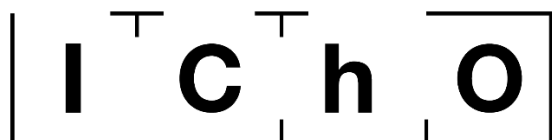


EXAMEN TEÓRICO



**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 folleto del examen teórico contiene 61 páginas.
- Puedes empezar a escribir tan pronto como la instrucción Start sea dada.
- Tienes 5 horas para completar el examen.
- Todos los resultados y respuestas deben estar escritos claramente con lapicero en las respectivas áreas designadas en este folleto. Respuestas escritas fuera de los recuadros de respuesta no serán calificados.
- Si necesitas papel como borrador, utiliza la parte de atrás de las hojas del examen. Recuerda que nada fuera de las áreas designadas será calificado.
- Utiliza solo el lapicero y la calculadora que se te dieron.
- La versión oficial en inglés del folleto del examen está disponible previa solicitud y sirve solo para clarificación.
- Si necesitas salir del aula del examen (para usar el baño o tomar un refresco o snack), levanta la carta IChO correspondiente. Un supervisor del examen vendrá para acompañarte.
- Para las preguntas de opción múltiple: si deseas cambiar tu respuesta, completa el recuadro de respuesta completamente y luego haga un nuevo cuadro de respuesta vacío junto a él.
- El supervisor anunciará que faltan 30 minutos antes de la instrucción Stop.
- Debes detener tu trabajo inmediatamente cuando la instrucción Stop se anuncie. Si no dejas de escribir por medio minuto o más, se anulará tu examen teórico.
- Luego que la instrucción Stop sea dada, regrese su folleto de examen al sobre y luego espere en su asiento. El supervisor de examen vendrá a sellar el sobre que está frente a usted y a recogerlo.

¡ÉXITOS!

Tabla de Contenidos

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

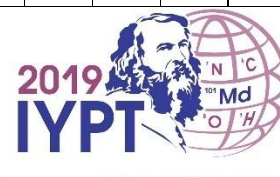
Problema T1: El pozo de potencial infinito y el butadieno	(6%)	p. 8
Problema T2: Producción de hidrógeno por descomposición del agua	(7%)	p. 13
Problema T3: Cloruro de plata	(5%)	p. 19
Problema T4: De la pólvora al descubrimiento del yodo	(7%)	p. 24
Problema T5: Azobenceno – complejos de β -ciclodextrina para la formación de nanomáquinas	(8%)	p. 30
Problema T6: Caracterización de un polímero en bloque	(8%)	p. 39
Problema T7: Movimiento de anillo en el [2]catenano	(6%)	p. 47
Problema T8: Identificación y síntesis de inositoles	(6%)	p. 52
Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína	(7%)	p. 57

Constantes físicas y ecuaciones

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

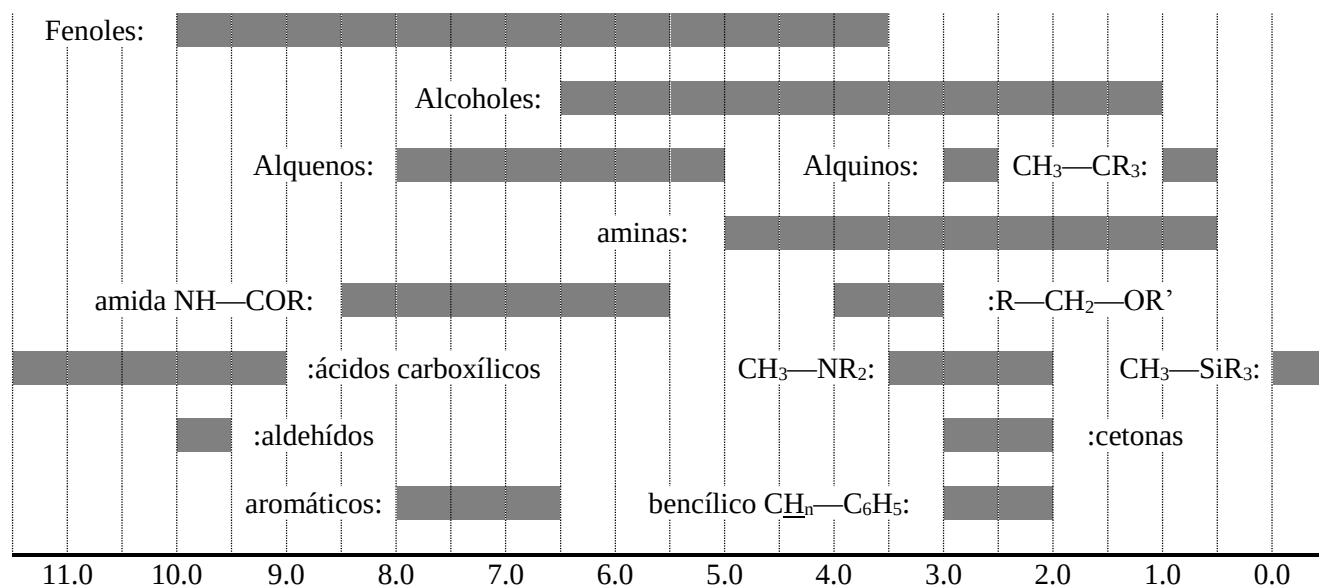
Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Presión estándar:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Cero en la escala de Celsius:	273.15 K
Constante de Faraday:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hora:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Constante de Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga eléctrica:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Potencia eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiencia energética:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Relación Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda$
Ecuación del gas ideal:	$pV = nRT$
Energía libre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Cociente de reacción Q	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
$a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:	
Ecuación de Henderson–Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$
Ecuación de Nernst–Peterson:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
donde Q es el cociente de reacción para la semirreacción de reducción	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Ley de Beer–Lambert:	$A = \epsilon l c$
Ecuaciones de velocidad en la forma integrada:	
- 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 un proceso de primer orden:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Masa molar promedio número M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Masa molar promedio masa M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Índice de polidispersidad I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Tabla Periódica

[illegible]

^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
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 Si es de rotación libre: 6-8 ax-ax (ciclohexano): 8-12 ax-eq or eq-eq (ciclohexano): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	Si es rotación libre: < 0.1 De otra forma (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ecuatorial, ax = axial

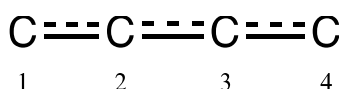
Tabla de espectroscopía de IR

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
$\equiv$ C — H (estiramiento)	3300	fuerte
=C — H (estiramiento)	3100-3000	débil
C — H (estiramiento)	2950-2840	débil
-(CO) — H (estiramiento)	2900-2800	débil
C $\equiv$ N (estiramiento)	2250	fuerte
C $\equiv$ 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	Puntos	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Puntaje												

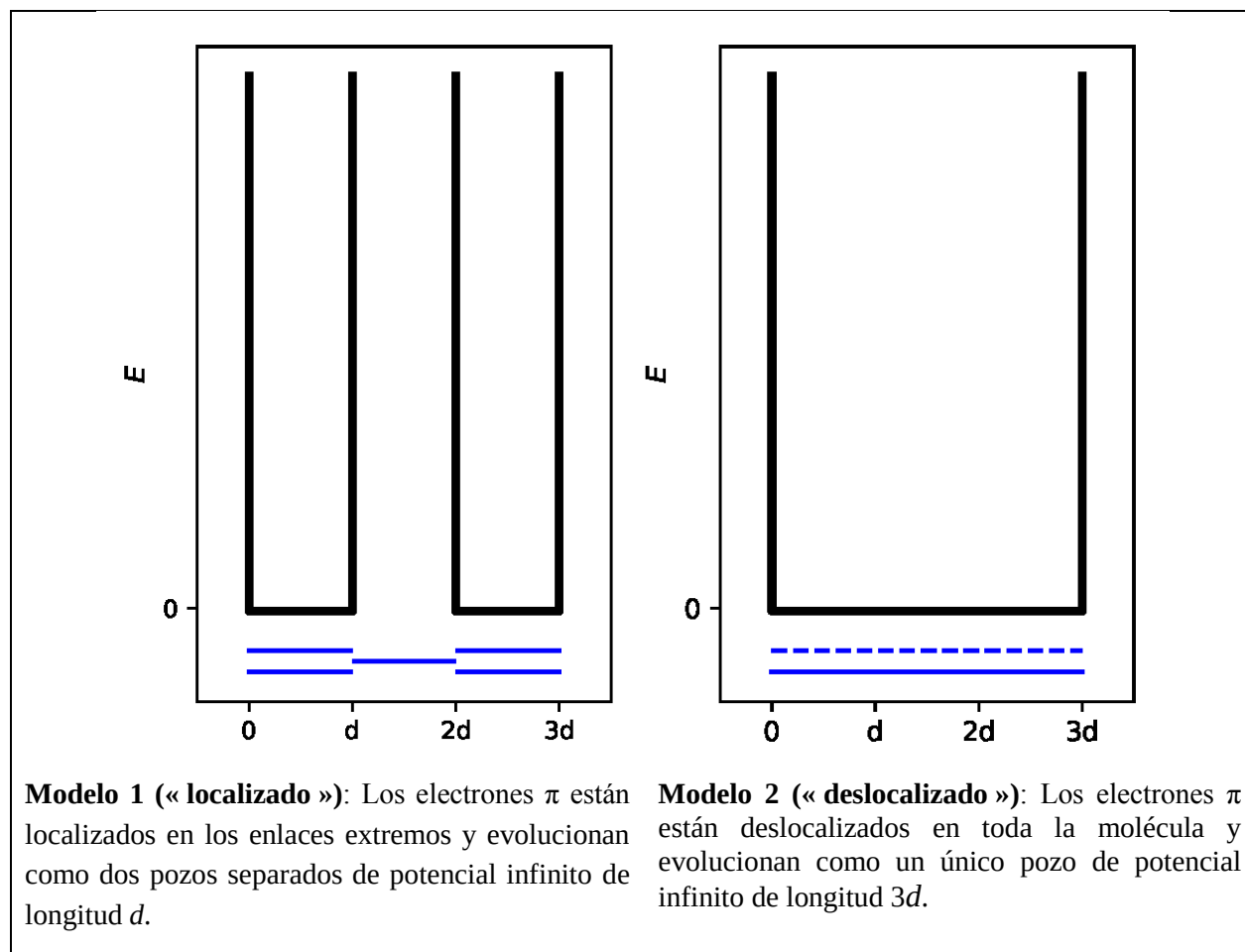
Problema T1: El pozo infinito y el butadieno

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**.

- 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 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 .

$$E(2) =$$

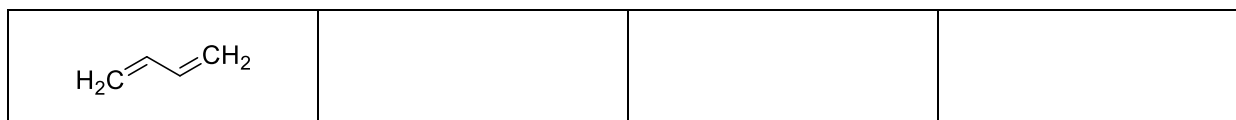
La energía de conjugación es la energía total del sistema π actual, menos la suma de las energías de las moléculas de etileno que involucran la misma cantidad de electrones.

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 $7L/8$.

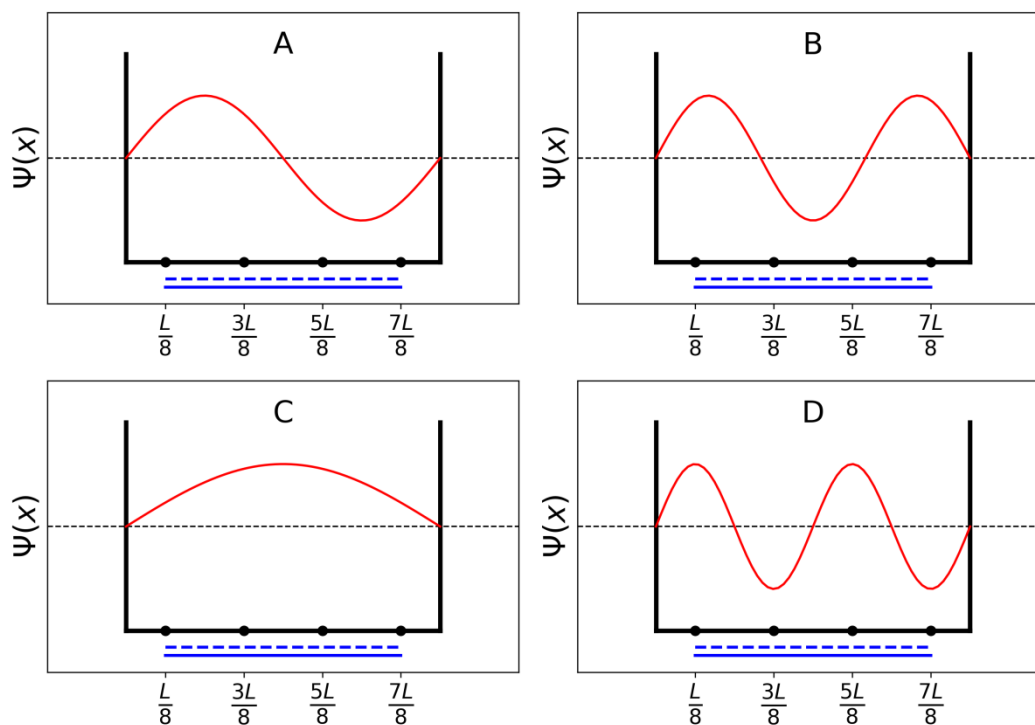
Para cada nivel n , la función de onda π es:

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

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).

$< \quad < \quad <$

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

8. Dentro del modelo 3, **obten** 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 .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

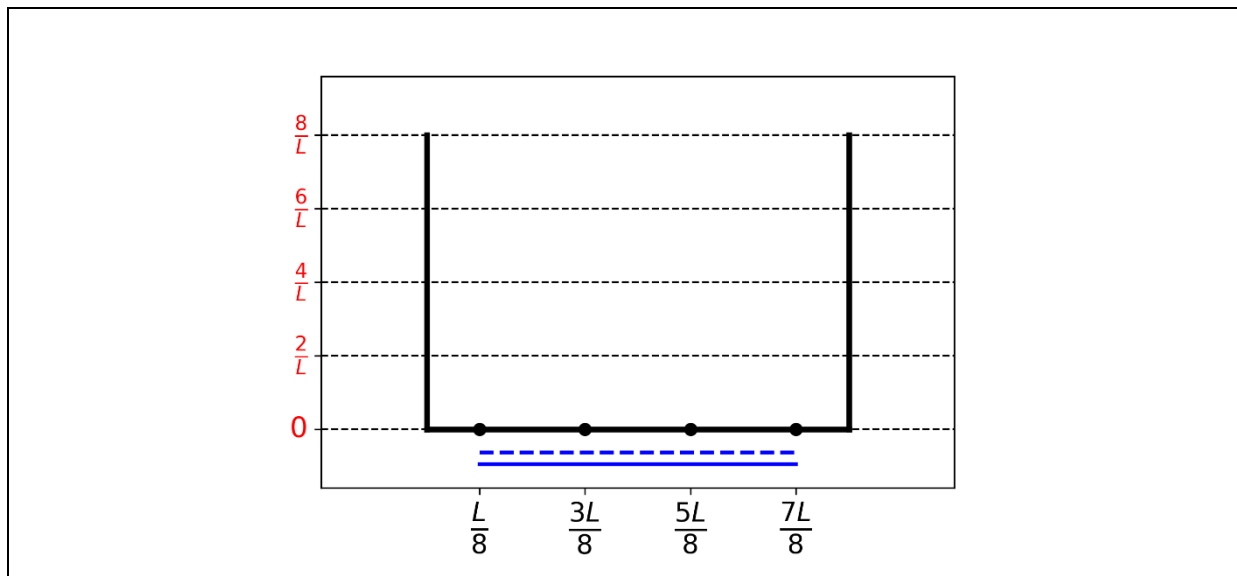
9. Dentro del modelo 3, **obtén** el valor de la densidad de electrones π en las posiciones 0, $L/4$ y $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Esquematiza** la densidad de electrones π 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	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. En este campo, la descomposición del agua resulta un candidato tecnológico prometedor.

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

2. Usando únicamente los datos termodinámicos proporcionados, justifica numéricamente si esta reacción está favorecida termodinámicamente a 298 K.

Cálculos:

¿Es la reacción termodinámicamente favorable?

☐ Si

☐ No

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

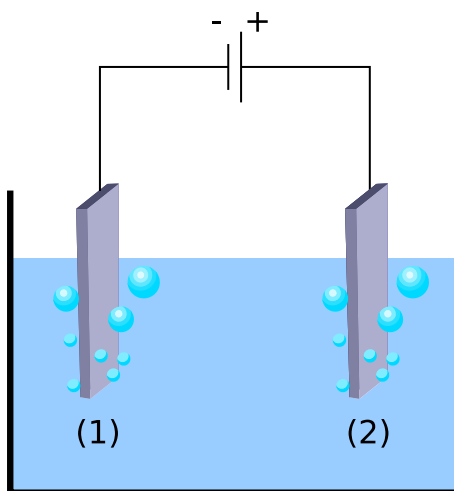


Fig. 1 – Celda electroquímica para descomponer agua.

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

En el electrodo (1):

En el electrodo (2):

4. Utilizando únicamente los datos termodinámicos provistos (o la pregunta 2) **calcula** el potencial teórico ΔE_{teo} , para que la reacción sea favorable termodinámicamente a 298 K. Todos los reactivos y productos están en su estado estándar. Considera que desea aplicarse un potencial ΔE_{apl} tal que la reacción sea espontánea, **elige** la condición adecuada que debe cumplirse entre ΔE_{apl} y ΔE_{teo} .

Cálculos:

☐ $\Delta E_{\text{apl}} = \Delta E_{\text{teo}}$

☐ $\Delta E_{\text{apl}} > \Delta E_{\text{teo}}$

☐ $\Delta E_{\text{apl}} < \Delta E_{\text{teo}}$

$\Delta E_{\text{teo}} = \dots\dots\dots$ V (da el resultado con tres decimales)

Si no pudiste calcular ΔE_{teo} , el valor 1.200V puede usarse en el resto del problema.

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 la siguiente tabla:

Ánodo	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

La diferencia entre el potencial teórico $\Delta E_{\min}$ y el ΔE_{teo} es la que ocasiona una menor eficiencia.

5. **Escribe** 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_{teo} y $\Delta E_{\min}$. Suponiendo un valor idéntico para la corriente I , **calcula** la eficiencia cuando se utiliza un cátodo de Pt y un ánodo de Fe_2O_3 . Con el mismo criterio, **indica** 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} , el valor de $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ puede ser usado 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.

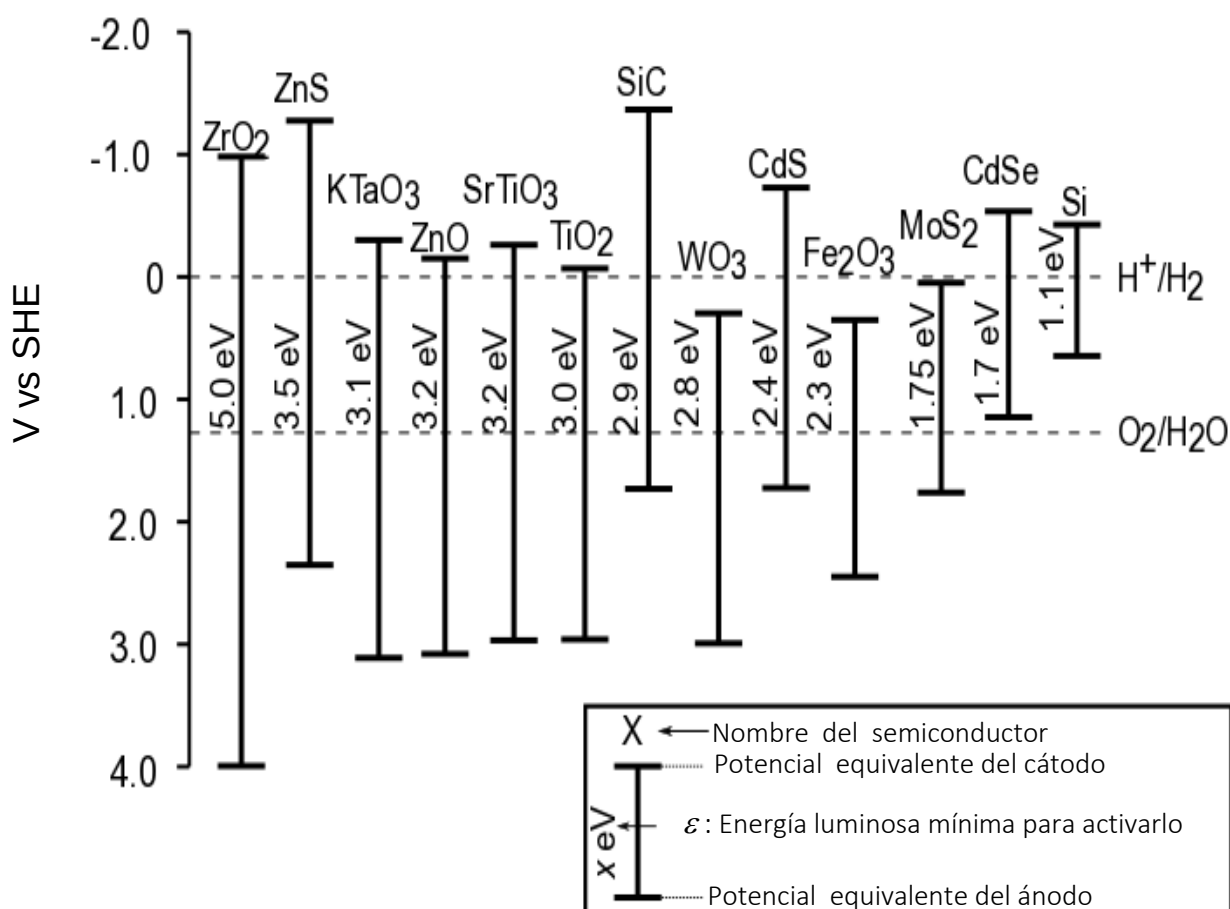


Fig. 2 – Potenciales equivalentes de los electrodos y energía necesaria para la activación de diferentes semiconductores. Las líneas punteadas corresponden a los potenciales de oxidación y de

reducción del agua, usando como referencia un electrodo estándar de hidrógeno (SHE = Standard Hydrogen Electrode)

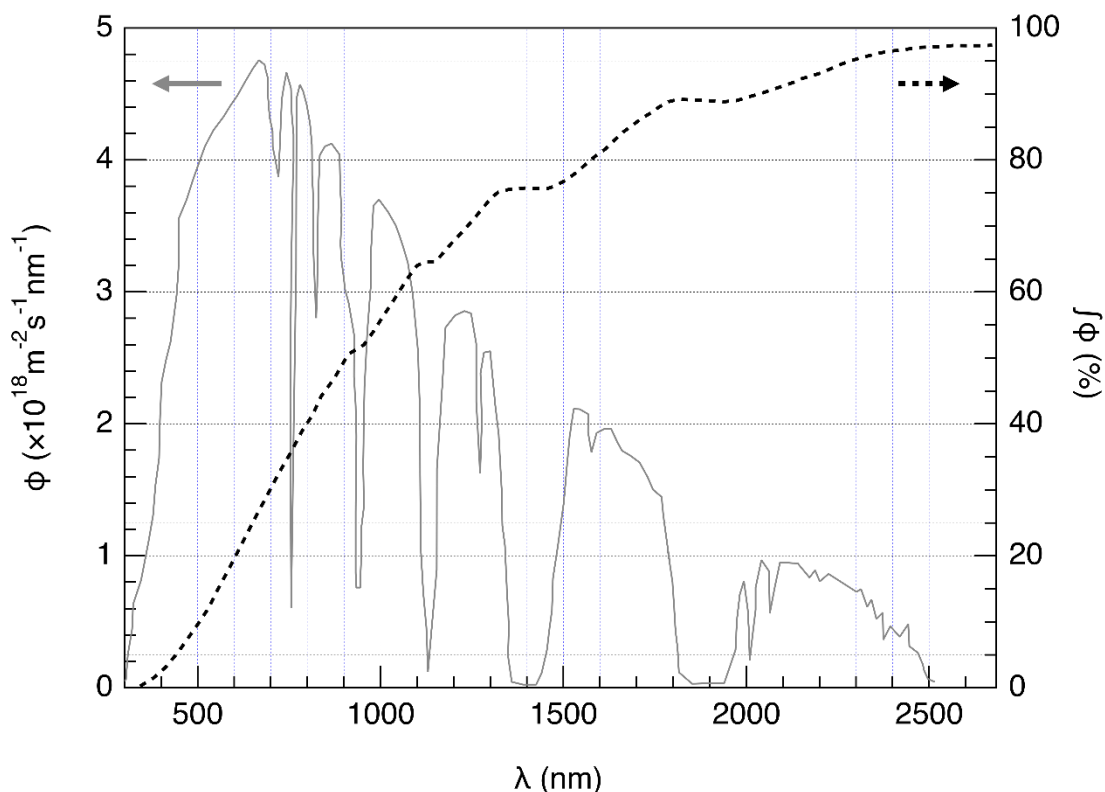


Fig. 3 – En el eje izquierdo se muestra la distribución espectral del flujo de fotones ϕ para la luz solar. El flujo de fotones ϕ es el número de fotones por unidad de área y por unidad de tiempo que impactan la superficie del semiconductor. La escala de la derecha y la línea discontinua corresponden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

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

Explicación / cálculo:

	Approximate fraction
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 a los datos de la figura 2, **elige** el(los) semiconductor(es) que, una vez activado(s), puede(n) 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. **Indica** cuál es el semiconductor más eficiente para la fotodescomposición del agua usando energía solar, actuando el semiconductor tanto como cátodo y como ánodo:

Recientemente, se ha estudiado la producción de H₂ y O₂ cuando un semiconductor se activa con energía solar simulada 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. **Calcula** la eficiencia de energía para esta conversión (η_{direct}).

Cálculo:

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

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

Podemos 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. **Compara** 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 5%	Puntos	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Puntaje													

Problema T3: Sobre el cloruro de plata

Datos a 298 K:

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

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:

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

Potencial aparente of $\text{O}_2(\text{ac})/\text{HO}^-(\text{ac})$ (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 mediante agregado de ácido clorhídrico a una solución acuosa de nitrato de plata.”

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

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

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

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

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

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

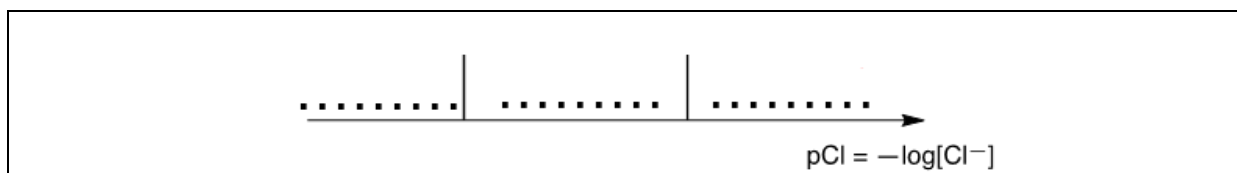
2. **Cita B:** Calcula la solubilidad s del AgCl(s) en agua a 298 K expresada en mol L^{-1} .

Cálculo:

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

3. **Cita C:** En una solución con alta concentración de iones cloruro se forma un complejo definido de estequiometría 1:2. En el siguiente eje, donde $p\text{Cl}$ aumenta de izquierda a derecha, ubica en cada

espacio la especie de plata predominante (o que existe, en el caso de sólidos). No se espera el cálculo de los valores de pCl que separan a las especies.



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

4. **Escribe** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del complejo $[Ag(NH_3)_n]^+$ a partir de cloruro de plata. **Calcula** el valor de la constante de equilibrio correspondiente.

Ecuación:

Cálculo:

$$K =$$

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

5. Se agrega amoníaco a una mezcla de 0.1 mol de cloruro de plata en 1 L de agua hasta desaparición de la última partícula de sólido. En este momento, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determina** la estequiometría del complejo despreciando el efecto de la dilución.

Cálculo:

$$n =$$

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

7. Asumiendo que el agua de mar es levemente básica y rica en dioxígeno, en esas condiciones la plata metálica puede reducir al dioxígeno. **Escribe** la ecuación química balanceada correspondiente a la formación del sólido mencionado en la **cita F**. Debes elegir 1 como coeficiente estequiométrico para el dioxígeno. **Calcula** 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-}). Tres gotas (aprox. 0.5 mL) de una solución aproximadamente al $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CrO_4 se agregan a 20.00 mL (V_0) de una solución de cloruro de sodio de concentración desconocida, C_{Cl} . Se realiza la valoración con 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 a $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

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

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

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

9. **Identifica** a los sólidos.

Sólido **A**:

Sólido **B**:

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

Cálculo:

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

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

11. **Calcula** 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. **Calcula** la concentración residual de iones cloruro $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ cuando el cromato de plata comienza a precipitar. **Justifica** 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:

[illegible]

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** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), utilizado para la producción de pólvora. Inicialmente importado de Asia, **A** se produjo más tarde a partir de nitrato **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) 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 del 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 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**).

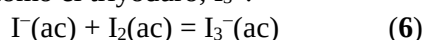
Hoy en día, el yodo se prepara a partir del conjunto de reactivos. (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) or (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

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

1

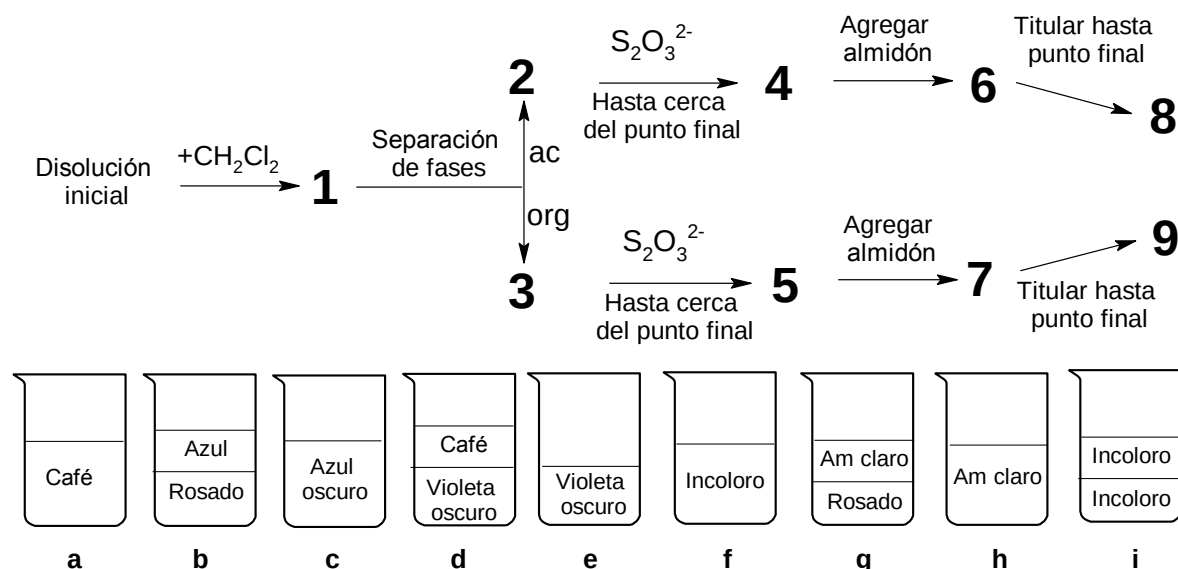
2
3
4
5

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).

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

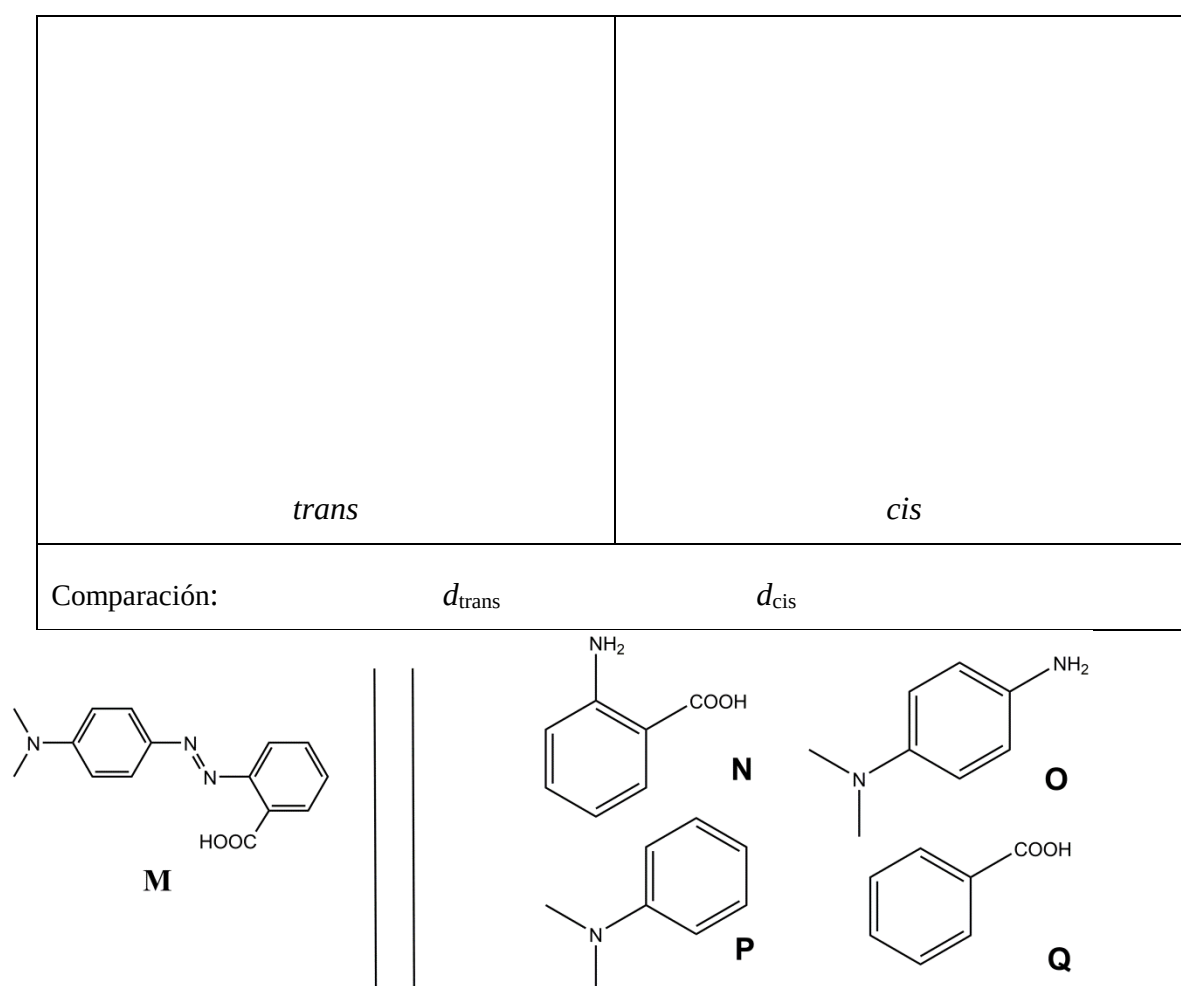


Fig. 1 – Posibles reactivos para la síntesis de **M**.

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

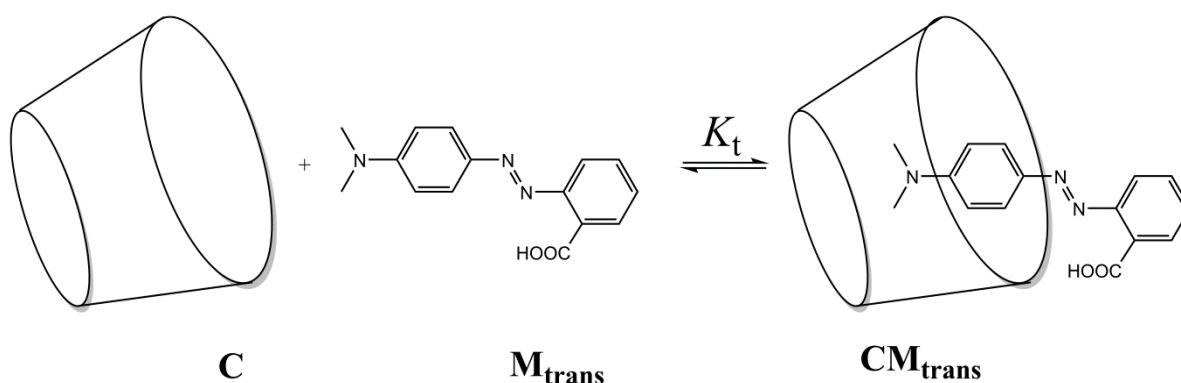


Fig. 2 – Formación del complejo de inclusión CM_{trans} .

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).

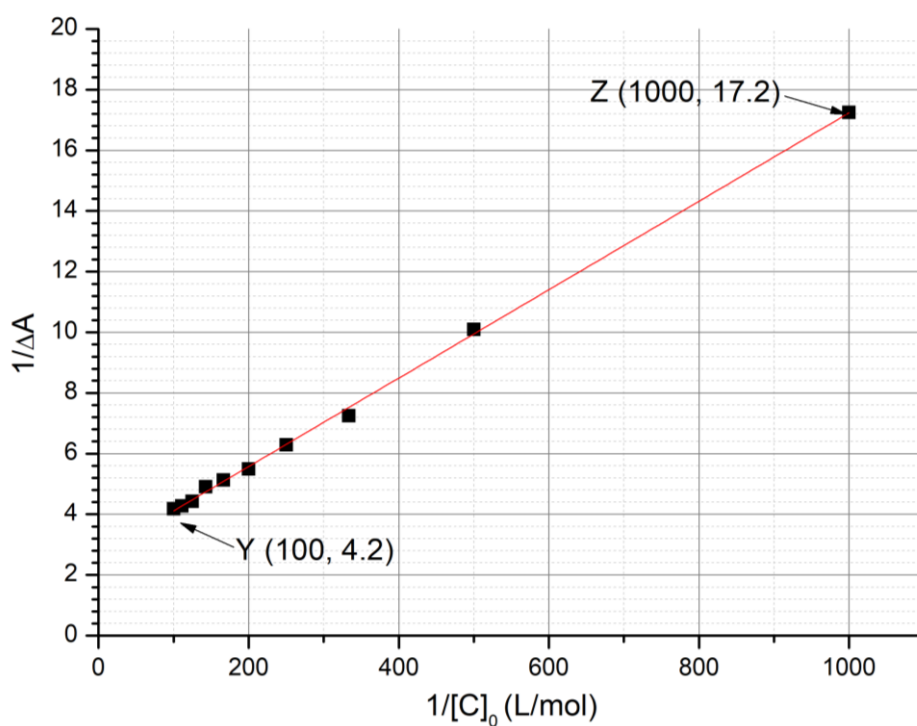


Fig. 3 – Evolución de $1/\Delta A$ como función de $1/[C]_0$.

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.

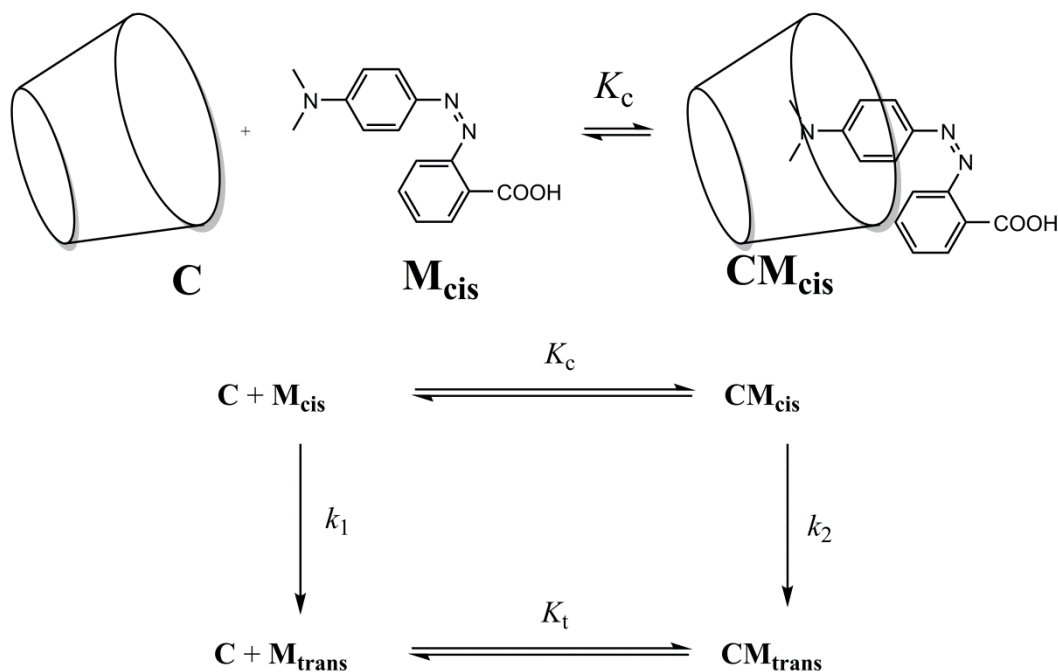


Fig. 4 – Esquema cinético para la isomerización de $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ en presencia de $\mathbf{C}$.

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

$$\delta =$$

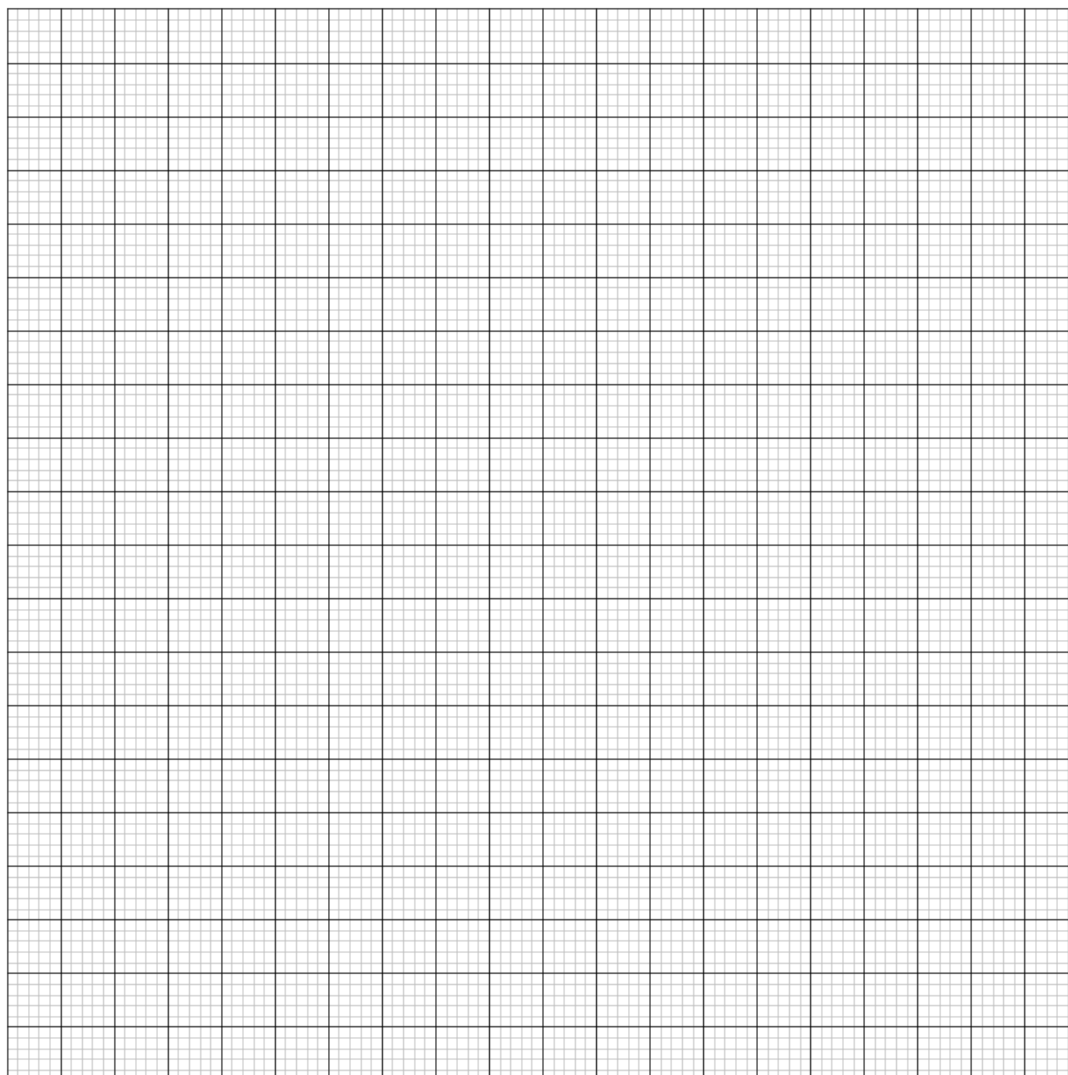
8. **Elige** en cuál(es) condición(es) la vida media $t_{1/2}$ correspondiente a la k_{obs} puede ser expresada como $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$ considerando que $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. **Justifica** tu respuesta matemáticamente.

- ☐ 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:

$$K_c =$$

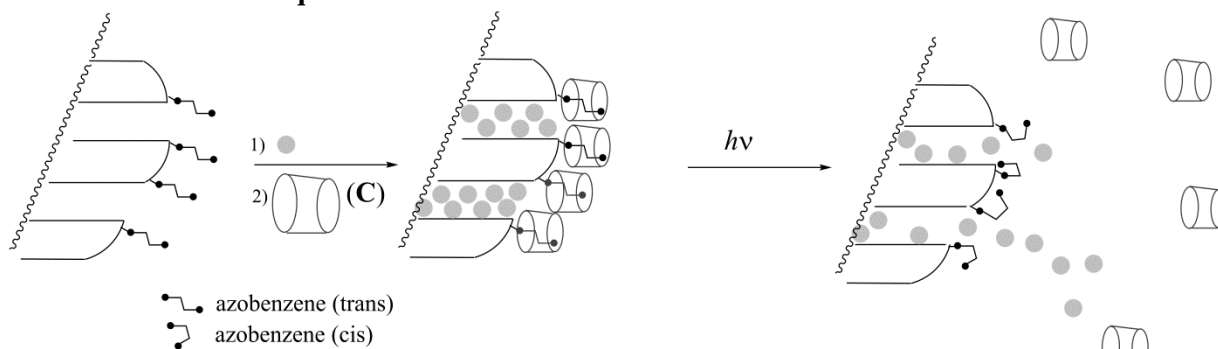
Formación de nanomáquinas

Fig. 5 – Ruptura de un complejo de inclusión azobenceno–ciclodextrina producida por una isomerización inducida por la luz, esta permite el suministro de un tinte (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. **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 .

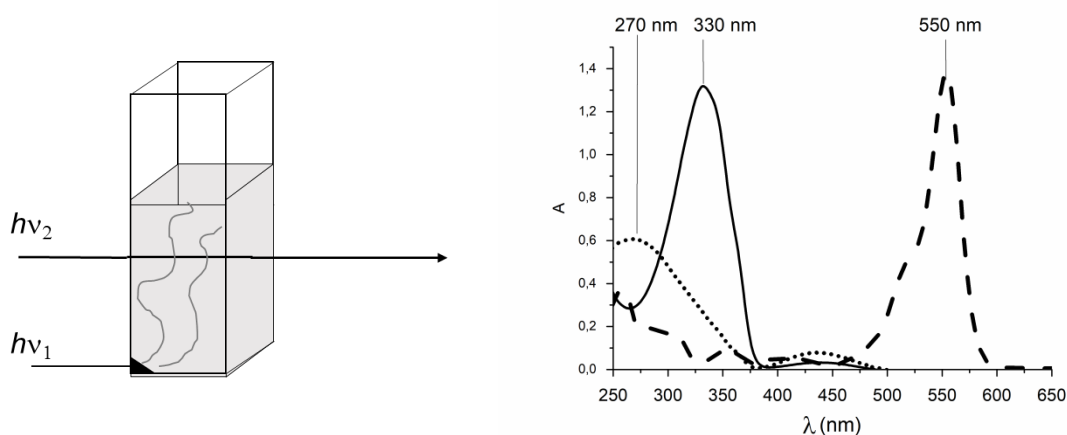


Fig. 6 – Izquierda: montaje experimental usado para monitorear la liberación del colorante; derecha: espectro de absorción del trans-azobenceno (línea continua), cis-azobenceno (línea punteada) y rodamina B (línea discontinua).

11. **Determine** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

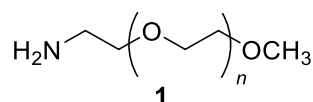
$\lambda_2 =$ nm

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

Problema T6: Caracterización de un copolímero en bloque

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

Estudio del primer bloque



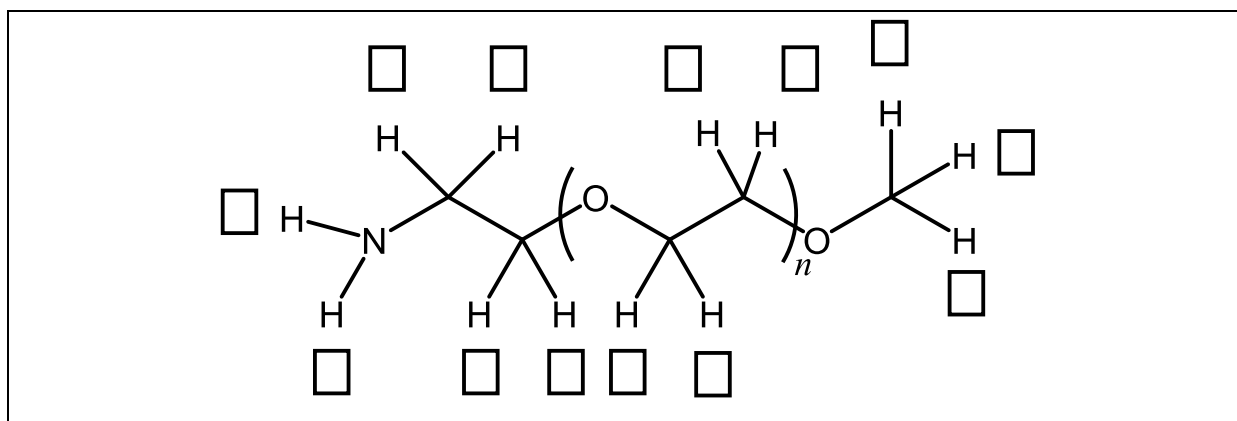
En esta primera parte del problema, estudiaremos un homopolímero **1**, (α -metoxi- ω -aminopolietilenglicol) soluble en agua.

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

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



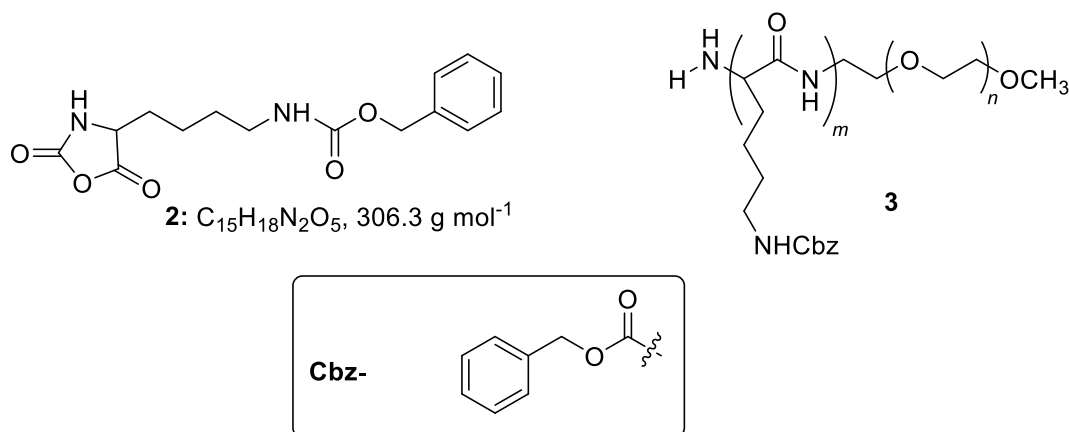
2. **Expresa** el grado de polimerización promedio n en función del área $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ del pico de RMN de la unidad repetitiva y el área A_{OCH_3} del pico RMN del grupo terminal metilo. **Calcule** n .

$$n =$$

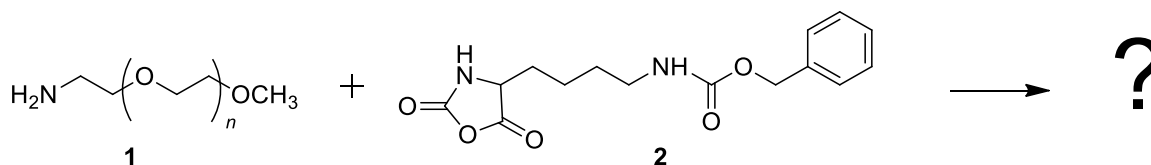
Si no pudo calcular n , use el valor $n = 100$ para el resto del problema

Estudio de un polímero en dibloque

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

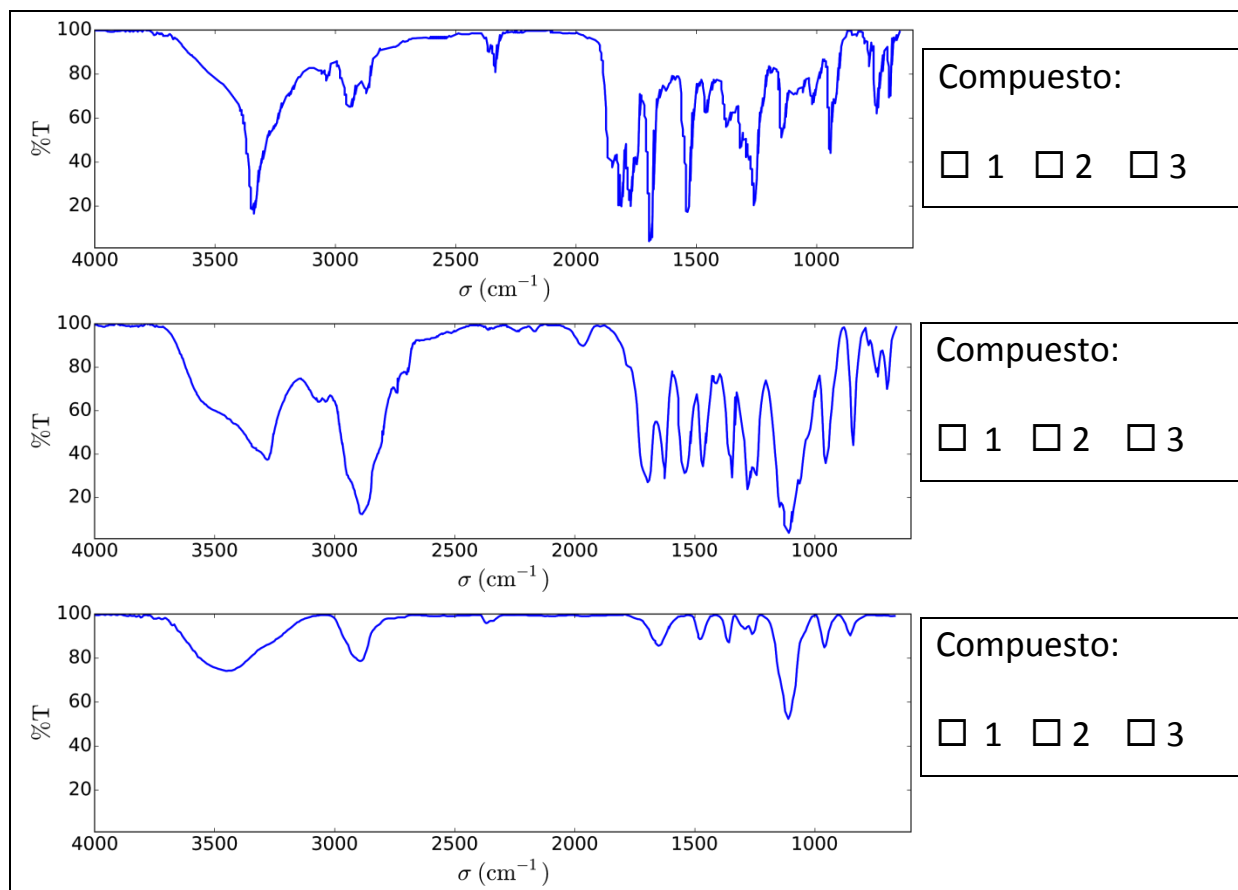


3. **Dibuje** el intermediario de la reacción que se forma en el primer paso de la adición de **1** con **2**. El segundo paso del mecanismo resulta en la formación de una molécula de gas **G**. **Dibuje** su estructura.



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, las áreas de los picos reportadas en la Tabla 2, **calcule** la masa molar promedio en número M_n considerando el valor de n calculado en la pregunta 2. Para tus cálculos, **encierre** en un círculo el(los) grupo(s) de átomos que usó y **asigne** su(s) símbolo(s) correspondiente(s) (α , β ...).

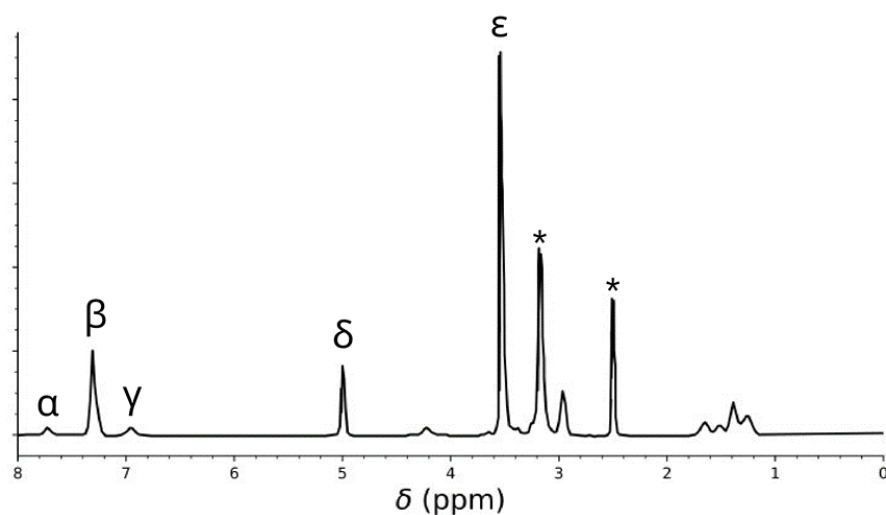
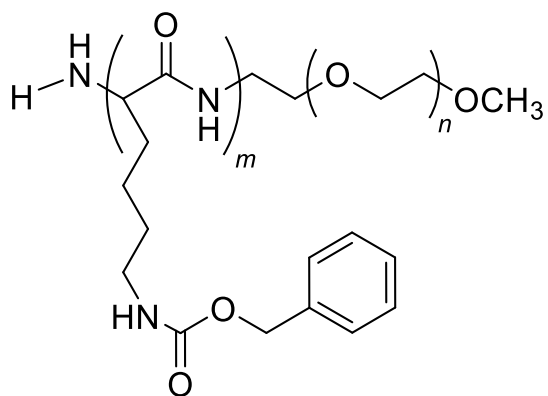


Tabla 2

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.

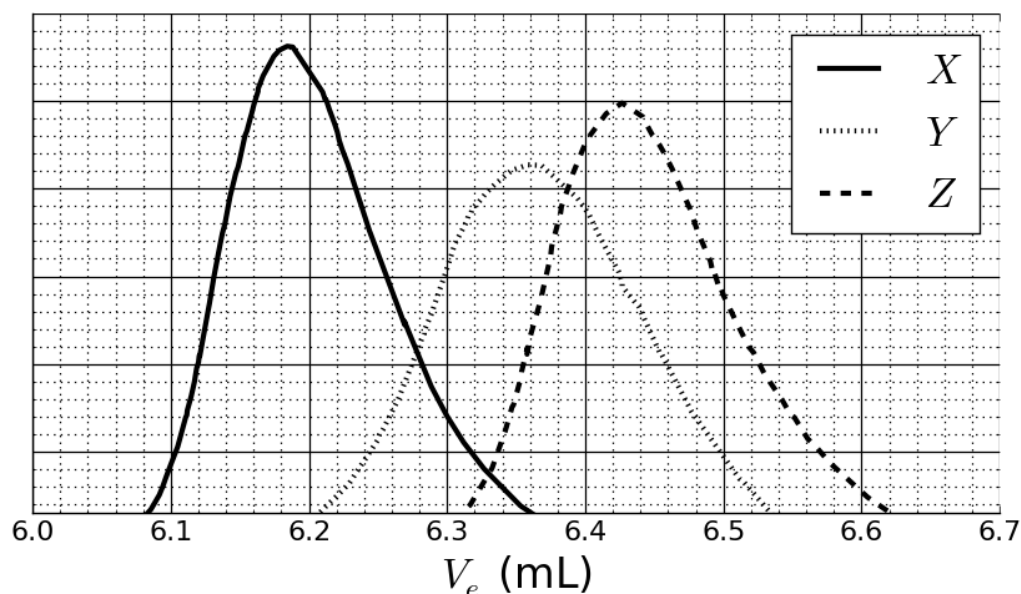


Fig. 2 – Cromatogramas de SEC de **3a**, **3b** y **3c** en función del volumen de elución, V_e .

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 función lineal respecto al volumen de elución, V_e .

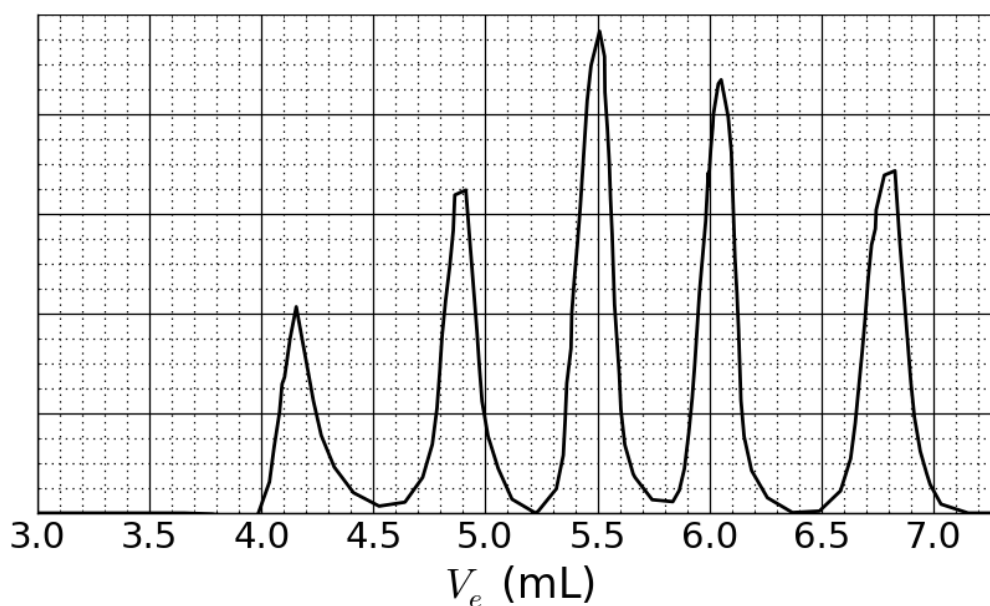
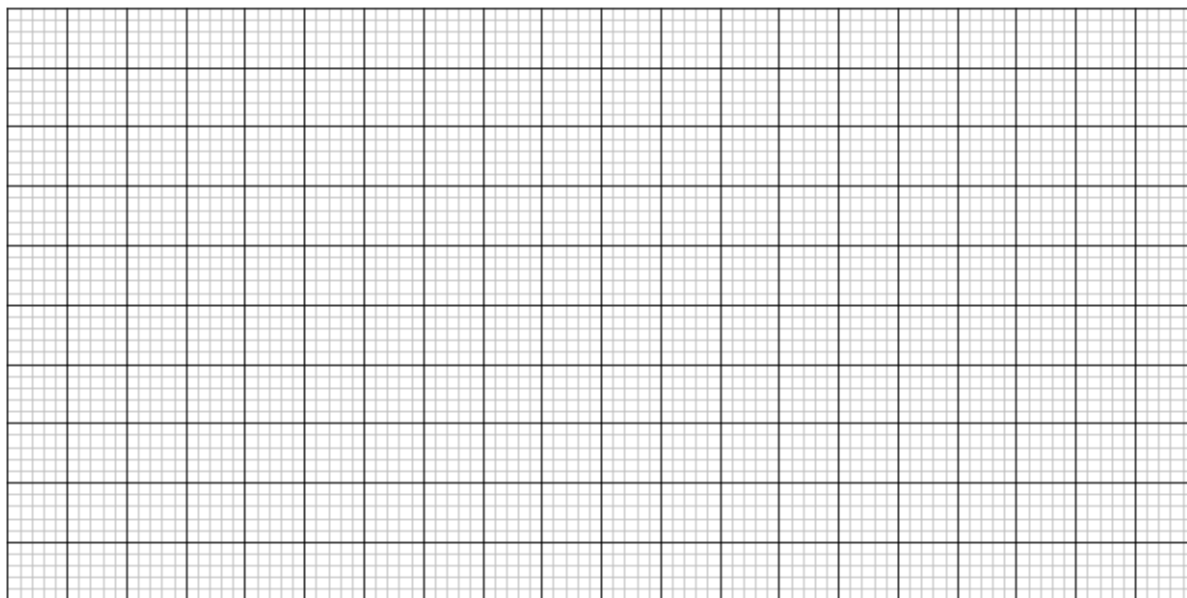


Fig. 3 – Cromatograma SEC de la mezcla de estándares.

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

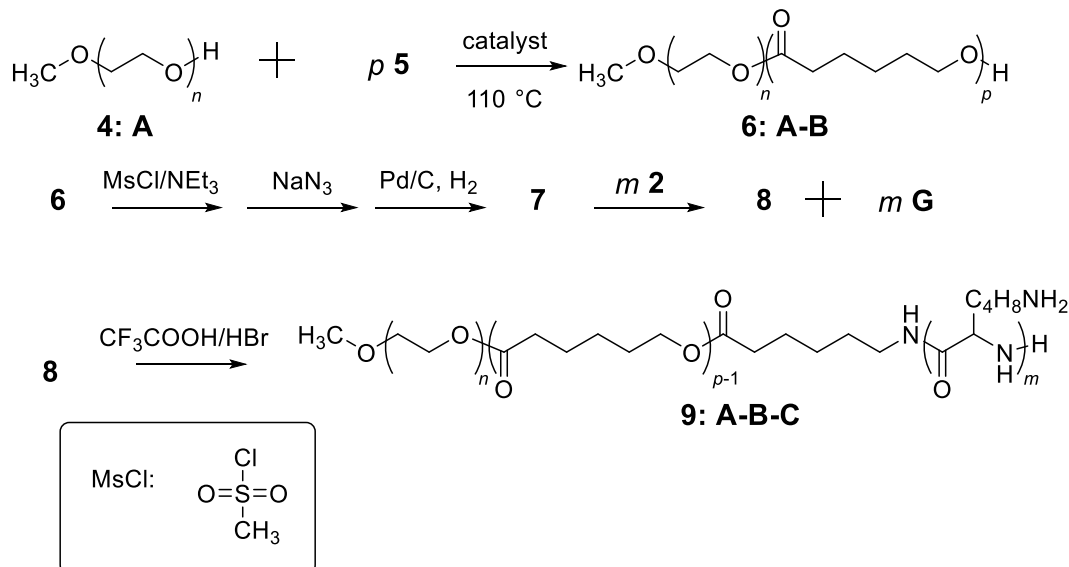
$V_e =$ mL



$m =$

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 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

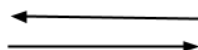
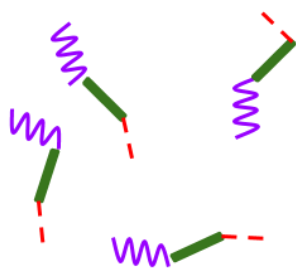
9. Los polímeros en bloque anfífilicos, como **9: A-B-C**, pueden ser usados para aplicaciones médicas ya que se auto ensamblan formando micelas en agua (pH=7), que sirven como transportadoras de drogas. **Asigne** a cada copolímero en bloque una propiedad respectiva. **Dibuje** un esquema de la micela 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 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).

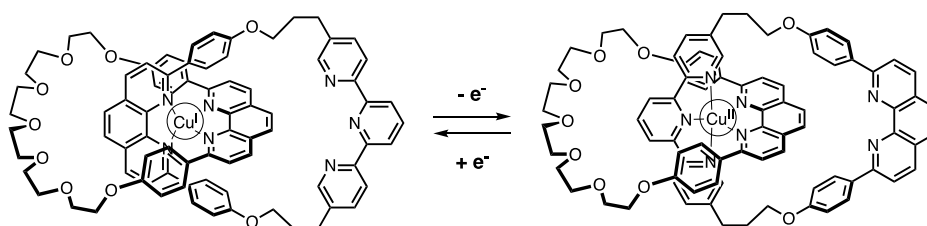
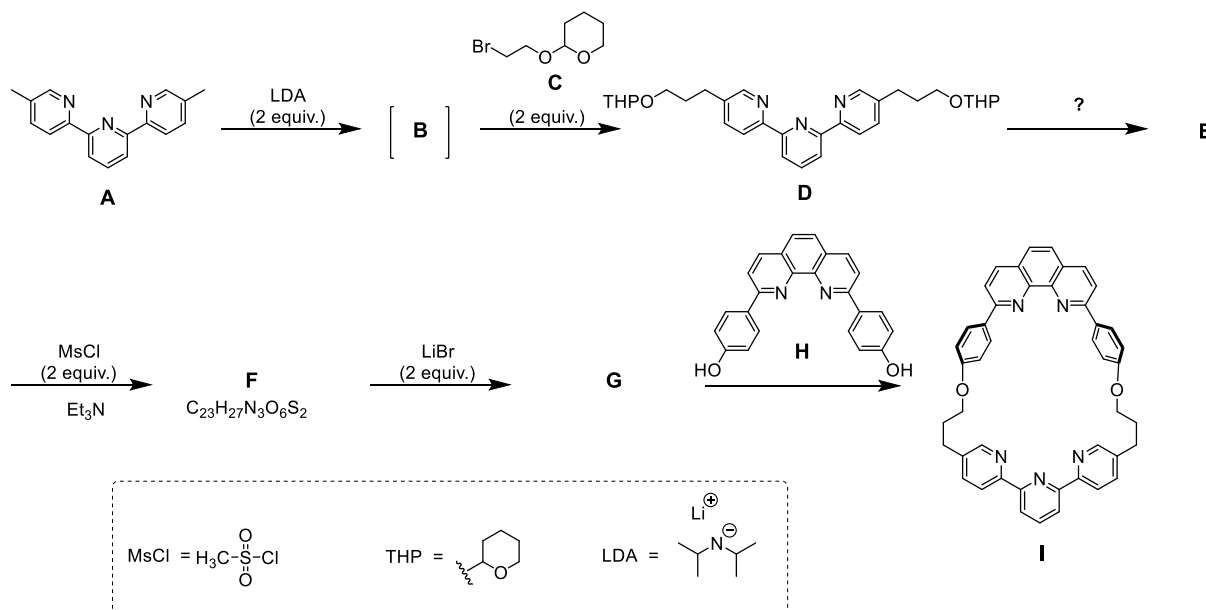


Fig. 1 – Estabilidad múltiple de uno de los anillos en el [2]catenano.

La síntesis del macrociclo se muestra en el siguiente esquema:



1. **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

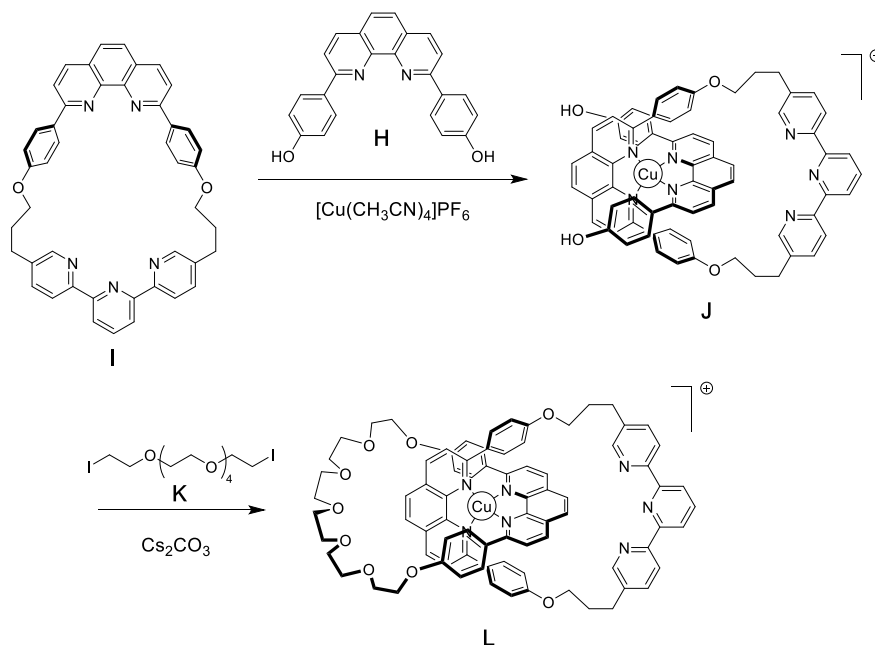
5. **G** se obtiene por reacción entre **F** y LiBr en acetona. Esta reacción es:

- ☐ 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]catenano **L** utiliza como plantilla 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:

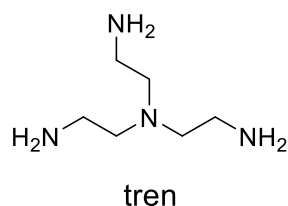
- ☐ Octaédrica
☐ Tetraédrica
☐ Cuadrado plano
☐ Bipirámide trigonal

Desdoblamiento y llenado de los orbitales d:

S =

9. De los siguientes compuestos, **elige** cuál(es) puede(n) remover el ion cobre de **L** para obtener el [2]catenano libre:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



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

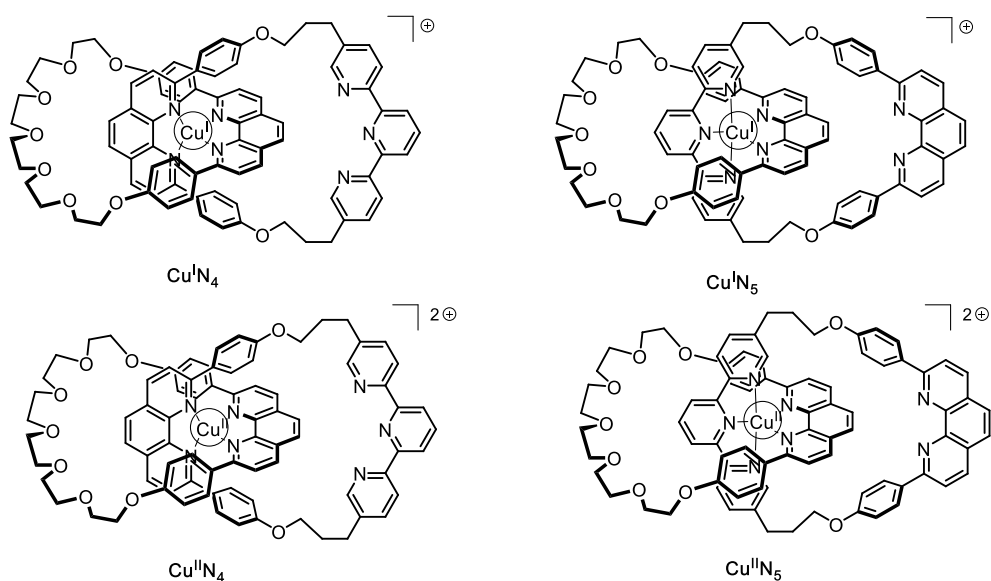


Fig. 2 – Estados del [2]catenano **L**

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 marcando la casilla donde corresponda.

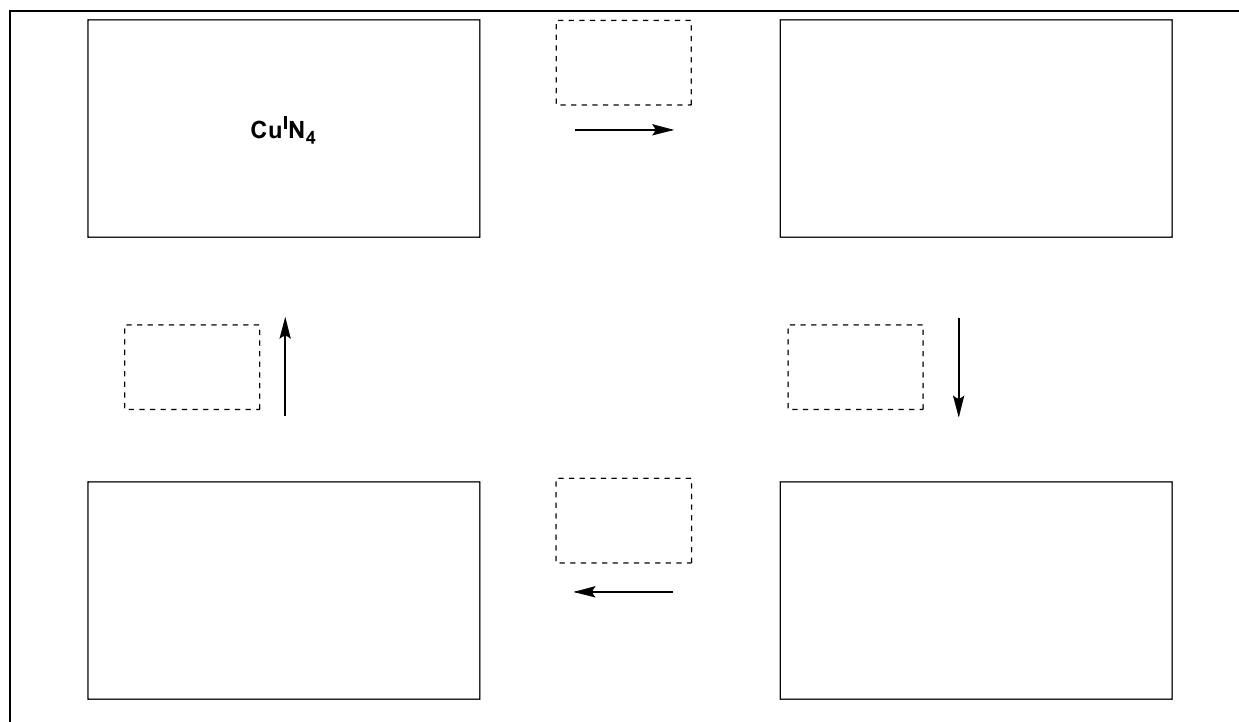
El complejo $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ tiene ... electrones en la esfera de coordinación del metal.

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

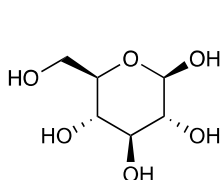
utilizando la notación siguiente :  (rotación); $+e^-$; $-e^-$.



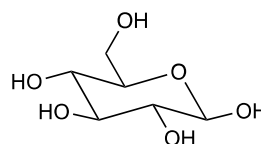
Problema	Pregunta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Puntos	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Puntaje																

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 β -glucosa:



estructura 3D



fórmula conformacional

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

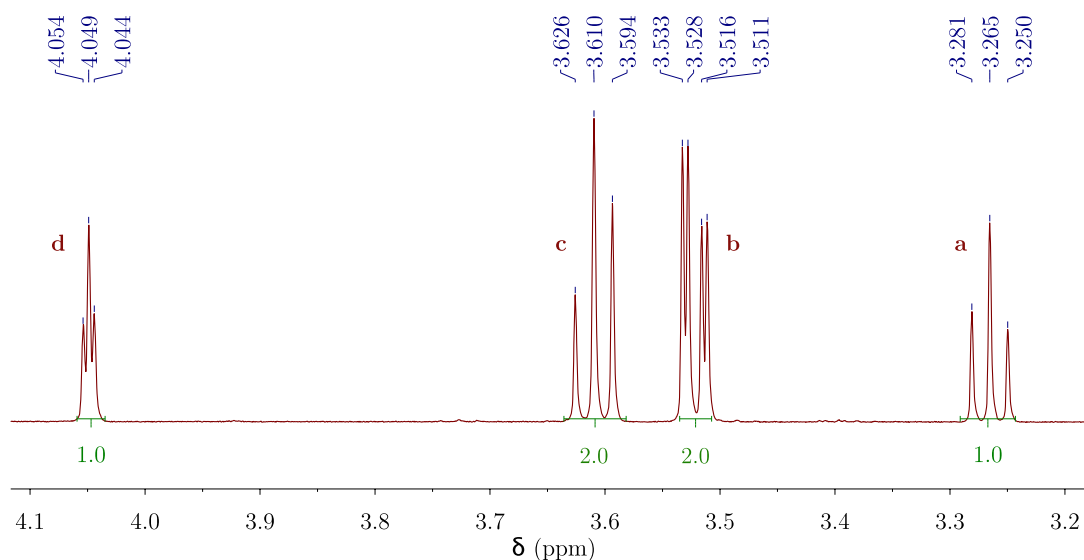
Estructura del mioinositol

1. **Dibuje** la fórmula 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.

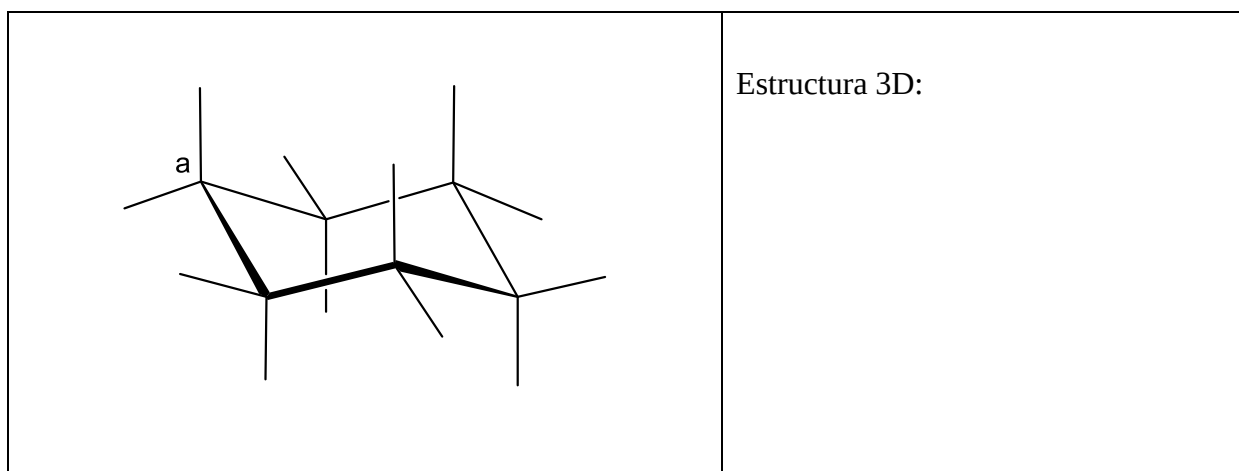
En esta parte se estudiará la estructura de un inositol específico, el mioinositol. Solo uno de sus conformeros silla es predominante y su estructura puede ser deducida de su espectro ^1H RMN. El espectro mostrado a continuación fue obtenido a 600 MHz en D_2O . Ninguna otra señal del compuesto fue observada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

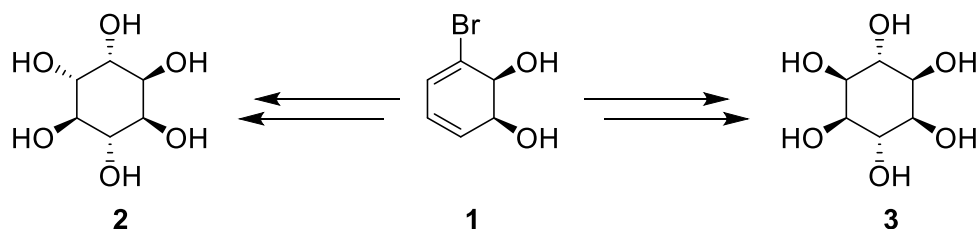
4. A partir del número de señales y de la integración de las mismas, **indique** el número de planos de simetría presentes en la molécula.

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



Síntesis de inositoles

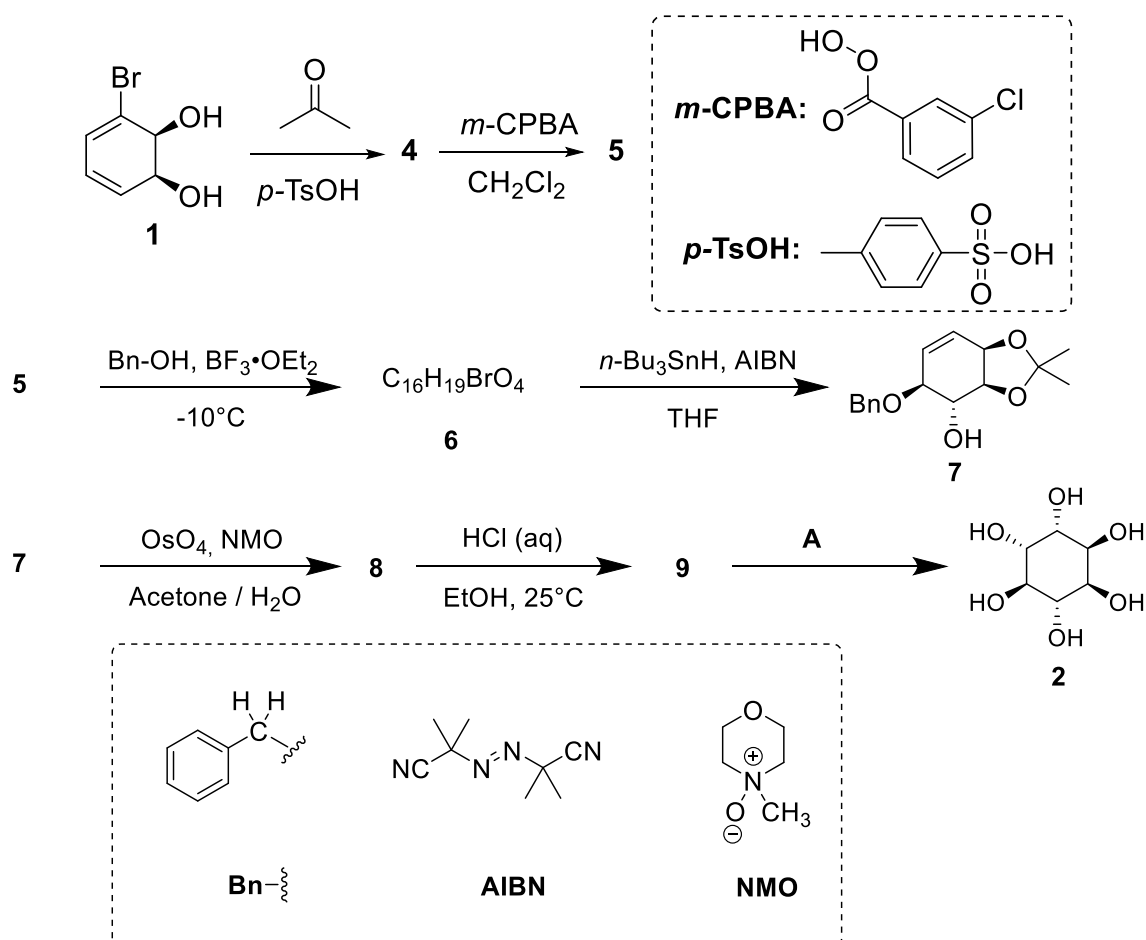
Debido a sus aplicaciones medicinales, algunos fosfatos de inositoles se sintetizan a gran escala. En esta parte se estudiará la síntesis del inositol **2** a partir del bromodiol **1**.



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

- ☐ enantiómeros
☐ epímeros
☐ diastereómeros
☐ atropoisómeros

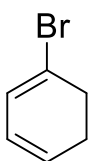
Inositol **2** puede ser obtenido a partir de **1** en siete pasos.



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 **represente** 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 enantiopuro **1**.

11. En el paso **5** → **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**.

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

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**.

☐ enantiómeros ☐ epímeros ☐ diastereoisómeros ☐ atropoisómeros

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

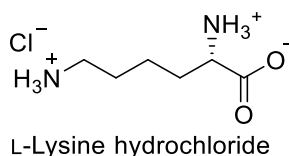
☐ 1 → 4 ☐ 4 → 5 ☐ 5 → 6 ☐ 6 → 7 ☐ 7 → 8 ☐ 8 → 9 ☐ 9 → 2
--

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
	Resultados														

Problema T9: Síntesis de la levobupivacaína

Parte I.

Un anestésico local bupivacaina (comercializado como Marcaína) 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 bupivacaína, la levobupivacaína, es menos cardiotoxico y, por tanto, más seguro que el racemato. La levobupivacaína puede ser sintetizada a partir del aminoácido natural L-lisina.



1. **Asigne** la configuración absoluta para el centro estereogénico en el hidrocloreto de 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:

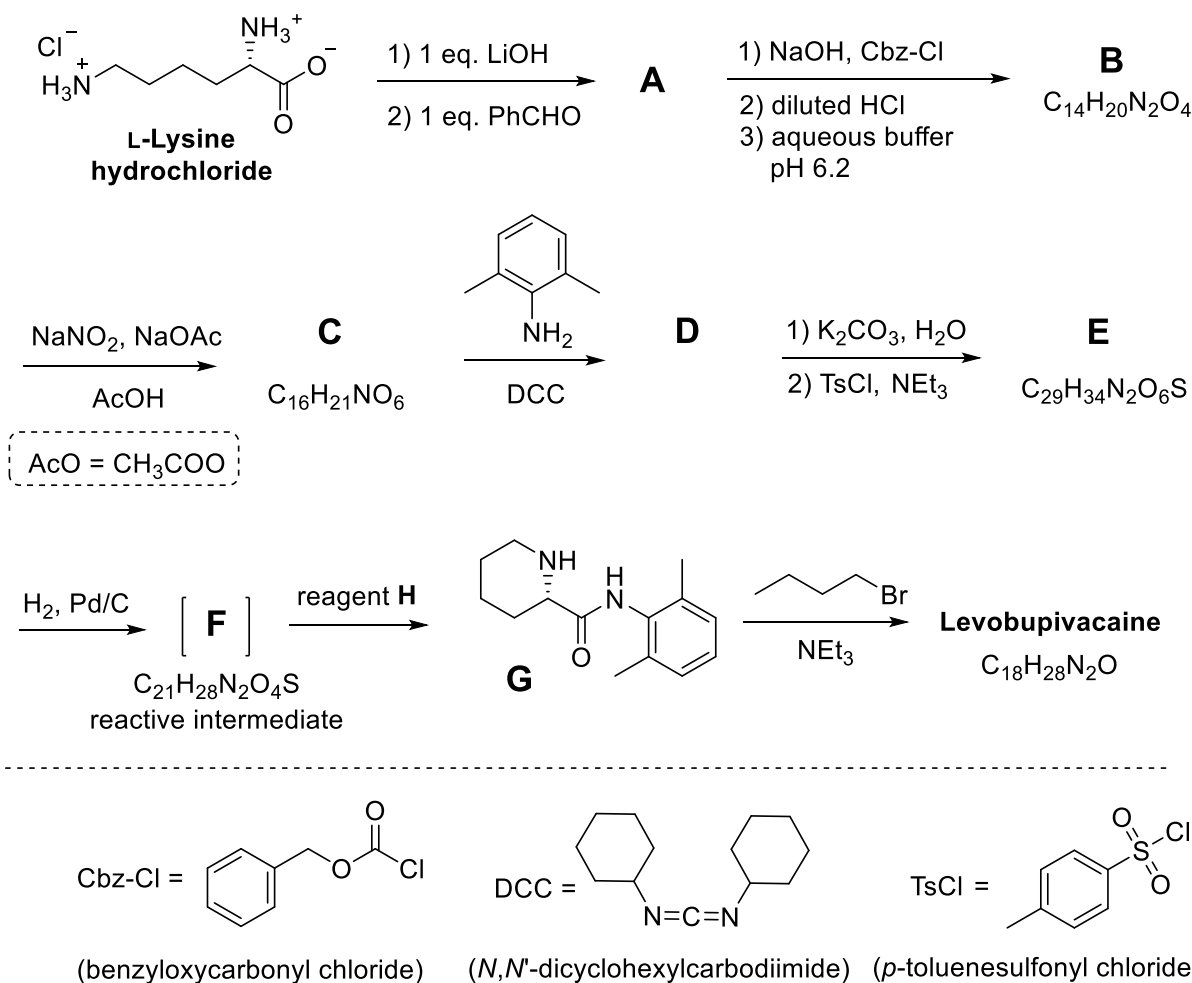
- ☐ Todos los L-aminoácidos naturales son levorrotatorios.
☐ Los L-aminoácidos naturales pueden ser levorrotatorios y dextrorrotatorios.
☐ Todos los L -aminoácidos naturales son (S).
☐ Todos los L-aminoácidos son (R).

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 está disponible para reaccionar.

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

Complejo

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



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

4. **Escriba** la estructura del compuesto **A**, incluyendo su 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. **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 del 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 es usado en la síntesis para permitir la:

- ☐ 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**:

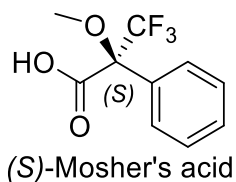
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl diluído | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ diluído | ☐ NaOH diluído |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

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

Levobupivacaína 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 en amida usando el ácido de Mosher (vea 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 formarse de la lisina 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 diastereoisómeros

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

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">☐ Espectroscopía de RMN.☐ Cromatografía líquida.☐ Espectrometría de masa.☐ Espectroscopía de UV-vis. |
|---|