

**PRUEBA TEÓRICA**  
**40 th International Chemistry Olimpiad**  
**CAMBRIDGE/OXFORD (REINO UNIDO), 2009**



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009



### Instrucciones

- Escribe tu nombre en todas las páginas y asegúrate de que tu código de estudiante está escrito en la parte superior derecha de cada una de ellas.
- Tienes 5 horas para resolver los problemas. Empieza solamente cuando te den la orden "START".
- Usa únicamente la calculadora que te han dado.
- Todos los resultados deben escribirse en las casillas apropiadas. Todo lo que escribas fuera no será tenido en cuenta. Si necesitas papel en sucio, usa el reverso de las hojas.
- Escribe los cálculos en las casillas. Si no los escribes y únicamente pones el resultado final de un cálculo complicado, no te lo puntuarán.
- **Las respuestas numéricas no tienen sentido sin las unidades apropiadas. Te penalizarán severamente si no las pones cuando sea necesario.** También deberás tener cuidado al escribir las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
- Considera ideales todos los gases.
- Debes dejar de trabajar inmediatamente cuando te den la señal de "STOP". Un retraso te puede costar la descalificación en el examen.
- Cuando termines tu examen, introduce todas las hojas en el sobre que te han dado. No cierres el sobre.
- No abandones el aula de examen hasta que te lo digan los supervisores.
- Este cuadernillo de examen tiene **42** páginas.
- Está disponible una versión oficial en inglés por si la quieres consultar.



NAME:

STUDENT CODE:

### Constantes físicas

Nombre	Símbolo	Valor
Número de Avogadro	$N_A$	$6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de los gases	$R$	$8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F$	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Velocidad de la luz	$c$	$2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante de Planck	$h$	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Presión estándar	$p^\circ$	$10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$p_{\text{atm}}$	$1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Origen en escala Celsius		$273,15 \text{ K}$
Aceleración de la gravedad	$g$	$9,807 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Magnetón de Bohr (BM)	$\mu_B$	$9,274015 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$

### Fórmulas útiles

Volumen de un cubo  $V = l^3$

Volumen de una esfera  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

Energía potencial gravitatoria  $E = mgh$

Ecuación de los gases ideales  $pV = nRT$

Ecuación de Arrhenius  $k = A \exp(-E_a / RT)$

Momento magnético de spin  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$  Magnetones Bohr (BM)



NAME:

STUDENT CODE:

Periodic table with relative atomic masses

1 H 1.008																	18 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 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	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 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac <sup>+</sup>															

*Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
+Actinides	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



NAME:

STUDENT CODE:

Problema 1

10% del total

Determinación de la constante de Avogadro

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Total
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

Para determinar la constante de Avogadro se han utilizado diferentes métodos. Tres de ellos se presentan a continuación.

**Método A - (Moderno). A partir de datos de difracción de rayos X.**

Se llama celdilla unidad a la unidad más pequeña que se repite en la estructura de un cristal. Por este método moderno se ha encontrado que la celdilla unidad de un cristal de oro tiene una estructura cúbica centrada en las caras (estructura cúbica que tiene un átomo en cada vértice del cubo y otro en el centro de cada cara del cubo). El lado de la celdilla unidad mide 0,408 nm.

- a) Dibuja la celdilla unidad y calcula cuántos átomos de oro contiene.

Celdilla unidad:

Número de átomos de Au en la celdilla unidad:



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

- b) La densidad del Au es  $1,93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Calcula el volumen y la masa de la celdilla unidad cúbica.

Volumen:

Masa:

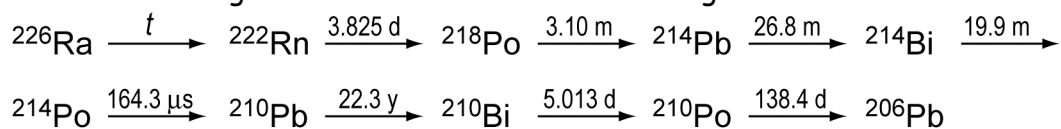
- c) Si se conoce que la masa atómica relativa del Au es 196,97; calcula la masa de un átomo de oro y la constante de Avogadro.

Masa de un átomo de Au:

Constante de Avogadro:

**Método B - (Rutherford, 1911). A partir de desintegraciones radiactivas.**

La serie de desintegración radiactiva del  $^{226}\text{Ra}$  es la siguiente:



Los valores indicados son tiempos de vida media y las unidades correspondientes son: y = años, d = días, m = minutos. La primera desintegración marcada en la flecha como  $t$ , tiene un tiempo de vida media mucho mayor que todos los demás.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

- d) Identifica cuales son las desintegraciones  $\alpha$  y  $\beta$  y márcalo con una **X** en el cuadro correspondiente de la siguiente tabla.

	Desintegración $\alpha$	Desintegración $\beta$
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

- e) Una muestra pura que contenía 192 mg de  $^{226}\text{Ra}$  se estudió durante 40 días. Identifica el primer isótopo de esta serie (excluyendo el Ra) que, al cabo de este tiempo, sigue siendo inestable.

- f) La velocidad total de desintegración  $a$  de la muestra anterior, determinada por centelleo, fue de 27,7 GBq, (donde 1 Bq = 1 centelleo·s<sup>-1</sup>). Calcula el número de partículas  $a$  emitidas por una muestra de este isótopo sellada durante 163 días.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

- 
- g) Después de 163 días se encontró que la muestra contenía  $10,4 \text{ mm}^3$  de He, medidos a 101325 Pa y 273 K. A partir de estos datos, calcula la constante de Avogadro.

- h) Se conoce que la masa isotópica relativa del  $^{226}\text{Ra}$  "medida por espectrometría de masas", es igual a 226,25. Utiliza el valor de la constante de Avogadro encontrada en los textos ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) para calcular: el número de átomos de  $^{226}\text{Ra}$  contenidos en la muestra original,  $n_{\text{Ra}}$ , la constante de desintegración,  $\lambda$  y el tiempo de vida media,  $t$ , del  $^{226}\text{Ra}$  (en años). Tienes que considerar únicamente las desintegraciones que llegan hasta el isótopo identificado en el apartado (e), pero no incluirlo.





41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

$n_{Ra} =$

$\lambda =$

$t =$

**Método C - (Perrin, 1909). Dispersión de partículas.**

Una de las primeras determinaciones precisas de la constante de Avogadro se llevó a cabo estudiando la distribución vertical, por efecto de la gravedad, de partículas coloidales suspendidas en agua. En uno de estos experimentos, se preparó una suspensión de partículas de radio  $2,12 \times 10^{-7}$  m y densidad  $1,206 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  en agua a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después de un tiempo suficiente para permitir alcanzarse el equilibrio, se encontró que los números promedio de partículas, observadas por unidad de volumen a cuatro alturas diferentes desde el fondo del tubo, fueron las que se indican en la siguiente tabla:

altura / $10^{-6}$ m	5	35	65	95
número promedio por unidad de volumen	4,00	1,88	0,90	0,48

- i) Considera que las partículas son esféricas y calcula la masa,  $m$ , de una partícula; la masa de agua desplazada,  $m_{H_2O}$ ; y la masa efectiva,  $m^*$ , de la partícula en agua teniendo en cuenta la flotación (es decir considerando el empuje hacia arriba del agua desplazada). La densidad del agua es  $999 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

$m =$

$m_{H_2O} =$

$m^* =$

En el equilibrio, el número de las partículas por unidad de volumen a diferentes alturas puede ser representado por la distribución de Boltzmann.

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

donde  $n_h$  es el número de partículas por unidad de volumen a la altura  $h$ ,

$n_{h_0}$  es el número de partículas por unidad de volumen a la altura de referencia  $h_0$ ,

$E_h$  es la energía potencial gravitacional por mol de partículas a la altura  $h$  con respecto a la energía de las partículas en el fondo del tubo,

$R$  es la constante de los gases,  $8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

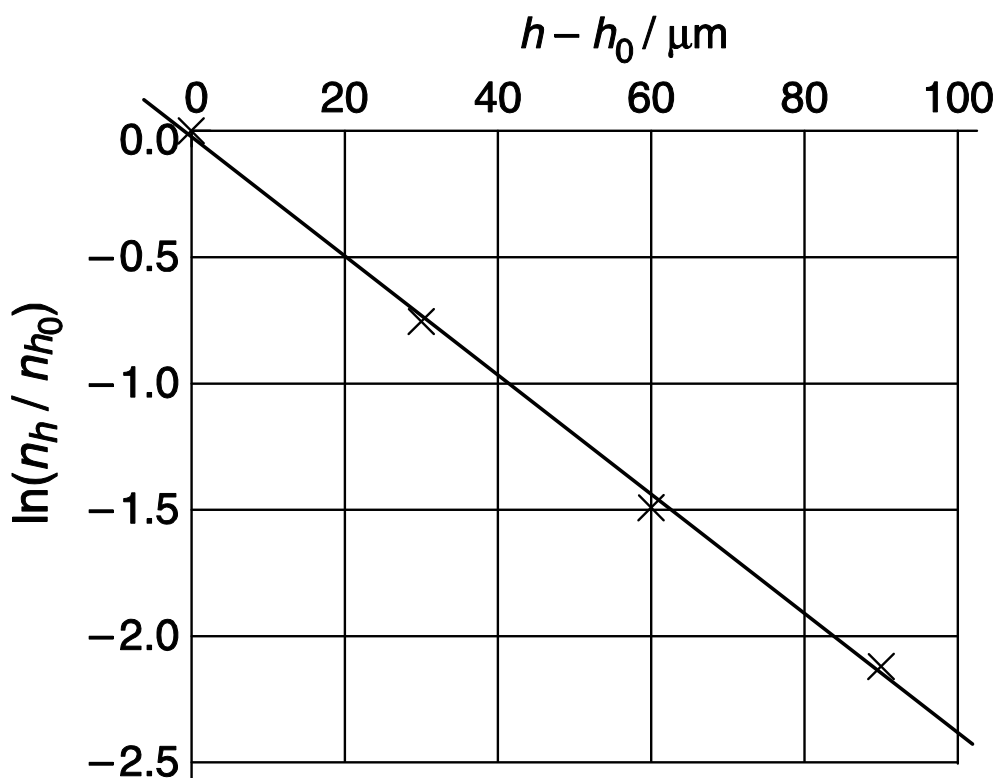
A continuación, se muestra la gráfica de  $\ln(n_h / n_{h_0})$  frente a  $(h - h_0)$ . Se considera como altura de referencia  $5 \text{ }\mu\text{m}$  desde el fondo del tubo.



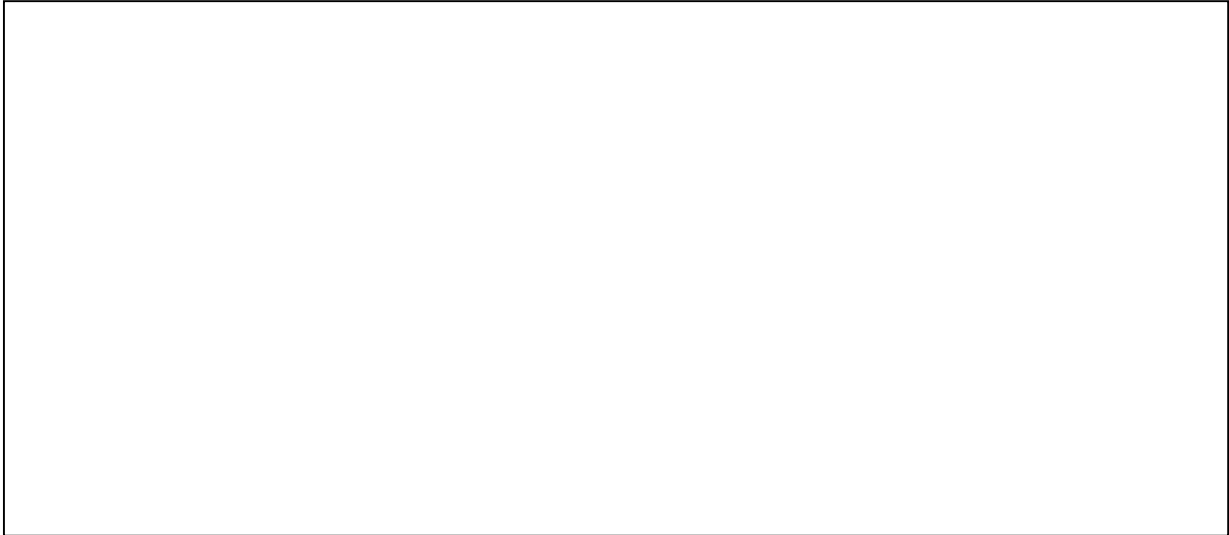
41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

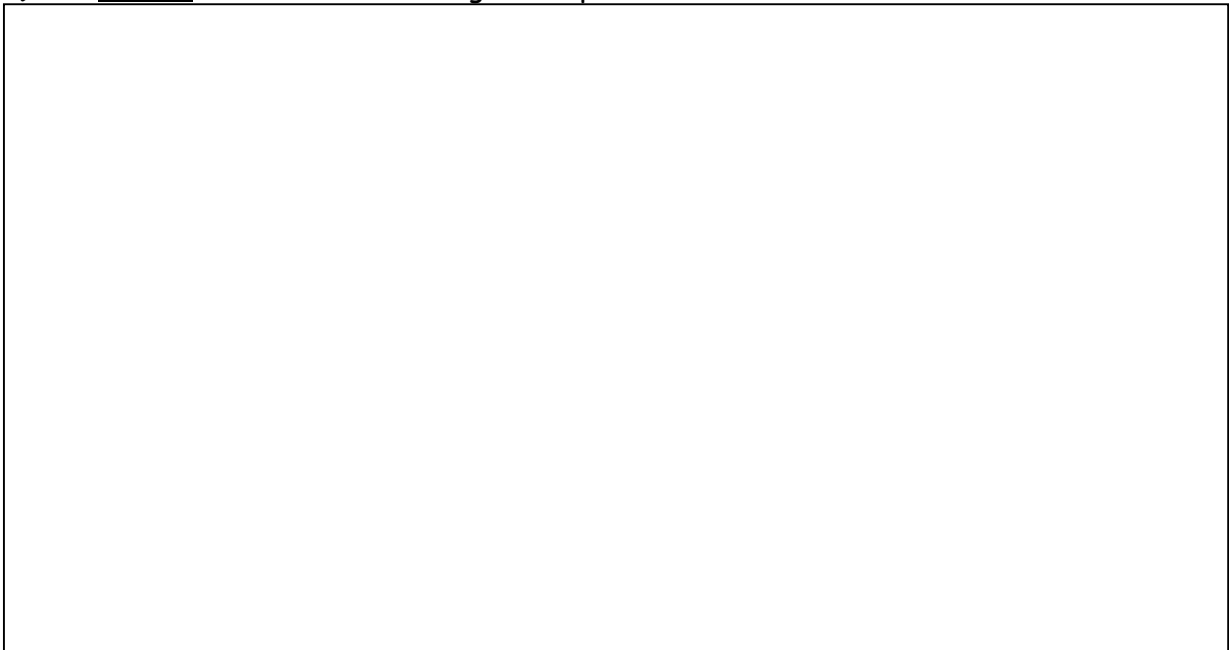
STUDENT CODE:



j) Deduce una expresión para la pendiente (gradiente) de la recta.



k) Calcula la constante de Avogadro a partir de estos datos.





NAME:

STUDENT CODE:

Problema 2

10% del total

Formación interestelar de H<sub>2</sub>

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

Cuando dos átomos colisionan en el espacio interestelar la energía de la molécula resultante suele ser tan grande que la molécula se disocia inmediatamente. Los átomos de hidrógeno sólo dan lugar a moléculas de H<sub>2</sub> estables cuando reaccionan sobre la superficie de partículas de polvo. Las partículas de polvo adsorben la mayor parte de la energía sobrante y la molécula de H<sub>2</sub> recién formada se desorbe rápidamente. Este problema estudia dos modelos cinéticos para la formación de H<sub>2</sub> sobre la superficie de partículas de polvo.

En ambos modelos, la constante de velocidad para la adsorción de los átomos de H sobre la superficie de partículas de polvo es  $k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . El número de átomos de H por unidad de volumen (densidad en número) en el espacio interestelar es  $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ .

[Nota: en lo sucesivo, se van a considerar el número de átomos adsorbidos en la superficie y el número de átomos por unidad de volumen (densidad en número) en la fase gaseosa como si se tratase de concentraciones en las ecuaciones de velocidad. Por tanto, las unidades de las constantes de velocidad pueden resultarte extrañas. Las unidades de las velocidades de reacción son número de átomos o moléculas por unidad de tiempo.]

- a) Calcula la velocidad a la que se adsorben los átomos de H sobre una partícula de polvo. Supóngase que esta velocidad se mantiene constante.



NAME:

STUDENT CODE:

La desorción de átomos de H es una reacción de primer orden con respecto al número de átomos adsorbidos. La constante de velocidad de esta etapa de desorción es  $k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

- b) Suponiendo que solamente tienen lugar los procesos de adsorción y desorción, calcula el número de átomos de H,  $N$ , sobre la superficie de una partícula de polvo en el equilibrio.

Los átomos de H se mueven sobre la superficie. Cuando se encuentran dos átomos, éstos reaccionan para formar  $\text{H}_2$ , y entonces se desorbe la molécula. Los dos modelos cinéticos que se van a estudiar difieren en el planteamiento de las etapas del mecanismo de reacción, pero ambos comparten las mismas constantes de velocidad,  $k_a$ ,  $k_d$ , y  $k_r$ , para la adsorción, desorción, y reacción bimolecular. Estas constantes se dan a continuación:

$$k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$



NAME:

STUDENT CODE:

**Modelo A**

Se supone que la reacción de formación de  $H_2$  es de segundo orden. La velocidad de desaparición de átomos de H por reacción sobre una partícula de polvo es  $k_r N^2$ .

- c) Escribe una ecuación para la variación de  $N$  con el tiempo, considerando la adsorción, la desorción y la reacción bimolecular. Suponiendo que se cumplen las condiciones del estado estacionario, determina el valor de  $N$ .

$N =$

- d) Calcula la velocidad de formación de  $H_2$  por partícula de polvo en este modelo.

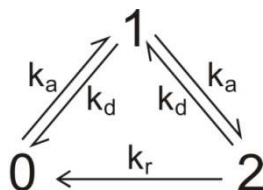


NAME:

STUDENT CODE:

### Modelo B

El modelo B intenta analizar la probabilidad de que las partículas de polvo lleven 0, 1 ó 2 átomos de H. Los tres posibles estados se relacionan por medio del siguiente esquema de reacción. Se supone que no hay más de 2 átomos adsorbidos simultáneamente.



Se denomina  $x_0$ ,  $x_1$  y  $x_2$  a las fracciones de partículas de polvo existentes en los estados 0, 1 y 2, respectivamente. Estas fracciones se usan exactamente igual que si fueran concentraciones en las ecuaciones cinéticas siguientes. Para un sistema en el estado  $m$  con una fracción  $x_m$ , las velocidades de los tres posibles procesos son:

Velocidad de adsorción ( $m \rightarrow m+1$ ) =  $k_a[H]x_m$

Velocidad de desorción ( $m \rightarrow m-1$ ) =  $k_d m x_m$

Velocidad de reacción ( $m \rightarrow m-2$ ) =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

- e) Escribe las ecuaciones para las velocidades,  $dx_m/dt$ , de las fracciones  $x_0$ ,  $x_1$  y  $x_2$ .





NAME:

STUDENT CODE:

- f) Suponiendo que se cumplen las condiciones del estado estacionario, utiliza las ecuaciones de velocidad anteriores para deducir las expresiones de las relaciones  $x_2/x_1$  y  $x_1/x_0$  y calcula el valor de estas relaciones.

- g) Calcula las fracciones  $x_0$ ,  $x_1$  y  $x_2$  en estado estacionario.  
[Si no has podido determinar el valor de las relaciones en el apartado (f), utiliza  $x_2/x_1 = a$  y  $x_1/x_0 = b$  y expresa el resultado algebraicamente].



NAME:

STUDENT CODE:

h) Calcula la velocidad de formación de  $H_2$  por partícula de polvo en este modelo.

i) Hasta ahora no ha sido posible medir la velocidad de esta reacción experimentalmente, pero se ha obtenido un valor de  $9,4 \times 10^{-6} s^{-1}$  para esta velocidad mediante simulaciones con ordenador. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones se pueden aplicar a cada uno de estos modelos en estas condiciones? Señala la casilla del modelo que se puede aplicar.

Afirmación	Modelo A	Modelo B	Ninguno
La etapa determinante de la velocidad es la adsorción de átomos de H.			
La etapa determinante de la velocidad es la desorción de moléculas de $H_2$ .			
La etapa determinante de la velocidad es la reacción bimolecular de átomos de H sobre la superficie.			
La etapa determinante de la velocidad es la adsorción del segundo átomo de H.			
La suposición de que la reacción es independiente del número de átomos adsorbidos conduce a un importante error (por lo menos, un factor dos).			
El limitar a 2 el número de átomos adsorbidos en cada partícula conduce a un importante error (por lo menos, un factor dos).			



NAME:

STUDENT CODE:

Problema 3

9% del total

Plegamiento de proteínas

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

La reacción de desnaturalización de muchas proteínas pequeñas puede representarse por el siguiente equilibrio:



Supóngase que esta reacción tiene lugar en un único paso. Este equilibrio cambia con la temperatura; la temperatura de desnaturalización,  $T_m$ , se define como la temperatura a la cual la mitad de las moléculas están plegadas y la otra mitad desnaturalizadas.

Se ha medido en función de la temperatura, en el intervalo de 58 a 66 °C, la intensidad de la señal de fluorescencia a una longitud de onda de 356 nm de una muestra de la proteína inhibidora de quimotripsina 2 (Chymotrypsin Inhibitor 2, abreviadamente CI2) de concentración 1,0  $\mu\text{M}$ :

Temperatura /°C	58	60	62	64	66
Intensidad de fluorescencia (unidades arbitrarias)	27	30	34	37	40

Una muestra de concentración 1,0  $\mu\text{M}$  en la que todas las moléculas de proteína están plegadas da una señal de fluorescencia de 21 unidades a 356 nm. Una muestra de concentración 1,0  $\mu\text{M}$  en la que todas las moléculas de proteína están desnaturalizadas da una señal de fluorescencia de 43 unidades.



NAME:

STUDENT CODE:

- a) Suponiendo que la intensidad de fluorescencia de cada especie es directamente proporcional a su concentración, calcula la fracción,  $x$ , de moléculas desnaturalizadas presente a cada temperatura.

Temp /°C	58	60	62	64	66
$x$					

- b) Escribe una expresión para la constante de equilibrio,  $K$ , en función de  $x$ . A partir de ella, calcula el valor de  $K$  a cada temperatura.

Temp /°C	58	60	62	64	66
$K$					



NAME:

STUDENT CODE:

- c) Estima el valor de  $T_m$  para esta proteína (con una precisión de  $1^\circ\text{C}$ ).

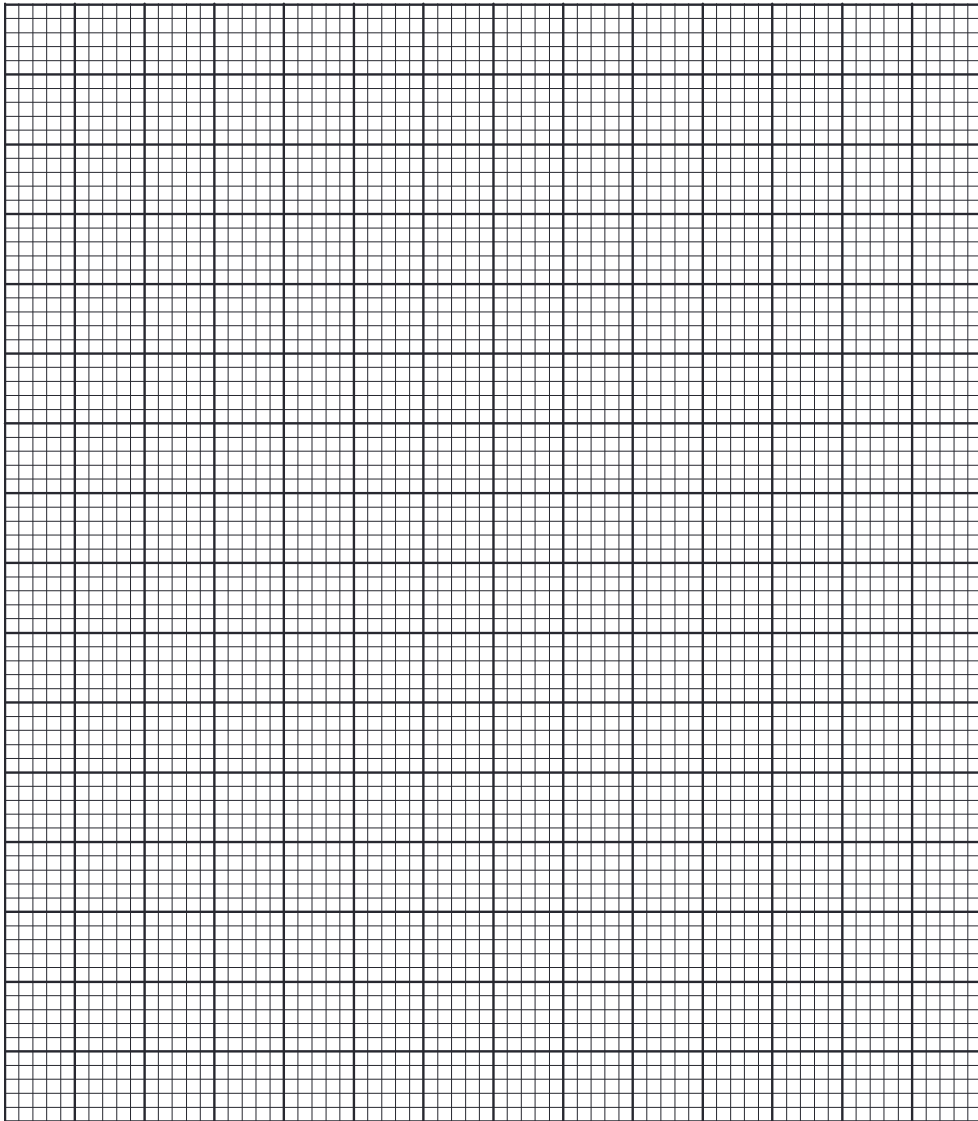
$T_m =$

Suponiendo que los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la reacción de desnaturalización de la proteína no varían con la temperatura, se puede escribir:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

donde  $C$  es una constante.

- d) Dibuja la gráfica que te permita determinar los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para la reacción de desnaturalización de la proteína.



$$\Delta H^\circ =$$

$$\Delta S^\circ =$$

Si no has podido calcular los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , usa los siguientes valores (incorrectos) para el apartado siguiente:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 250 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



NAME:

STUDENT CODE:

- e) Calcula la constante de equilibrio para la reacción de desnaturalización a 25°C.

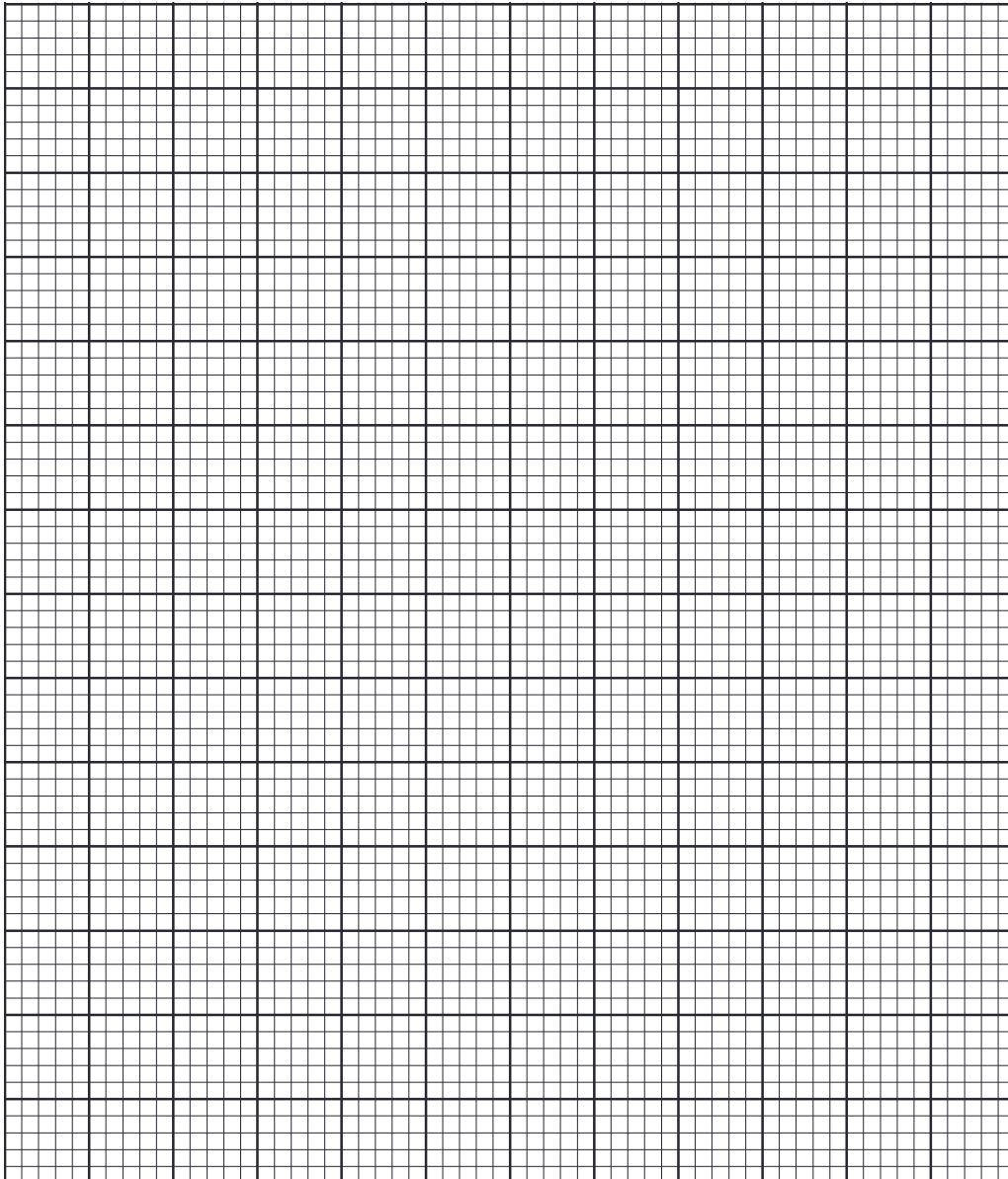
$K =$

Si no has podido calcular el valor de  $K$ , utiliza el siguiente valor incorrecto para el siguiente apartado:  $K = 3,6 \times 10^{-6}$

La constante de velocidad de primer orden para la reacción de plegamiento de la proteína CI2 se puede determinar monitorizando la intensidad de fluorescencia cuando una muestra de proteína desnaturalizada se vuelve a plegar (típicamente cuando se cambia el pH de la disolución). Se ha medido a 25 °C la concentración de la proteína desnaturalizada cuando una muestra 1,0  $\mu\text{M}$  de CI2 desnaturalizada se vuelve a plegar (renaturalización):

tiempo / ms	0	10	20	30	40
concentración / $\mu\text{M}$	1	0,64	0,36	0,23	0,14

- f) Dibuja la gráfica que te permite determinar el valor de la constante de velocidad para la reacción de plegamiento de la proteína,  $k_f$ , a 25 °C.



$k_f =$

Si no has podido calcular el valor de  $k_f$ , utiliza el siguiente valor incorrecto para los siguientes apartados:  $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$ .



- g) Determina el valor de la constante de velocidad para la reacción de *desnaturalización*,  $k_u$ , a 25 °C.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

$k_u =$

- h) A 20 °C, la constante de velocidad de la reacción de plegamiento de la proteína es  $33 \text{ s}^{-1}$ . Calcula la energía de activación para la reacción de plegamiento de la proteína.

Energía de activación =



NAME:

STUDENT CODE:

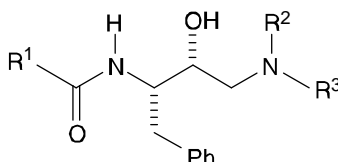
Problema 4

9% del total

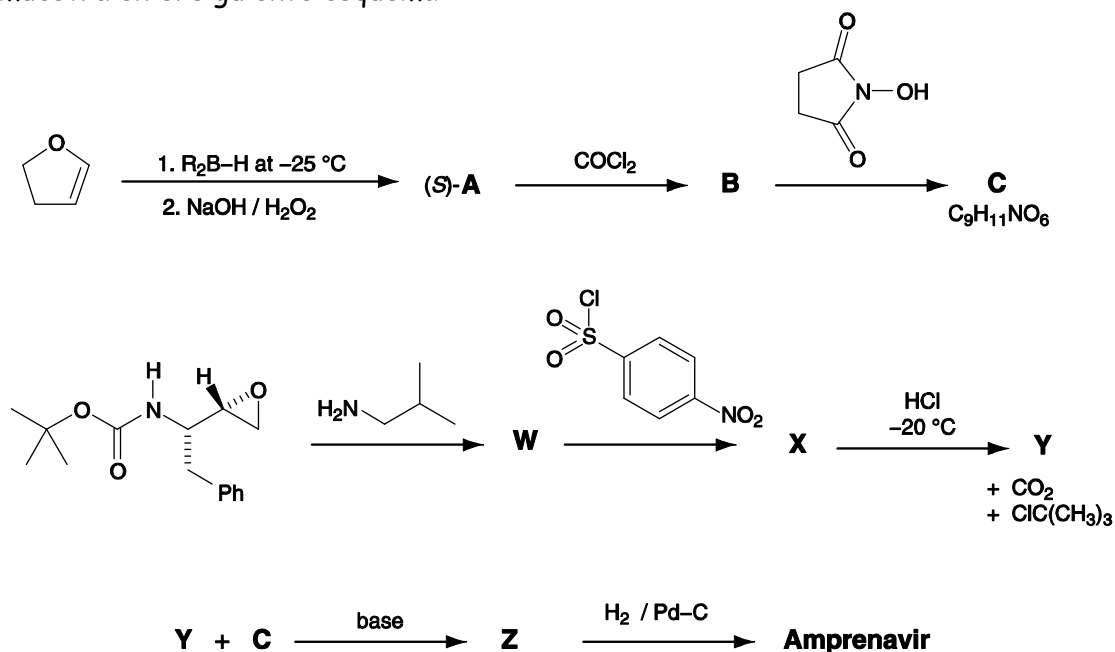
Síntesis de Amprenavir

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Total
4	3	2	3	3	2	3	3	23

Los fármacos anti VIH, conocidos como *inhibidores de proteasas*, funcionan bloqueando el sitio activo de una de las enzimas empleadas en el ensamblaje de los virus en la célula. Hay dos fármacos eficaces, *saquinavir* y *amprenavir*, que contienen la unidad estructural mostrada a continuación, la cual imita el estado de transición en la enzima. En esta estructura,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan cualquier átomo o grupo diferente del hidrógeno.



El *amprenavir* se puede sintetizar mediante la ruta de síntesis convergente que se muestra en el siguiente esquema:



El reactivo  $R_2B-H$  empleado en el primer paso es quiral. El producto **A** se forma como enantiómero S.

Tres de las señales del espectro de RMN de  $^1H$  del amprenavir desaparecen al añadir  $D_2O$ :  $\square$  4,2 (2H),  $\square$  4,9 (1H) y  $\square$  5,1 (1H).



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

Escribe las estructuras para los intermedios **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y**, **Z**, y para el *amprenavir*. Tus respuestas deben mostrar claramente la estereoquímica de cada centro quiral.

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

<b>C</b>
----------

<b>W</b>
----------



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

X

Y

**Z**



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

**NAME:**

**STUDENT CODE:**

---

**Amprenavir**



NAME:

STUDENT CODE:

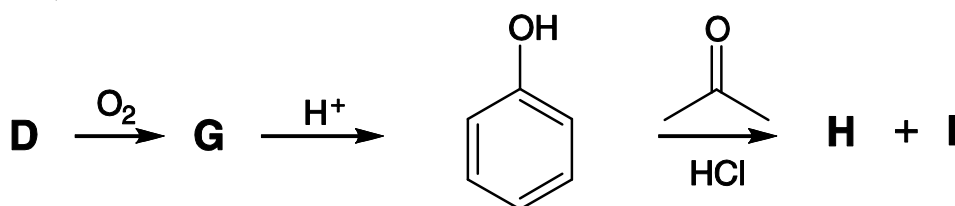
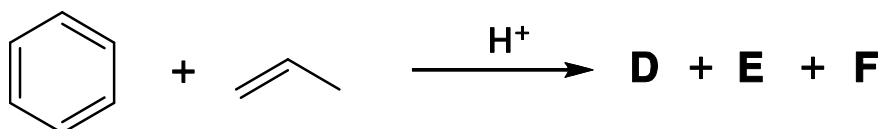
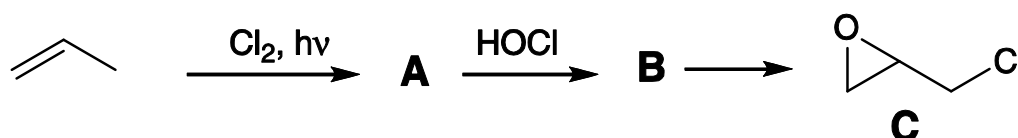
Problema 5

10% del total

Resinas epoxi

5a	5a	5b	5c	5c	5c	5d	5e	5f	5g	5h	5h	5h	5i	5j	5k	Total
A	B		D	E	F	G	H		I	J	K	L	M	N	O	
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

La síntesis de las resinas epoxi es una industria a nivel mundial con una facturación multimillonaria. Las resinas epoxi son adhesivos muy eficientes que se sintetizan a partir de la reacción de un bis-epóxido con una diamina. El bis-epóxido se prepara a partir de **H** y epiclorhidrina, **C**. Los compuestos **C** y **H** se pueden sintetizar de acuerdo con los esquemas de síntesis que se muestran a continuación:



La síntesis de epiclorhidrina **C** empieza con la reacción del propeno con cloro en presencia de luz.



NAME:

STUDENT CODE:

a) Dibuja las estructuras de **A** y **B**:

**A**

**B**

b) Escribe la fórmula de un reactivo adecuado para la conversión de **B** en la epiclorhidrina **C**:

La síntesis de **H** empieza con la reacción del benceno con propeno en presencia de un ácido que actúa como catalizador, el producto mayoritario de la reacción es **D**, siendo **E** y **F** los productos de reacción minoritarios.

c) Dibuja las estructuras de **D**, **E**, y **F** a partir de los siguientes datos:

**D**: Composición elemental: C 89,94%, H 10,06%; 6 señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

**E:** Composición elemental: C 88,82%, H 11,18%; 4 señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$

**F:** Composición elemental: C 88,82%, H 11,18%; 5 señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$

<b>D</b>	<b>E</b>
<b>F</b>	

Burbujeando oxígeno a través de una disolución caliente de **D** se obtiene **G**, el cual, cuando se expone a ácidos, se transforma en fenol (hidroxibenceno) y acetona (propanona).

El compuesto **G** hace cambiar a un color azul oscuro el papel indicador impregnado con yoduro y almidón. El compuesto **G** tiene 6 señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y las siguientes señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ :  $\delta$  7,78 (1H, s), 7,45-7,22 (5H, m), 1,56 (6H, s); la adición de  $\text{D}_2\text{O}$  hace desaparecer la señal de  $\delta$  = 7,78.

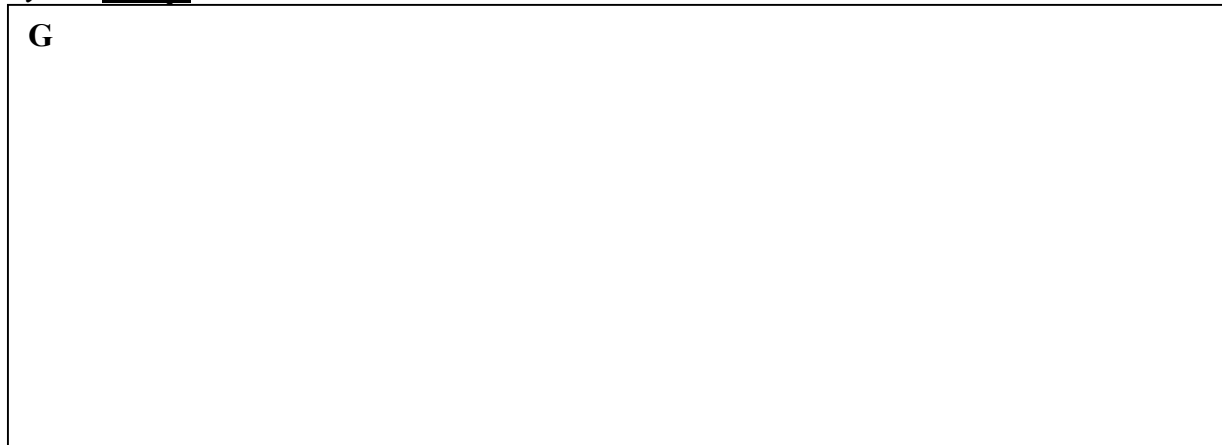




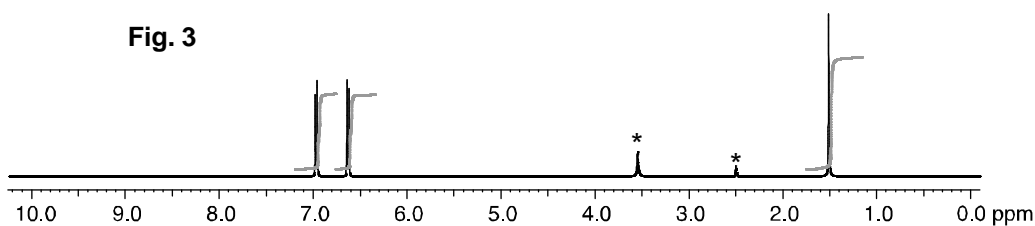
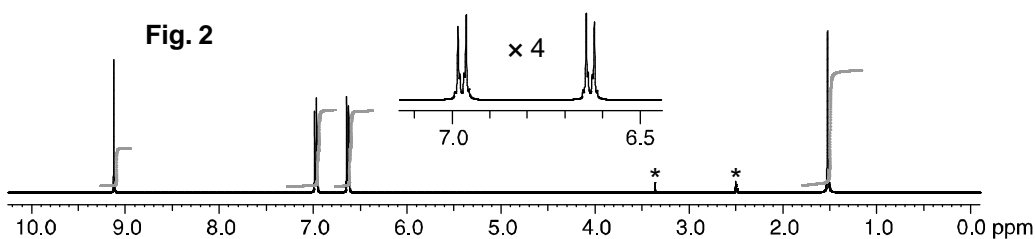
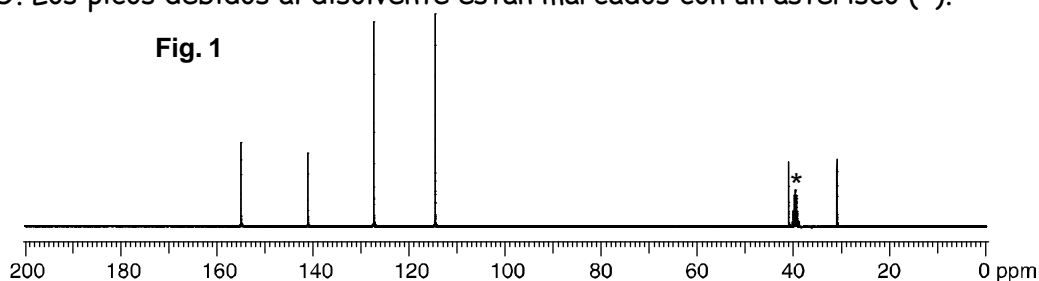
NAME:

STUDENT CODE:

d) Dibuja la estructura de **G**.



La exposición de fenol y acetona a ácido clorhídrico da el compuesto **H**. En la Fig. 1 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **H**. En la Fig. 2 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , donde hay una expansión a 4 aumentos de la región de 6,5 - 7,1 ppm. En la Fig. 3 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  después de adicionar una gota de  $\text{D}_2\text{O}$ . Los picos debidos al disolvente están marcados con un asterisco (\*).





41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

e) Dibuja la estructura de **H**.

**H**

f) Dibuja la estructura resonante del fenol que explica la regioselectividad para la formación de **H**.

En la reacción del fenol con acetona, también se forma un segundo compuesto, **I**. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **I** tiene 12 señales. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  tiene las siguientes señales:  $\delta$  7,50-6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s); la adición de  $\text{D}_2\text{O}$  hace desaparecer las señales de  $\delta$  = 5,19 y 4,45

g) Dibuja la estructura de **I**.

I

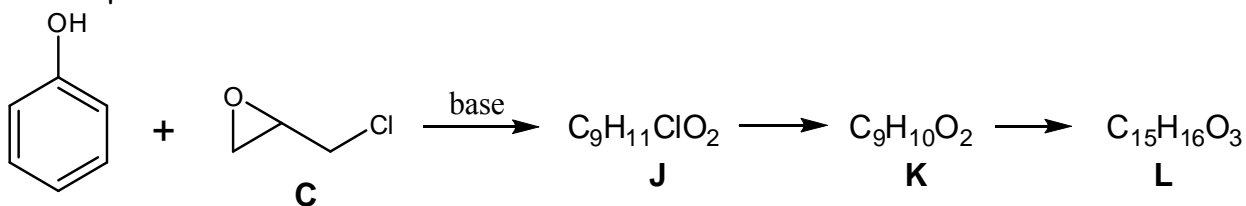


41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

Un exceso de fenol reacciona con la epíclorhidrina **C** en presencia de una base para dar el compuesto **L** que tiene 6 señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Si la reacción se para antes de que se haya completado, se pueden aislar los compuestos **J** y **K**. El compuesto **L** se forma a partir del compuesto **K** y el compuesto **K** se forma a partir del compuesto **J**.



h) Dibuja las estructuras de **J**, **K** y **L**.

<p><b>J</b></p>	<p><b>K</b></p>
-----------------	-----------------

L

Al tratar **H** con un gran exceso de la epiclorohidrina **C** y una base da como producto de reacción un bis-epóxido monomérico **M**. El compuesto **M** no contiene átomos de cloro ni grupos OH.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

i) Dibuja la estructura de **M**.

M

Al tratar **H** con un pequeño exceso de epiclorohidrina y una base da **N**. El compuesto **N** tiene la forma grupo\_final1-[unidad que se repite]<sub>n</sub>- grupo\_final2 donde *n* puede tomar valores aproximadamente entre 10 - 15. El compuesto **N** no contiene átomos de cloro y contiene un grupo OH en cada [unidad que se repite].

j) Dibuja la estructura de **N** en la forma:

grupo\_final1-[unidad que se repite]<sub>n</sub>- grupo\_final2

N

- k) Dibuja la [unidad que se repite] de la resina epoxi **O** que se forma en la reacción del bis-epóxido **M** con 1,2-etanodiamina.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

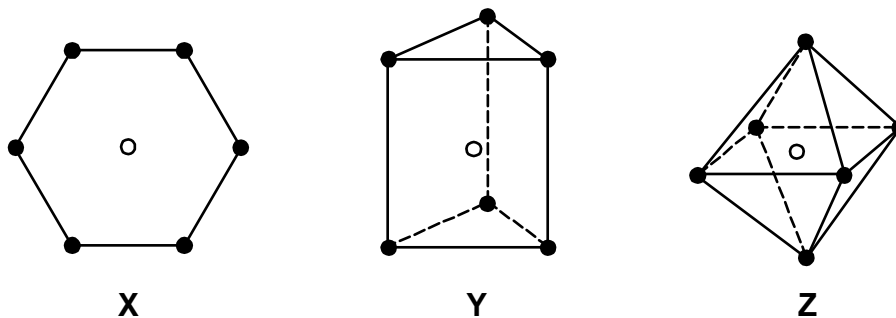
**Problema 6**

**12% del total**

**Complejos de metales de transición**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Total
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

Alfred Werner usó la técnica del 'conteo de isómeros' para deducir la estructura de complejos metálicos con número de coordinación seis. Tres de las formas consideradas se muestran a continuación.



En cada estructura, el círculo en blanco muestra la ubicación del átomo metálico central y los círculos negros, la ubicación de los ligandos. La estructura **X** es hexagonal plana, la estructura **Y** es prisma trigonal y la estructura **Z** es octaédrica. Para cada una de las tres formas, sólo hay una estructura en la cual todos los ligandos son iguales, es decir, cuando el complejo tiene la fórmula general  $MA_6$ , siendo  $A$  el ligando. Sin embargo, cuando los ligandos aquirales  $A$  son sustituidos por uno o más ligandos aquirales diferentes, es posible la aparición de isómeros geométricos en cada estructura. También es posible que uno o más de estos isómeros geométricos sea ópticamente activo y que existan como pares de enantiómeros.

- a) Completa la tabla de la página siguiente, indicando cuántos isómeros geométricos pueden formarse para cada estructura **X**, **Y**, y **Z** cuando los ligandos monodentados  $A$  son sustituidos por ligandos monodentados  $B$  o por ligandos bidentados simétricos, denominados  $C-C$ . El ligando bidentado  $C-C$  sólo puede enlazarse con dos átomos en posiciones adyacentes, esto es, aquellas posiciones conectadas por una línea en las estructuras **X**, **Y**, y **Z**.

En cada caso, escribe el número de isómeros geométricos en el espacio proporcionado. Si uno de los isómeros existe como un par de enantiómeros, incluye un asterisco, \*, en la casilla. Si dos de ellos existen como pares de enantiómeros, incluye dos asteriscos y así sucesivamente. Por ejemplo, si piensas que hay cinco isómeros geométricos de una estructura particular, tres de los cuales son pares de enantiómeros, escribe 5\*\*\*.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

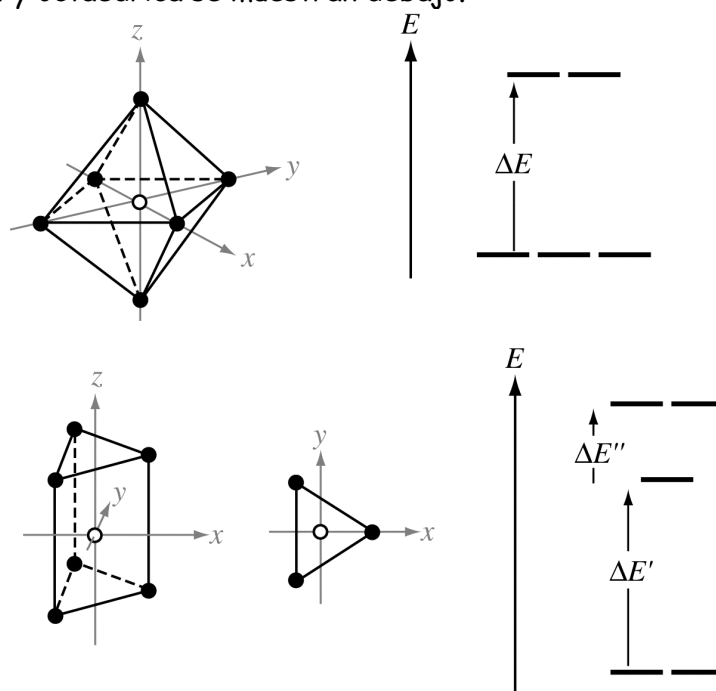
NAME:

STUDENT CODE:

	Número de isómeros geométricos esperados		
	Hexagonal plana <b>X</b>	Prisma trigonal <b>Y</b>	Octaédrica <b>Z</b>
$MA_6$	1	1	1
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			

$MA_3B_3$			
$MA_4(C\equiv C)$			
$MA_2(C\equiv C)_2$			
$M(C\equiv C)_3$			

No hay complejos conocidos que adopten la geometría hexagonal plana **X**, pero sí se conocen estructuras con geometrías tanto prisma trigonal **Y** como octaédrica **Z**. En estos complejos, los orbitales *d* del metal tienen diferentes energías dependiendo de la geometría del complejo. Los patrones de desdoblamiento para las geometrías prisma trigonal y octaédrica se muestran debajo.



Las diferencias de energía,  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  and  $\Delta E''$  dependen de cada complejo en particular.

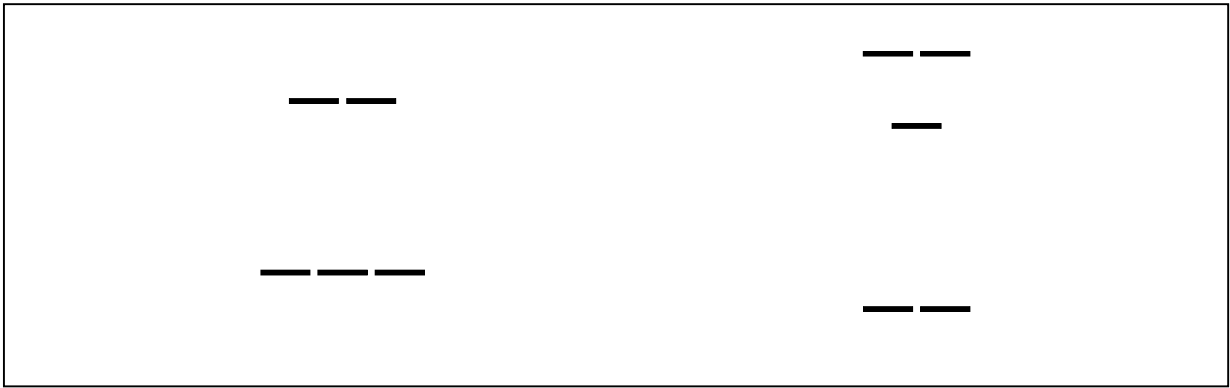


41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

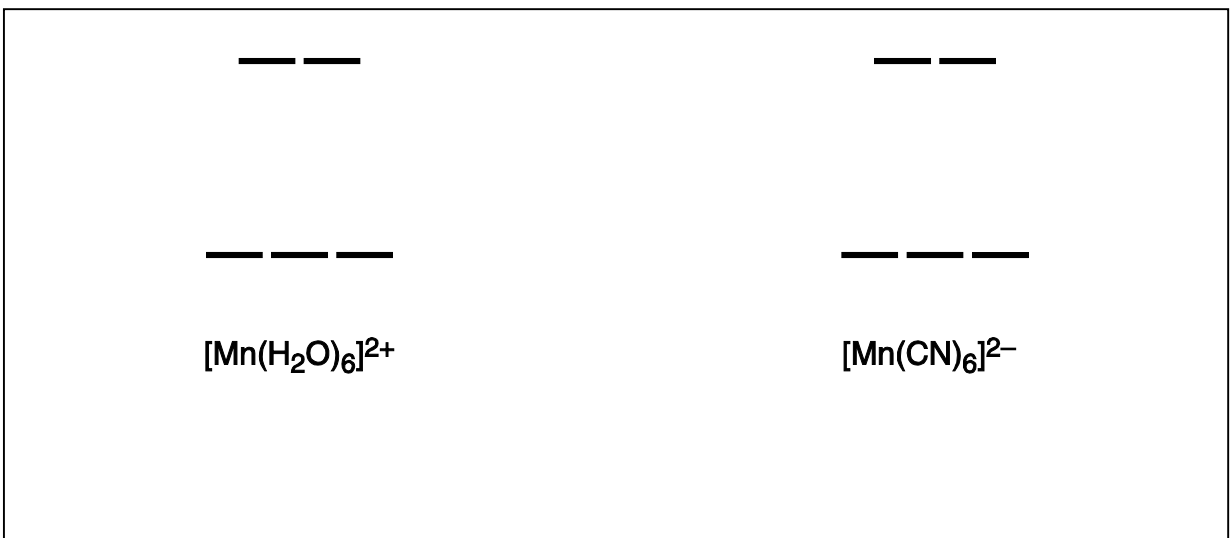
STUDENT CODE:

- b) Para cada patrón de desdoblamiento mostrado debajo, asigna cada línea al orbital *d* que corresponda.



Los dos complejos  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  y  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  son octaédricos. Uno tiene un momento magnético de 5,9 BM y el otro posee un momento magnético de 3,8 BM. Debes decidir qué momento magnético corresponde a cada uno de ellos.

- c) En el diagrama mostrado debajo, dibuja la distribución electrónica para cada complejo.



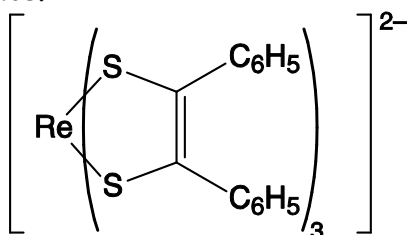




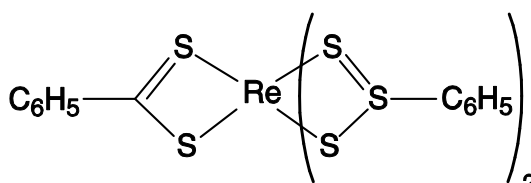
NAME:

STUDENT CODE:

Se han medido los momentos magnéticos de los complejos **A** y **B** mostrados debajo, obteniéndose los valores 1,9 y 2,7 BM. Debes decidir cuál corresponde a cada uno de ellos.

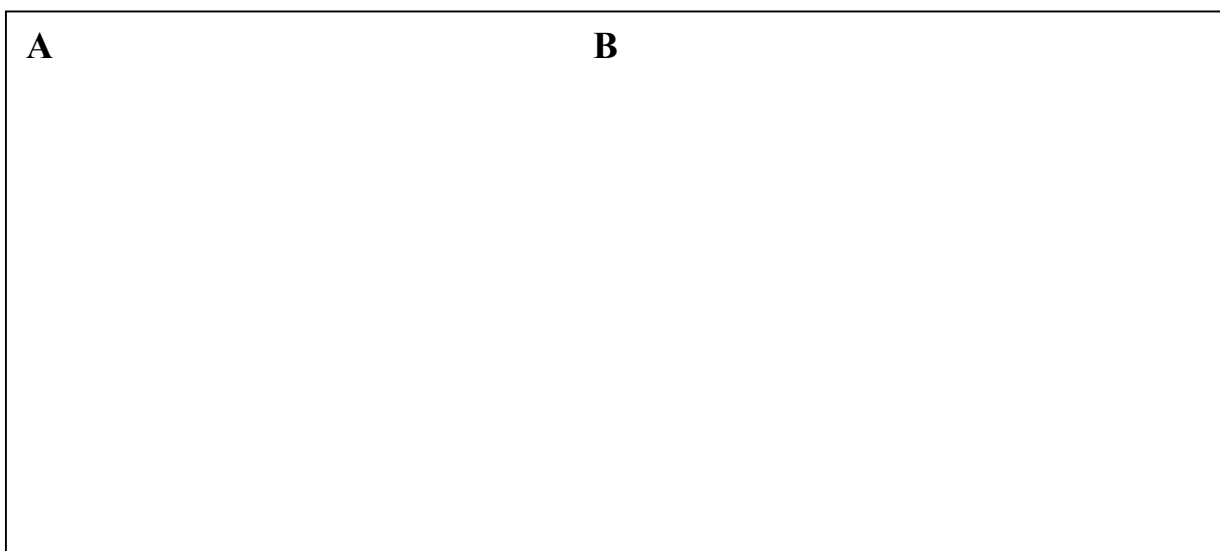


**A**



**B**

- d) Dibuja los diagramas de desdoblamiento de orbitales para los dos complejos, incluyendo la distribución electrónica.



Los complejos octaédricos son mucho más comunes que los prisma trigonal. Werner aisló cinco compuestos **C - G** que contenían sólo Co(III), Cl y NH<sub>3</sub>, cada uno de los cuales era un complejo octaédrico. (En realidad hay un sexto compuesto que Werner no pudo aislar). Las conductividades molares de los cinco compuestos de Werner se muestran debajo. Las conductividades están extrapoladas a dilución infinita y están expresadas en unidades arbitrarias. El compuesto **G** no reacciona con una solución acuosa de AgNO<sub>3</sub>; los compuestos **C**, **D** y **E** reaccionan con diferentes relaciones estequiométricas de AgNO<sub>3</sub> acuoso; los compuestos **E** y **F** reaccionan con la misma relación estequiométrica de AgNO<sub>3</sub> acuoso.



41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

	C	D	E	F	G
conductividad molar	510	372	249	249	~0

e) Sugiere una estructura para cada compuesto C - G.

C	D
---	---

E	F
---	---

G
---

Werner también fue la primera persona en separar los enantiómeros del compuesto octaédrico H, que no contenía átomos de carbono. El compuesto H está formado sólo por cobalto, amoníaco, cloruro y una especie oxigenada que puede ser  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^\ominus$  o  $\text{O}^{2\ominus}$ . El compuesto contiene iones cobalto coordinados octaédricamente.

Todos los cloruros pueden ser fácilmente eliminados del compuesto por valoración con una disolución acuosa de nitrato de plata. Una muestra de **H** de 0,2872 g (no contiene agua de cristalización) necesitó 22,8 cm<sup>3</sup> de nitrato de plata 0,100 M para intercambiar todos los cloruros.



NAME:

STUDENT CODE:

f) Calcula el porcentaje en masa de cloruro en H.

H es estable en ácidos pero se hidroliza en medio básico. Una muestra de H de 0,7934 g (no contiene agua de cristalización) se calentó con exceso de hidróxido de sodio acuoso. Se formó óxido de cobalto (III) y se liberó amoníaco como gas. El amoníaco producido fue destilado y absorbido en 50,0 cm<sup>3</sup> de HCl acuoso 0,500 M. El HCl residual se valoró con una disolución acuosa de KOH 0,500 M, gastándose 24,8 cm<sup>3</sup>.

La suspensión resultante de óxido de cobalto (III) se dejó enfriar. Después, se añadió aproximadamente 1 g de yoduro potásico y la mezcla fue acidificada con una disolución de HCl. El yodo liberado se valoró con una disolución acuosa de tiosulfato sódico 0,200 M, gastándose 21,0 cm<sup>3</sup> para completar la reacción.

g) Calcula el porcentaje en masa de amoníaco en H.



NAME:

STUDENT CODE:

---

- h) Escribe la ecuación de la reacción de óxido de cobalto (III) con ioduro potásico en medio ácido.

- i) Calcula el porcentaje en masa de cobalto en H.

- j) Determina la identidad de la especie oxigenada presente en H. Justifica tus resultados.





41st INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
UK JULY 18-27, 2009  
SPAIN

NAME:

STUDENT CODE:

---

k) Escribe la fórmula empírica de H.

l) Sugiere la estructura del compuesto quiral H.