba** la configuración electrónica del ion  $\text{Cu}$  en el complejo **J**.

Configuración electrónica del  $\text{Cu}(0)$ :

Estado de oxidación del  $\text{Cu}$  en **J**:

Configuración electrónica del  $\text{Cu}$  en **J**:

8. **Indique** la geometría del ion cobre en **L**. **Dibuje** 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. **Complete** el diagrama de orbitales. **Indique** el valor de spin ( $S$ ) máximo para este complejo.

La geometría del Cu en **L** es:

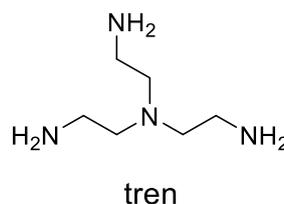
- Octaédrica  
 Tetraédrica  
 Cuadrado plano  
 Bipirámide trigonal

Desdoblamiento y llenado de los orbitales d:

$S =$

9. De los siguientes compuestos, **escoja** aquel(llos) que puedan retirar el ion cobre de **L** para obtener el [2]catenano libre:

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



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

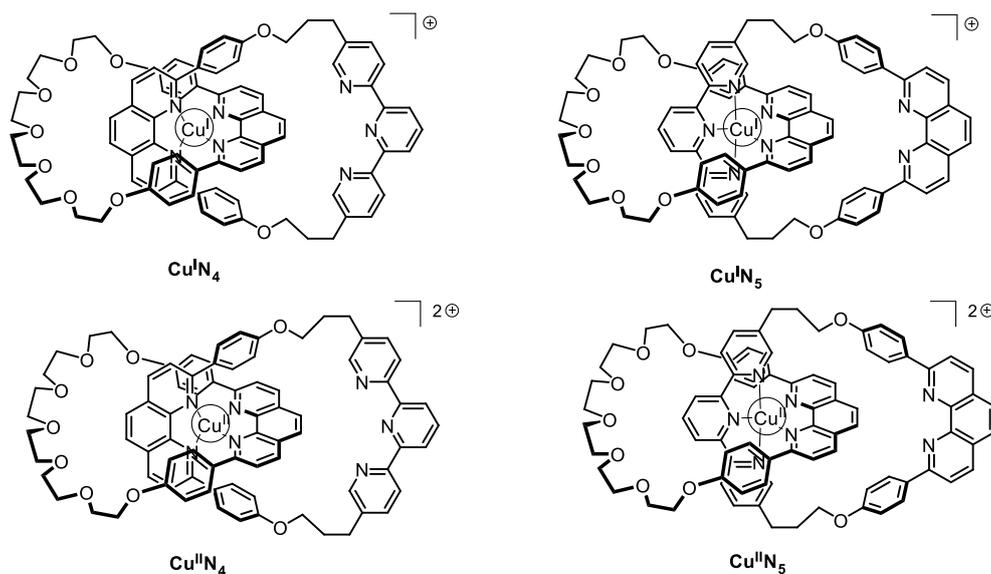


Fig. 2 – Estados del [2]catenano **L**

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

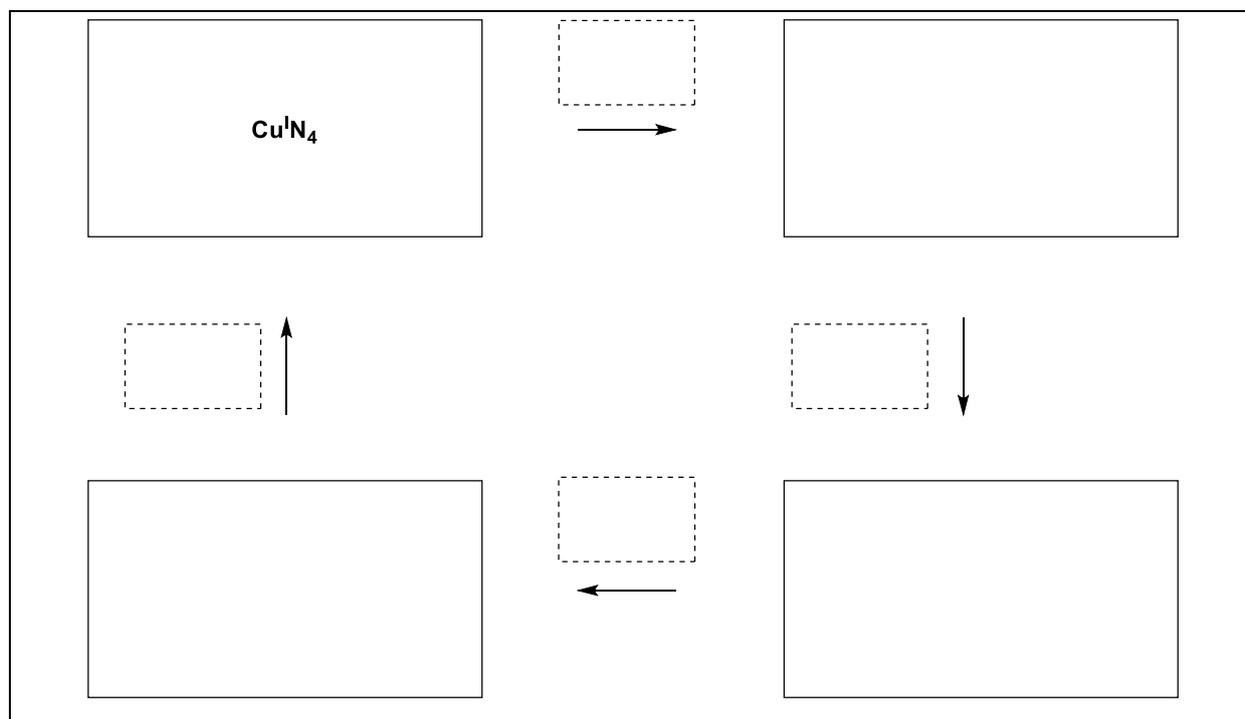
10. **Complete** los espacios en blanco con números o un check (✓)

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

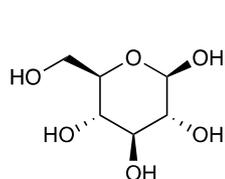
11. **Complete** los recuadros de líneas sólidas con los complejos involucrados, usando la designación de la Fig. 2, y los recuadros de líneas punteadas con la secuencia requerida para alcanzar el control electroquímico del sistema, utilizando la notación siguiente:  (rotación);  $+e^-$ ;  $-e^-$ .



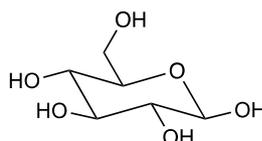
Problema	Pregunta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Puntos	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Puntaje																

## 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  $\beta$ -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

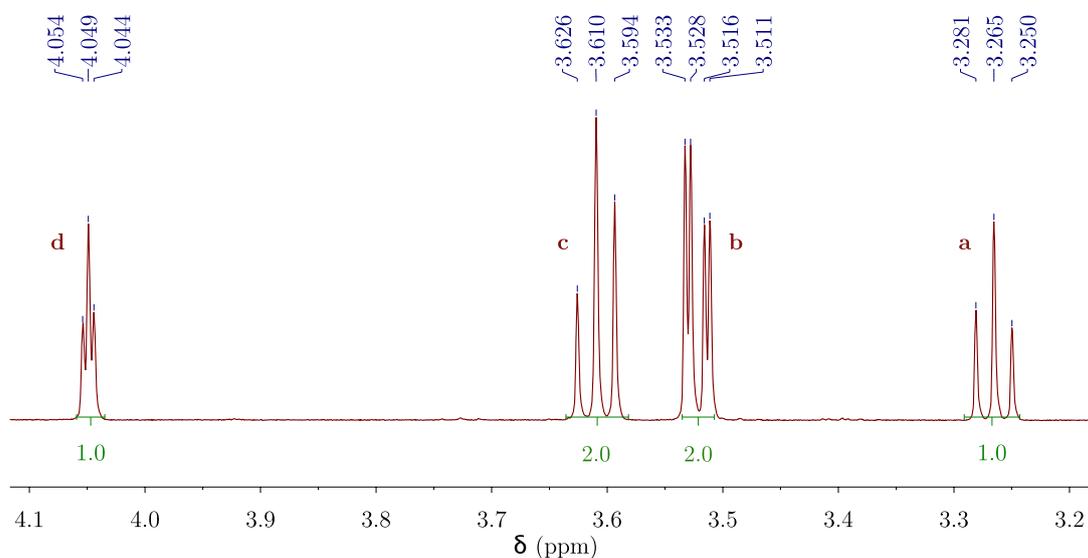
1. **Dibuje** la formula estructural de los inositoles sin considerar la estereoquímica.

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 conforméromos silla es predominante y su estructura puede ser deducida de su espectro  $^1\text{H}$  RMN. El espectro mostrado líneas abajo fue obtenido a 600 MHz en  $\text{D}_2\text{O}$ . Ninguna otra señal del compuesto fue

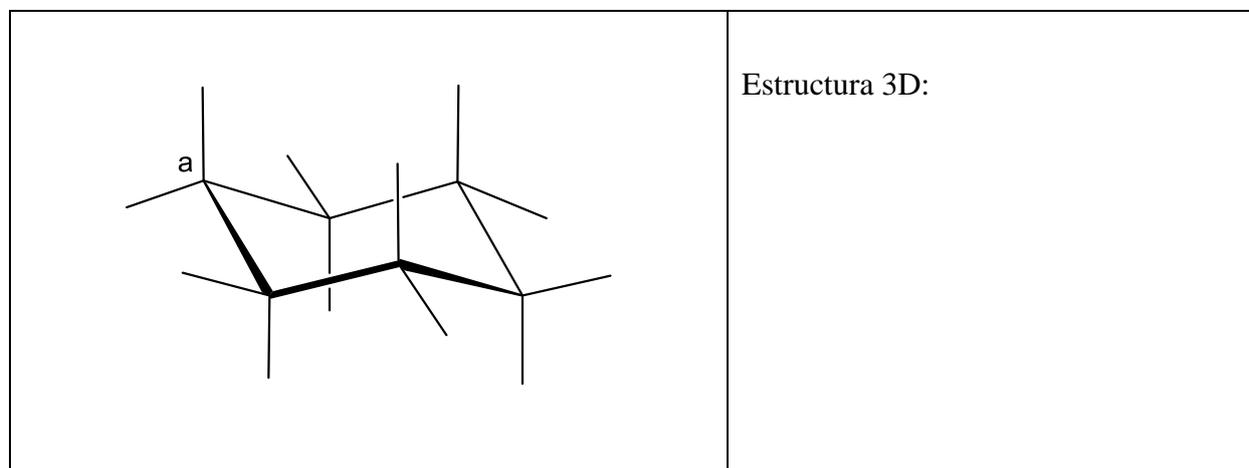
observada en el espectro. La integración de cada señal está indicada en el espectro, debajo de la señal respectiva.



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  $^1\text{H}$  RMN.

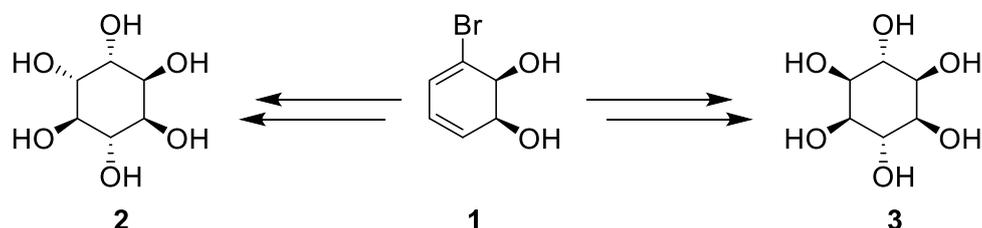
4. A partir del número de señales y de la integración de las mismas, **indique** el número de planos de simetría presentes en la molécula.

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  $^1\text{H}$  RMN mostrado arriba. El protón **a** debe corresponder al carbono **a** en el diagrama. **Dibuje**, además, su estructura 3D.



## Síntesis de inositoles

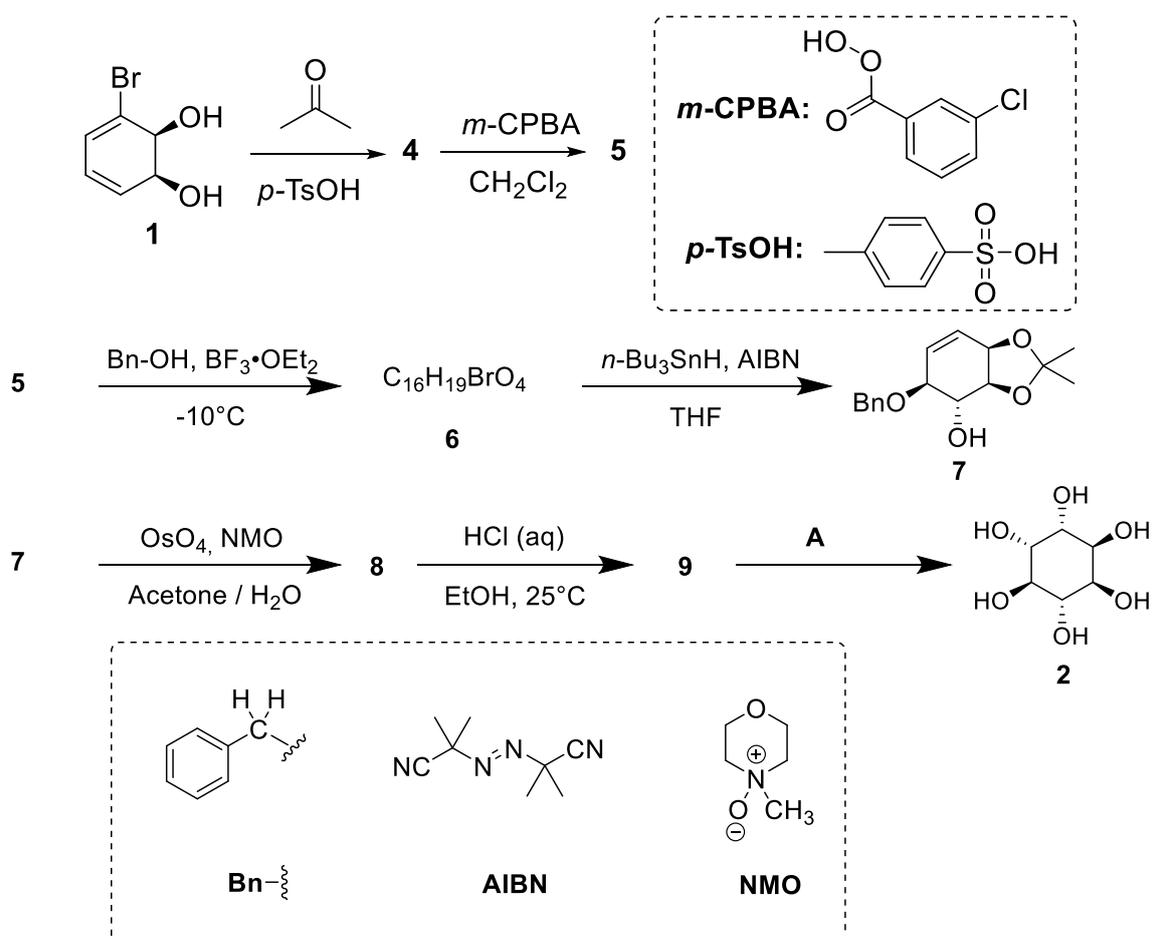
Debido a sus aplicaciones medicinales, algunos fosfatos de inositoles se sintetizan a gran escala. En esta parte se estudiará la síntesis del inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



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

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

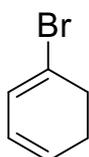
El inositol **2** puede ser obtenido a partir de **1** en siete pasos.



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 diastéromeros mayoritarios de **8** y **9**.

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

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

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

14. Si el bromo no 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.

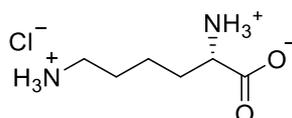
- 1** → **4**
- 4** → **5**
- 5** → **6**
- 6** → **7**
- 7** → **8**
- 8** → **9**
- 9** → **2**

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

## Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína

### Parte I.

El anestésico local bupivacaína (comercializado como Marcaina) está en la lista de la Medicinal Esenciales de la Organización Mundial de la Salud. A pesar de que este fármaco es actualmente usado como una mezcla racémica, ha sido demostrado que uno de los enantiómeros de bupivacaína, la levobupivacaína, es menos cardiotóxico y, por ende, más seguro que el racemato. La levobupivacaína puede ser sintetizada a partir del aminoácido natural L-lisina.



clorhidrato de L-lisina

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

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

2. El prefijo L en la L-lisina se refiere a la configuración relativa. **Marque** todos los enunciados correctos:

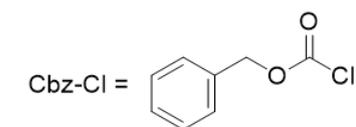
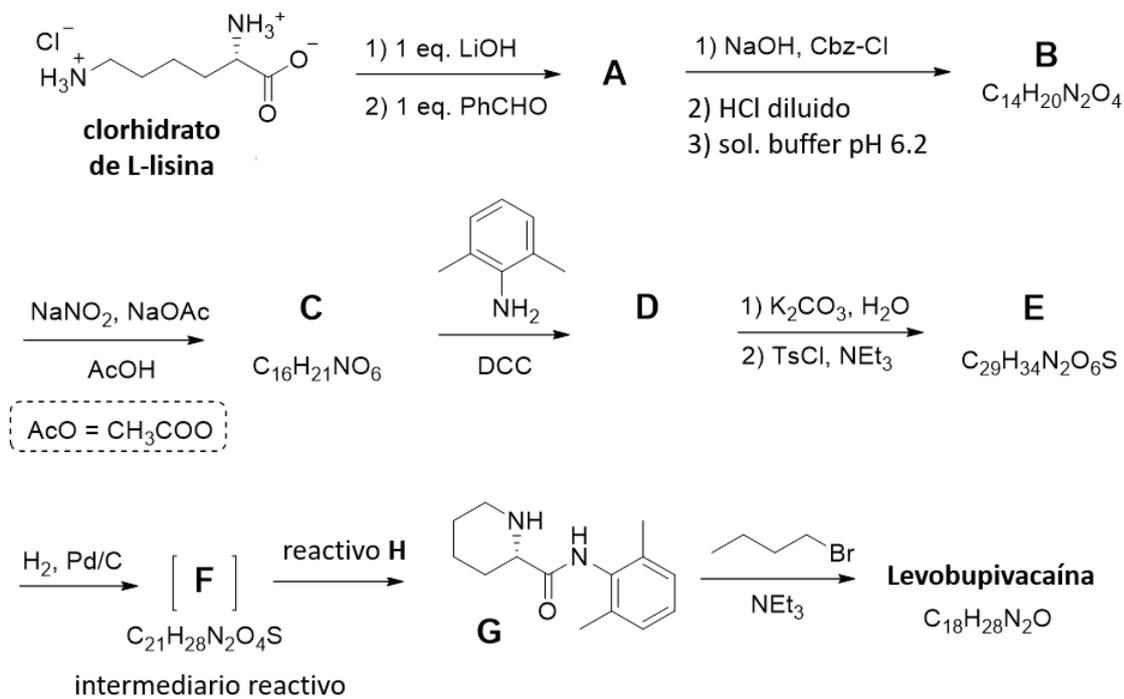
- |  |
|--|
| <input type="checkbox"/> Todos los L-aminoácidos naturales son levorrotatorios.<br><input type="checkbox"/> Los L-aminoácidos naturales pueden ser levorrotatorios o dextrorrotatorios.<br><input type="checkbox"/> Todos los L -aminoácidos naturales son (S).<br><input type="checkbox"/> Todos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

A menudo, queremos que solamente uno de los grupos del amino en la L-lisina reaccione. Una solución acuosa de una sal de  $\text{Cu}^{2+}$  con exceso de hidróxido puede enmascarar selectivamente la reactividad de uno de los grupos amino. Después de que el complejo es formado, solo el grupo amino no involucrado en el complejo queda disponible para reaccionar.

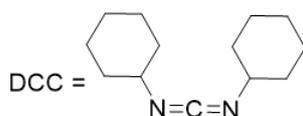
3. Considerando que la L-lisina actúa como un ligando bidentado y que dos L-lisinas coordinan a un ion  $\text{Cu}^{2+}$  en presencia de hidróxido en medio acuoso, **dibuje** la estructura del complejo intermediario.

Complejo

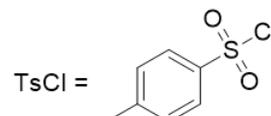
Afortunadamente, en la síntesis de la levobupivacaína, mostrada abajo, el mismo grupo amino reacciona, inclusive sin la presencia de la sal de  $\text{Cu}^{2+}$ .



(cloruro de benciloxycarbonilo)



(*N,N'*-diclohexilcarbodiimida)



(cloruro de p-toluenosulfonilo)

De este punto en adelante, usted puede usar las abreviaturas propuestas en el esquema de síntesis mostrado arriba.

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

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

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

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

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

8. El TsCl es usado en esta síntesis para facilitar la:

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

9. **Indique** todos los reactivos que podrían ser usados como el reactivo **H**:

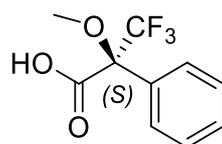
- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> HCl diluído                    | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> KMnO <sub>4</sub>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

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

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

## Parte II.

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



(S)-ácido de Mosher

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

12. **¿Cuántos** productos podrían a partir de la lisina racémica y el (S)-ácido de Mosher (considere que solo el grupo  $\alpha$ -amino de la lisina reacciona)?

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

13. **Escoja** el(los) método(s) que pueden ser utilizados para determinar cuantitativamente la pureza enantiomérica de la lisina después de su derivatización con el (*S*)-ácido de Mosher:

- Espectroscopía RMN
- Cromatografía líquida
- Espectrometría de masas
- Espectroscopía UV-vis