

IChO 1984

Problemas teóricos y soluciones · Fráncfort del Meno, República Federal de Alemania · 8
problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1984/

Problema 1: Datación radiactiva con ^{14}C y $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$

A)

El elemento carbono está constituido por los isótopos estables ^{12}C (98.90 por ciento de los átomos) y ^{13}C (1.10 por ciento de los átomos). Además, el carbono contiene una pequeña fracción del radioisótopo ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ años), que se forma continuamente en la atmósfera por la acción de los rayos cósmicos en forma de CO_2 . El ^{14}C se mezcla con los isótopos ^{12}C y ^{13}C a través del ciclo natural del CO_2 .

La velocidad de desintegración del ^{14}C se describe mediante (N = número de átomos de ^{14}C ; t = tiempo; λ = constante de desintegración):

$$\text{velocidad de desintegración} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

La integración de (1) conduce a la conocida ley cinética (2) de la desintegración radiactiva:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

N_0 = número de átomos de ^{14}C en $t = 0$

1.1 ¿Cuál es la relación matemática entre los parámetros α y $t_{1/2}$ (= período de semidesintegración)?

1.2 Se ha determinado que la velocidad de desintegración del carbono que forma parte del ciclo natural del CO_2 es de 13.6 desintegraciones por minuto y gramo de carbono. Cuando una planta (por ejemplo, un árbol) muere, deja de participar en el ciclo del CO_2 . En consecuencia, la velocidad de desintegración del carbono disminuye.

En 1983 se midió una velocidad de desintegración de 12.0 desintegraciones por minuto y gramo de carbono en un trozo de madera perteneciente a un barco vikingo. ¿En qué año se taló el árbol del que procedía este trozo de madera?

1.3 Suponga que el error de la velocidad de desintegración de 12.0 desintegraciones por minuto y gramo de carbono es de 0.2 desintegraciones por minuto y gramo de carbono. ¿Cuál es el error correspondiente en la edad de la madera de la pregunta b)?

1.4 ¿Cuál es la relación isotópica $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ del carbono que participa en el ciclo natural del CO_2 (1 año = 365 días)?

B)

Los elementos estroncio y rubidio tienen la siguiente composición isotópica:

Estroncio: 0.56 % ^{84}Sr ; 9.86 % ^{86}Sr ; 7.00 % ^{87}Sr ; 82.58 % ^{88}Sr (todos estos isótopos son estables).

Rubidio: 72.17 % ^{85}Rb (estable) ; 27.83 % ^{87}Rb (radiactivo; $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ años).

La desintegración radiactiva del ^{87}Rb produce ^{87}Sr .

En Groenlandia se encuentra un gneis (= mineral silicatado) que contiene tanto estroncio como rubidio.

1.5 ¿Cuál es la ecuación de la ley cinética que describe la formación de ^{87}Sr a partir de ^{87}Rb en función del tiempo?

1.6 Suponga que se conocen la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (determinada mediante espectrometría de masas) y la relación isotópica $^{87}\text{Rb} : ^{86}\text{Sr}$ del gneis. ¿Cuál es la relación matemática que permite calcular la edad del gneis?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** Interpretando α como la constante de desintegración λ ,

$$\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

- **1.2** La madera tenía aproximadamente 1.03×10^3 años en 1983. El árbol se taló hacia el año **948 d. C.**.
- **1.3** La incertidumbre en la edad es aproximadamente

$$\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years.}$$

- **1.4** La relación entre los números de átomos de los isótopos es

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

- **1.5** Sean $P(t)$ y $D(t)$ los números de átomos de ^{87}Rb y ^{87}Sr , respectivamente. Entonces

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}, \quad D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}),$$

donde $\lambda_{\text{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10} \text{ yr})$.

- **1.6** Definamos las relaciones actuales entre los números de átomos de los isótopos

$$R = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_t, \quad Q = \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_t.$$

Para un sistema cerrado con una relación inicial de los isótopos del estroncio R_0 ,

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

Al tomar la composición del estroncio indicada como composición inicial, se obtiene $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$.

Solución

1.1

Al transcurrir un período de semidesintegración, queda la mitad de los átomos radiactivos originales:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}.$$

Tomando logaritmos naturales se obtiene

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

y, por tanto,

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Para el carbono-14,

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \text{ yr}} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}.$$

1.2

La actividad es proporcional al número de átomos de carbono-14:

$$A = \lambda_C N.$$

Por consiguiente, la actividad específica de la madera sigue la misma ley exponencial:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda_C t}.$$

Tomando $A_0 = 13.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ en el momento en que se taló el árbol y $A = 12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ en 1983,

$$t = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68 \text{ yr}.$$

El año del calendario correspondiente es

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

Así, según el modelo de datación especificado en el problema, el árbol se taló hacia el año

$$\boxed{948 \text{ d. C..}}$$

1.3

Considerando fijos la actividad inicial y el período de semidesintegración, derivamos la fórmula de la edad respecto de la actividad medida:

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A}, \quad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_C A}.$$

Por tanto, la magnitud de la incertidumbre en la edad, en una aproximación de primer orden, es

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_C A}.$$

Al sustituir se obtiene

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \frac{0.2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr}.$$

Por tanto,

$$t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ yr.}$$

El cálculo exacto en los extremos da

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \quad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

o $1034.68^{+138.94}_{-136.64} \text{ yr}$, en concordancia con la incertidumbre redondeada de aproximadamente ± 140 años.

1.4

Consideremos 1.000 g de carbono que participa en el ciclo natural. Expresamos la constante de desintegración del carbono-14 en minutos inversos:

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

Como su actividad es 13.6 min^{-1} , el número de átomos de carbono-14 es

$$N(^{14}\text{C}) = \frac{A}{\lambda_C} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

Despreciando la ínfima contribución del carbono-14 y utilizando los números másicos de los isótopos para aproximar sus masas molares, la masa molar media del carbono es

$$M_C = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13) \text{ g mol}^{-1} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}.$$

Utilizando la constante de Avogadro estándar, $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$N(^{12}\text{C}) = 0.9890 \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_A \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

Así, la relación entre los números de átomos solicitada es

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

1.5

El rubidio-87 experimenta una desintegración beta menos para dar estroncio-87:



donde $\bar{\nu}_e$ es un antineutrino electrónico. El número másico sigue siendo 87 y la carga se conserva porque $37 = 38 - 1$.

Sea $P(t)$ el número de átomos de rubidio-87 y $D(t)$ el número de átomos de estroncio-87. Cada desintegración de un átomo padre produce un átomo hijo estable. En un sistema cerrado,

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\text{Rb}}P, \quad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P, \quad \lambda_{\text{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}.$$

Como $P(t) = P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}$,

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

Al integrar desde el instante cero hasta el instante t se obtiene

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}\tau} d\tau = P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).$$

Por tanto,

$$\boxed{D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).}$$

Aquí, D_0 incluye el estroncio-87 que ya estaba presente cuando se formó el sistema.

1.6

El número inicial de átomos de rubidio-87 puede expresarse utilizando su número actual:

$$P_0 = P(t)e^{\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación de acumulación del isótopo hijo se obtiene

$$D(t) = D_0 + P(t) (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

El estroncio-86 es estable y no se produce ni se consume en esta desintegración. Su número de átomos, $S = N({}^{86}\text{Sr})$, permanece, por tanto, constante en un sistema cerrado. Al dividir por S se obtiene

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S} (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

En términos de relaciones isotópicas,

$$\boxed{R = R_0 + Q (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).}$$

Reordenando,

$$e^{\lambda_{\text{Rb}}t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

de modo que

$$\boxed{t = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).}$$

Tomando la composición isotópica del estroncio proporcionada como representativa de la composición inicial,

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939 \dots,$$

y la relación solicitada queda

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left[1 + \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - 7.00/9.86}{(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t} \right].$$

Esta edad representa el tiempo transcurrido desde que el sistema mineral quedó cerrado al intercambio de rubidio y estroncio.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Carbonilos metálicos y la regla de los dieciocho electrones

Ludwig Mond descubrió antes del comienzo de este siglo que el níquel finamente dividido reacciona con el monóxido de carbono formando tetracarbonilníquel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, un líquido incoloro y muy volátil. La composición de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ constituye un ejemplo de la regla del gas noble («regla EAN»).

Problemas:

2.1 Utilice la regla de los dieciocho electrones (regla del gas noble) para predecir la fórmula de los carbonilos binarios de $\text{Fe}(0)$ y $\text{Cr}(0)$.

2.2 ¿Qué composición predeciría la regla de los dieciocho electrones para el compuesto binario de nitrosilo de cromo(0) más sencillo?

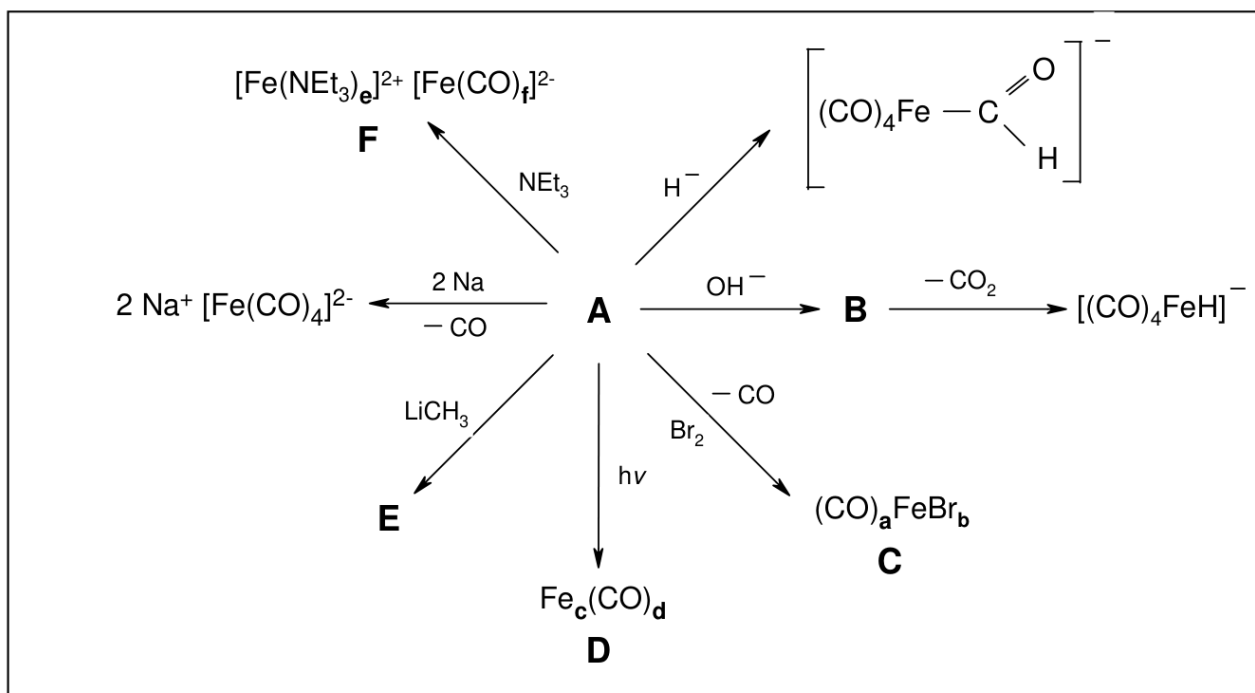
2.3 Explique por qué $\text{Mn}(0)$ y $\text{Co}(0)$ no forman los denominados complejos carbonílicos mononucleares del tipo $\text{M}(\text{CO})_x$ (M = metal), sino compuestos con enlaces metal-metal.

2.4 Proponga estructuras para $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2.5 Indique si $\text{V}(\text{CO})_6$ y los compuestos mencionados en a) y d) son diamagnéticos o paramagnéticos.

2.6 ¿Por qué los ligandos de monóxido de carbono se unen a los metales con mucha más fuerza que al boro en los aductos de borano (p. ej., $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$; R = alquilo)?

2.7 Determine la composición de los compuestos designados como **A - F** en el siguiente esquema de reacción:



Indicaciones:

- a) **C** presenta el siguiente análisis: C, 14.75 % ; Br, 48.90 % .
- b) **D** contiene un 30.70 % de Fe; la masa molecular es de 363.8 u.m.a.
- c) Para la síntesis de **F** se utiliza trietilamina en exceso. **F** contiene un 5.782 % de C y un 10.11 % de N.

2.8 ¿Por qué en la reacción de desproporción (indicada en g)) se forma el compuesto **F**, y no el isómero de composición $[\text{Fe}(\text{CO})_f]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$?

2.9 Un compuesto preparado a partir de cromo elemental y benceno también cumple la regla de los dieciocho electrones.

i) Dibuje la fórmula de este complejo.

ii) ¿Qué complejo de estructura análoga se prepara mediante la reacción de hierro en polvo con ciclopentadieno? Escriba la ecuación química de su formación.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres, los SMILES y las descripciones estructurales detalladas se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución.

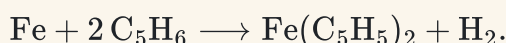
- **2.1:** Pentacarbonilhierro, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, y hexacarbonilcromo, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- **2.2:** Tetranitrosilcromo, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, contando cada nitrosilo lineal como un donador de tres electrones.
- **2.3:** Sus recuentos impares de electrones metálicos no pueden alcanzar 18 mediante la adición de ligandos carbonilo que aportan dos electrones. El enlace metal-metal aporta el electrón adicional que se cuenta en cada metal.

- **2.4:** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es tetraédrico. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ tiene un enlace Mn–Mn y diez carbonilos terminales. La estructura habitual con puentes de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tiene un enlace Co–Co, seis carbonilos terminales y dos carbonilos puente; también existe un isómero sin puentes.
- **2.5:** $\text{V}(\text{CO})_6$ es paramagnético, con un electrón desapareado. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ son diamagnéticos.
- **2.6:** El enlace metal–carbonilo combina la donación σ del carbono al metal con la retrodonación π del metal al carbonilo. Los trialquilboranos no pueden proporcionar una retrodonación comparable.
- **2.7:**

Designación	Composición
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
B	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$, con un enlace Fe–C al grupo hidroxycarbonilo
C	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$: $a = 4$, $b = 2$
D	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: $c = 2$, $d = 9$
E	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$, la sal de litio de un complejo de acetilo
F	$[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: $e = 6$, $f = 4$

La identificación de **F** requiere reconocer que el porcentaje de carbono impreso es incoherente; el valor calculado es **57.82%**, no 5.782%.

- **2.8:** En **F**, los carbonilos aceptores π se sitúan en el hierro(–II), rico en electrones, y los donadores amina en el hierro(II). Ambos iones tienen 18 electrones; invertir la distribución de los ligandos da lugar a iones de 14 y 22 electrones.
- **2.9(i):** Bis(benceno)cromo, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, un complejo sándwich η^6, η^6 .
- **2.9(ii):** Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, un complejo sándwich η^5, η^5 :



Solución

Los SMILES de coordinación que se presentan a continuación utilizan $\rightarrow$ y $\leftarrow$ para los enlaces dativos. Las cargas formales en un SMILES no son, por sí solas, estados de oxidación del metal. Los carbonilos puente se representan mediante átomos de carbono enlazados a ambos metales, con un doble enlace al oxígeno. Para los complejos sándwich, los SMILES de los componentes se acompañan de descripciones explícitas del enlace háptico, que los SMILES ordinarios no pueden expresar adecuadamente.

Para las comprobaciones numéricas se utilizan las masas molares atómicas convencionales: C, 12.011; H, 1.008; N, 14.007; O, 15.999; Fe, 55.845; y Br, 79.904, todas en g mol^{-1} .

2.1

En el recuento electrónico por el método del átomo neutro, un metal aporta su número de grupo y cada ligando terminal de monóxido de carbono aporta dos electrones. El monóxido de carbono, CO, tiene el SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$ y se coordina a través del carbono.

Para el hierro:

$$8 + 2n = 18 \implies n = 5.$$

Por tanto, el compuesto es **pentacarbonilhierro**, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, SMILES [Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Su geometría de coordinación habitual es bipiramidal trigonal.

Para el cromo:

$$6 + 2n = 18 \implies n = 6.$$

Por tanto, el compuesto es **hexacarbonilcromo**, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, SMILES [Cr](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Su geometría de coordinación es octaédrica.

2.2

El monóxido de nitrógeno, u óxido nítrico, NO , SMILES [N]=O, es una molécula con un número impar de electrones. Un ligando nitrosilo lineal, unido a través del N, aporta **tres electrones** en el recuento por fragmentos neutros.

En consecuencia,

$$6 + 3n = 18 \implies n = 4.$$

El compuesto predicho es **tetranitrosilcromo**, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, SMILES de conectividad O=N[Cr](N=O)(N=O)N=O.

El recuento electrónico supone unidades $\text{Cr}-\text{N}-\text{O}$ lineales; sus ángulos de enlace no están codificados en este SMILES.

2.3

El manganeso y el cobalto aportan siete y nueve electrones, respectivamente. Para los carbonilos mononucleares neutros, los números de ligandos necesarios serían

$$\text{Mn: } 7 + 2n = 18 \implies n = 5.5,$$

$$\text{Co: } 9 + 2n = 18 \implies n = 4.5.$$

Ninguno es un número entero. Añadir donadores de dos electrones a un recuento impar de electrones metálicos siempre deja un total impar.

Un enlace sencillo metal-metal aporta un electrón al recuento de **cada** metal. Así, los dímeros pueden satisfacer

$$\begin{array}{ll} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} : & 7 + 5(2) + 1 = 18 \quad \text{en cada Mn,} \\ \text{sin puentes Co}_2(\text{CO})_8 : & 9 + 4(2) + 1 = 18 \quad \text{en cada Co.} \end{array}$$

2.4

- **Tetracarbonilníquel**, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, SMILES [Ni](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

Sítue el níquel en el centro de un tetraedro y cuatro ligandos carbonilo unidos por el carbono en sus vértices. Las unidades $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ son aproximadamente lineales. Su recuento electrónico es $10 + 4(2) = 18$.

- **Decacarbonildimanganeso**, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, SMILES [Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>[Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>.

Dibuje un enlace sencillo Mn–Mn, con cinco ligandos carbonilo terminales en cada manganeso. Contando el otro manganeso como participante en la coordinación, cada metal presenta una coordinación aproximadamente octaédrica: cuatro carbonilos ecuatoriales y un carbonilo axial opuesto al enlace Mn–Mn. Los dos conjuntos ecuatoriales están alternados, separados aproximadamente 45° al observarlos a lo largo de ese enlace. No hay carbonilos puente.

- **Octacarbonildicobalto, forma con puentes**, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, SMILES [Co]12(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>(C1=O)C2=O.

Dibuje un enlace Co–Co, tres carbonilos terminales en cada cobalto y dos grupos carbonilo cuyos átomos de carbono forman, cada uno, un puente entre ambos átomos de cobalto. Cada carbonilo puente aporta un electrón a cada metal en el recuento por el método neutro:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

También existe un **isómero sin puentes del octacarbonildicobalto**, especialmente en disolución. Su SMILES es [Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>.

Tiene cuatro carbonilos terminales por cobalto y un enlace Co–Co. Contando el otro cobalto, cada metal presenta una coordinación aproximadamente bipiramidal trigonal. Ambas disposiciones satisfacen la regla de los dieciocho electrones.

2.5

Las referencias a a) y d) se interpretan como **2.1** y **2.4**.

El **hexacarbonilvanadio**, $\text{V}(\text{CO})_6$, tiene el SMILES [V](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])>.

Su recuento electrónico es

$$5 + 6(2) = 17.$$

Tiene un electrón desapareado y, por tanto, es paramagnético.

Compuesto	Recuento electrónico por metal	Comportamiento magnético
$\text{V}(\text{CO})_6$	17	Paramagnético; un electrón desapareado
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	18	Diamagnético
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	18	Diamagnético
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	18	Diamagnético
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	18, incluido el enlace Mn–Mn	Diamagnético
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	18, incluidos el enlace Co–Co y los puentes que pueda haber	Diamagnético

Estos últimos carbonilos tienen estados fundamentales con los electrones apareados; en los dímeros, el enlace metal-metal aparea los electrones asociados a los fragmentos que, de otro modo, tendrían un número impar de electrones.

2.6

El enlace metal-carbonilo tiene dos componentes que se refuerzan mutuamente:

1. **Donación σ** : el par solitario centrado en el carbono del ligando carbonilo se dona a un orbital metálico vacío adecuado.
2. **Retrodonación π** : los orbitales metálicos ocupados donan densidad electrónica a los orbitales antienlazantes π^* vacíos del ligando carbonilo.

La retrodonación fortalece el enlace metal-carbono y, al mismo tiempo, debilita el enlace carbono-oxígeno.

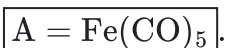
Un **aducto trialkilborano-monóxido de carbono**, R_3B-CO , puede representarse de forma genérica mediante el SMILES *[B-](*)C#[O+], donde cada * representa un grupo alquilo.

El átomo de boro, deficiente en electrones, acepta donación σ , pero carece de los orbitales ocupados adecuados necesarios para una retrodonación comparable. Por tanto, la estabilización adicional presente en los carbonilos de metales de transición está en gran medida ausente.

2.7

A — pentacarbonilhierro

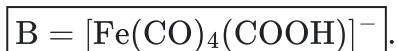
La rama de adición de hidruro conserva cuatro ligandos carbonilo sin cambios y convierte un carbonilo en un ligando formilo. La rama del sodio también produce un anión tetracarbonilo y libera una molécula de monóxido de carbono. Ambas identifican



Su nombre y su SMILES se indican en 2.1.

B — tetracarbonil(hidroxycarbonil)ferrato(0)

El hidróxido ataca el átomo de carbono de un carbonilo coordinado y produce un ligando hidroxycarbonilo:



Su SMILES es OC(=O)[Fe-](C-#[O+])(C-#[O+])(C-#[O+])C-#[O+].

La conectividad es $Fe-C(=O)-OH$, en lugar de un grupo formiato unido por el oxígeno. La pérdida de dióxido de carbono, acompañada de la transferencia de hidrógeno al hierro, da lugar al hidruro mostrado en el esquema.

C — dibromidotetracarbonilhierro(II)

Para $Fe(CO)_aBr_b$, la relación atómica entre carbono y bromo obtenida del análisis es

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

Por tanto, $a \approx 2b$. Dado que el carbonilo es neutro y cada ligando bromido tiene carga -1 , el hierro tiene un estado de oxidación $+b$. La condición de dieciocho electrones es

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

o bien

$$2a + b = 10.$$

Conjuntamente, estas relaciones dan

$$\boxed{a = 4, \quad b = 2, \quad C = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2}.$$

Su SMILES es [Fe](Br)(Br)(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

La coordinación es octaédrica; los datos de composición indicados no permiten establecer una disposición cis/trans.

La masa molar y los porcentajes calculados son

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = 14.66\%, \quad w_{\text{Br}} = 48.77\%.$$

Estos difieren ligeramente de los valores impresos, aunque la relación analítica y el recuento electrónico respaldan la fórmula anterior.

D — nonacarbonildihierro

La masa molecular dada corresponde a una masa molar de 363.8 g mol^{-1} . El número de átomos de hierro es

$$c = \frac{0.3070(363.8 \text{ g mol}^{-1})}{55.845 \text{ g mol}^{-1}} = 1.99994 \approx 2.$$

La masa restante determina el número de carbonilos:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

Por tanto,

$$\boxed{D = \text{Fe}_2(\text{CO})_9}.$$

Un SMILES de la estructura habitual es [Fe]123(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])
[Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(C1=O)(C2=O)C3=O.

Esta estructura tiene un enlace Fe-Fe, seis carbonilos terminales y tres carbonilos puente. Cada hierro tiene

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

electrones.

E — acetil(tetracarbonil)ferrato(0) de litio

El nucleófilo metilo ataca el carbono de un carbonilo coordinado, del mismo modo que el hidruro da lugar al complejo de formilo. Así se produce un ligando acetilo:

$$\boxed{E = \text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]}.$$

Su SMILES es [Li+].CC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+].

El grupo acetilo está unido a través de su carbono carbonílico: Fe-C(=O)-CH₃.

F — tetracarbonilferrato(–II) de hexakis(trietilamina)hierro(II)

Para el anión carbonílico, el recuento electrónico es

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

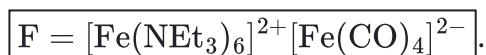
lo que da $f = 4$.

Para el catión amínico de hierro(II),

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

lo que da $e = 6$.

Por tanto, la sal esperada es



Su SMILES es [Fe+2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC.[Fe-2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]).

Los iones son **hexakis(trietilamina)hierro(II)** y **tetracarbonilferrato(–II)**. Sus geometrías de coordinación esperadas son octaédrica y tetraédrica, respectivamente.

El análisis de nitrógeno permite comprobar e de forma independiente. La trietilamina tiene una masa molar de

$$M(\text{NEt}_3) = 101.193 \text{ g mol}^{-1}.$$

Con $f = 4$,

$$M_F = 223.730 + 101.193e \text{ g mol}^{-1},$$

de modo que

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \implies e = 5.9896 \approx 6.$$

Para la fórmula resultante,

$$\begin{aligned} M_F &= 830.888 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_C &= \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%, \\ w_N &= \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%. \end{aligned}$$

El valor impreso de **5.782% de carbono es imposible** para la composición de ligandos indicada. Cada nitrógeno de trietilamina ya requiere seis átomos de carbono, mientras que los porcentajes impresos implican

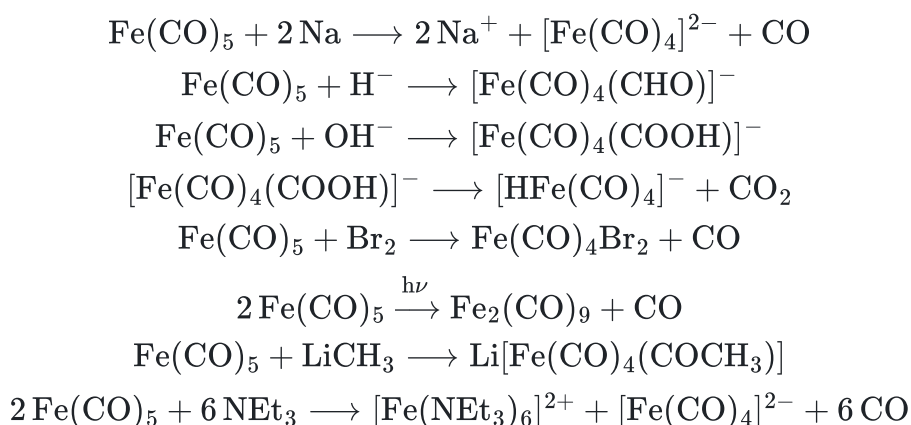
$$\frac{n_C}{n_N} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

Los ligandos carbonilo adicionales solo aumentarían esta relación. El porcentaje de carbono que se pretendía indicar es, evidentemente, **57.82%**.

Las demás especies necesarias para describir el esquema de reacción son:

Especie	Nombre	SMILES
NEt ₃	Trietilamina	CCN(CC)CC
LiCH ₃	Metillitio, representación iónica	[Li+].[CH3-]
Br ₂	Bromo	BrBr
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]
H ⁻	Ion hidruro	[H-]
Na ⁺	Ion sodio	[Na+]
CO ₂	Dióxido de carbono	O=C=O
[Fe(CO) ₄ (CHO)] ⁻	Tetracarbonil(formil)ferrato(0)	O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]
[HFe(CO) ₄] ⁻	Tetracarbonilhidridoferrato(0)	[H][Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

Las reacciones completas ajustadas son:



Todas conservan tanto los átomos como la carga.

2.8

La desproporción convierte dos centros de hierro(0) en hierro(II) y hierro(-II).

El monóxido de carbono es un ligando fuertemente aceptor π . Estabiliza el hierro(-II), rico en electrones, mediante una retrodonación considerable hacia sus orbitales π^* . La trietilamina es predominantemente un donador σ y estabiliza preferentemente el centro de hierro(II), pobre en electrones.

La distribución observada de los ligandos también proporciona 18 electrones a ambos iones:

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+} : & \quad 8 - 2 + 6(2) = 18, \\
 [\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-} : & \quad 8 + 2 + 4(2) = 18.
 \end{aligned}$$

En cambio, la inversión propuesta daría:

- El hipotético **cation tetracarbonilhierro(II)**, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2+}$, SMILES $[\text{Fe}+2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]$:

$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$

- El hipotético **anión hexakis(trietilamina)ferrato(-II)**, $[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2-}$, SMILES [Fe-2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC:

$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

Por tanto, tanto las preferencias electrónicas de los ligandos como el recuento electrónico favorecen **F**.

2.9(i)

El benceno, C_6H_6 , SMILES c1ccccc1, aporta seis electrones cuando se coordina a través de los seis átomos de carbono del anillo.

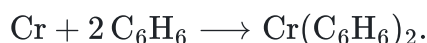
El cromo aporta seis electrones, de modo que dos ligandos benceno dan

$$6 + 2(6) = 18.$$

El complejo es **bis(η^6 -benceno)cromo(0)**, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, SMILES de los componentes [Cr].c1ccccc1.c1ccccc1.

Para dibujarlo, sitúe el cromo a mitad de camino entre dos anillos de benceno planos y paralelos, con el metal y los centros de ambos anillos sobre un mismo eje perpendicular. Cada anillo se une a través de todo su sistema π de seis carbonos. El SMILES de los componentes no codifica estas interacciones η^6 .

La ecuación formal de formación es



2.9(ii)

El ciclopenta-1,3-dieno, C_5H_6 , tiene el SMILES c1c=cc=c1. Su ligando desprotonado es el **anión ciclopentadienilo**, C_5H_5^- , SMILES [cH-]1cccc1, un donador de seis electrones π .

El complejo sándwich análogo es el **ferroceno**, o **bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II)**:



Su SMILES de los componentes es [Fe+2].[cH-]1cccc1.[cH-]1cccc1.

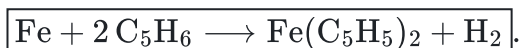
Dibuje el hierro entre dos anillos planos y paralelos de cinco miembros, con el metal sobre la línea que une sus centros. Cada anillo se coordina a través de los cinco átomos de carbono. La pregunta no exige una orientación de rotación relativa concreta de los anillos.

Con dos ligandos aniónicos, el hierro es formalmente hierro(II), lo que da

$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$

electrones.

La ecuación de formación ajustada es



El coproducto gaseoso es **hidrógeno molecular**, H_2 , SMILES [H][H].

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Determinación espectrofotométrica del pKa de un ácido débil coloreado

Se disuelve un ácido débil de concentración total $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en una disolución tampón de pH = 8.8. El anión A^- de este ácido es coloreado y tiene un coeficiente de absorción molar decádico ε de $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Una capa l de la disolución de 1.0 cm de espesor absorbe el 60 por ciento de la intensidad luminosa incidente I_o .

3.1 ¿Cuál es la ecuación que relaciona la extinción con el espesor de la capa absorbente?

3.2 ¿Cuál es la concentración del anión del ácido en la disolución tampón?

3.3 ¿Cuál es el pK_a del ácido?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1** $E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon cl$, con $c = [A^-]$ en mol cm^{-3} al utilizar las unidades indicadas de ε .
- **3.2** $[A^-] \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3** $pK_a \approx 7.5$ (valor calculado: 7.54).

Solución

3.1

La ley de Beer–Lambert relaciona la extinción (absorbancia), E , con la concentración c de la especie absorbente y la longitud del trayecto óptico l :

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I} \right) = \varepsilon cl.$$

De forma equivalente,

$$I = I_o 10^{-\varepsilon cl}.$$

Aquí, I_o e I son las intensidades luminosas incidente y transmitida. Con ε en $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ y l en cm, la concentración debe expresarse en mol cm^{-3} , de modo que E sea adimensional.

3.2

Como se absorbe el 60 por ciento de la intensidad incidente, se transmite el 40 por ciento:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \quad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

Por tanto,

$$[A^-] = \frac{E}{\varepsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 1.89495 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Utilizando $1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3$,

$$[\text{A}^-] = 1.89495 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

3.3

Denotemos el ácido débil no disociado por HA y su base conjugada por A^- . Sus estructuras moleculares no se especifican, por lo que no se pueden asignar nombres químicos específicos ni representaciones SMILES.

El equilibrio de disociación del ácido es



donde H^+ es el ion hidrógeno, $[\text{H}^+]$. En la aproximación basada en concentraciones,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

La concentración analítica proporciona el balance de materia

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

Conservando cifras adicionales durante la resta,

$$[\text{HA}] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Al tomar logaritmos de la expresión del equilibrio se obtiene

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right).$$

Así,

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 8.8 - \log_{10} \left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}} \right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438. \end{aligned}$$

Por consiguiente, con una precisión acorde con los datos proporcionados,

$$\boxed{\text{p}K_a \approx 7.5}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Fórmula de un hidrocarburo gaseoso a partir de su combustión

Se mezclan 15 cm^3 de un hidrocarburo gaseoso C_xH_y con 120 cm^3 de oxígeno y se inflama la mezcla. Después de la reacción, los gases resultantes de la combustión se agitan con una disolución acuosa concentrada de KOH. Una parte de los gases se absorbe por completo, mientras que quedan 67.5 cm^3 de gas. Este se encuentra a la misma temperatura y presión que la mezcla original antes de la combustión.

4.1 ¿Cuál es la composición del gas restante? Explique.

4.2 ¿Cuál es la variación de la cantidad de sustancia por mol de un hidrocarburo C_xH_y cuando este se quema por completo?

4.3 ¿Cuál es la fórmula química del hidrocarburo utilizado en el experimento?

Indique los pasos del cálculo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** El gas restante es oxígeno, O_2 , SMILES $O=O$, con un volumen de 67.5 cm^3 , despreciando el vapor de agua residual.
- **4.2:** Contabilizando todos los productos de la combustión, la variación es de $\left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{ mol}$ por mol de hidrocarburo. Tras eliminar el agua y el dióxido de carbono, la cantidad de gas medida disminuye en $\left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{ mol}$ por mol de hidrocarburo.
- **4.3:** El hidrocarburo que se pretende identificar es el **etano**, C_2H_6 , SMILES CC , bajo el supuesto habitual de que se trata de un hidrocarburo gaseoso estable común.

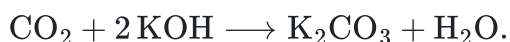
Solución

4.1

La combustión completa produce dióxido de carbono, CO_2 , SMILES $O=C=O$, y agua, H_2O , SMILES O :



Se considera que el agua se elimina del gas medido mediante el enfriamiento y el contacto con la disolución acuosa concentrada. El dióxido de carbono es absorbido por el hidróxido de potasio, KOH , SMILES $[K+] \cdot [OH-]$:



La sal formada es carbonato de potasio, K_2CO_3 , representado por el SMILES iónico $[K+] \cdot [K+] \cdot [O-]C(=O)[O-]$.

Según este modelo de combustión completa, el gas restante debe ser, por tanto, oxígeno en exceso o hidrocarburo sin reaccionar. Si el oxígeno se hubiera agotado, el volumen de hidrocarburo sin reaccionar no podría superar su volumen inicial, 15 cm^3 , a la misma temperatura y presión. Puesto que

$$67.5 \text{ cm}^3 > 15 \text{ cm}^3,$$

el oxígeno estaba en exceso. El hidrocarburo se quemó por completo, dejando **oxígeno** tras la eliminación de los productos.

4.2

Para un mol de hidrocarburo, la ecuación ajustada de combustión da

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right) \text{ mol},$$

y, contabilizando tanto el dióxido de carbono como el agua,

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right) \text{ mol}.$$

Por tanto, la variación, definida como productos menos reactivos, es

$$\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1 \right) \text{mol} \quad \text{por mol de hidrocarburo.}$$

Para interpretar el experimento de los volúmenes gaseosos, deben distinguirse las etapas:

Etapa	Variación de la cantidad de gas por mol de hidrocarburo
Combustión, con toda el agua en estado gaseoso	$\left(\frac{y}{4} - 1 \right) \text{mol}$
Tras eliminar el agua, antes de la absorción del dióxido de carbono	$- \left(1 + \frac{y}{4} \right) \text{mol}$
Tras eliminar tanto el agua como el dióxido de carbono	$- \left(1 + x + \frac{y}{4} \right) \text{mol}$

La última expresión se aplica a los volúmenes de gas inicial y final medidos.

4.3

A igual temperatura y presión, los volúmenes gaseosos son proporcionales a las cantidades de sustancia. El oxígeno consumido es

$$V_{\text{O}_2, \text{consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5 \text{ cm}^3.$$

Así, cada mol de hidrocarburo consume

$$\frac{n_{\text{O}_2, \text{consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5 \text{ cm}^3}{15 \text{ cm}^3} = 3.5$$

moles de oxígeno. A partir de la ecuación de combustión,

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

por lo que

$$4x + y = 14.$$

De forma equivalente, utilizando la contracción del gas tras eliminar los productos,

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

Para un hidrocarburo neutro común, x, y son enteros positivos y el número máximo de átomos de hidrógeno es $y = 2x + 2$. Combinando este límite con $y = 14 - 4x$ se obtiene

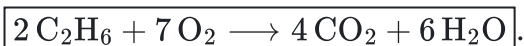
$$14 - 4x \leq 2x + 2 \implies x \geq 2,$$

mientras que $y > 0$ exige $x \leq 3$. Por tanto, las posibilidades formales son

$$(x, y) = (2, 6) \quad \text{o} \quad (3, 2).$$

De estas, C_2H_6 es el hidrocarburo gaseoso estable común: **etano**, SMILES CC. La alternativa formal C_3H_2 requiere especies inusuales reactivas o con una elevada tensión estructural, fuera del alcance previsto de este análisis elemental.

El etano se quema según



La comprobación de los volúmenes es

$$V_{O_2, \text{consumed}} = \frac{7}{2}(15 \text{ cm}^3) = 52.5 \text{ cm}^3,$$

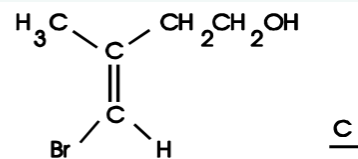
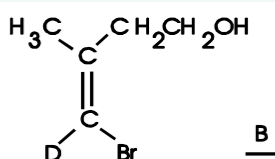
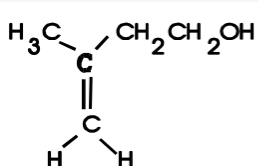
$$V_{O_2, \text{remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5 \text{ cm}^3},$$

lo que reproduce exactamente la medición.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Estereoquímica de la bromación-deshidrobromación de un alqueno monodeuterado

Uno de los protones metilénicos diastereotópicos del doble enlace de **A** se sustituyó selectivamente por deuterio. La bromación y la posterior deshidrobromación dan lugar al



producto deuterado **B** y al producto no deuterado **C**.

5.1 ¿Qué configuración se deduce para el compuesto monodeuterado **A** a partir de los productos de reacción indicados?

5.2 La resolución de esta cuestión requiere formular la reacción y argumentar brevemente por qué solo se forman **B** y **C**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1** El compuesto monodeuterado **A** es **(3Z)-4-deuterio-3-metilbut-3-en-1-ol**, OCC/C(C)=C\[2H]. En la orientación mostrada, **D** **sustituye al hidrógeno de la parte inferior derecha**: D y el grupo hidroxietilo se encuentran en el mismo lado del doble enlace.
- 5.2** La bromación anti da un dibromuro vecinal racémico. La posterior eliminación anti da:
- Por pérdida de HBr: **B**, **(3Z)-4-bromo-4-deuterio-3-metilbut-3-en-1-ol**, OCC/C(C)=C(\Br)[2H].
- Por pérdida de DBr: **C**, **(3E)-4-bromo-3-metilbut-3-en-1-ol**, OCC/C(C)=C/Br.

Solución

5.1 Configuración del compuesto monodeuterado A

El material de partida no marcado es **3-metilbut-3-en-1-ol**, CCCC(C)=C. Se numera su cadena desde el extremo del grupo alcohol, de modo que el doble enlace queda entre C₃ y C₄.

La secuencia estereoquímica establecida en el apartado 5.2 requiere la siguiente disposición en el material de partida marcado:

Posición en el dibujo proporcionado	Sustituyente
Arriba a la izquierda, en C ₃	CH ₃
Arriba a la derecha, en C ₃	CH ₂ CH ₂ OH
Abajo a la izquierda, en C ₄	H
Abajo a la derecha, en C ₄	D

Para la asignación *E/Z*:

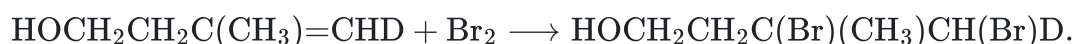
- En C₃, CH₂CH₂OH tiene mayor prioridad que CH₃: tras el empate inicial entre los átomos de carbono, las listas de átomos unidos a ellos son (C, H, H) y (H, H, H).
- En C₄, D tiene mayor prioridad que H, porque el isótopo más pesado tiene precedencia.

Los grupos de mayor prioridad están en el mismo lado, por lo que el compuesto monodeuterado **A** tiene la **configuración Z**.

5.2 Secuencia de reacción y explicación estereoquímica

La bromación es una **adición anti**, mientras que la posterior eliminación E2 requiere que el bromo saliente y el isótopo de hidrógeno que se elimina sean **antiperiplanares**.

El bromo, BrBr, se adiciona según la ecuación ajustada

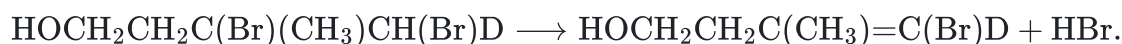


La adición por cualquiera de las dos caras da **3,4-dibromo-4-deuterio-3-metilbutan-1-ol** racémico, constituido por:

Enantiómero	SMILES estereoquímico
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)	<chem>OCC[C@]([C@H](Br)[C@H](Br)[2H])</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)	<chem>OCC[C@]([C@H](Br)[C@H](Br)[2H])</chem>

El bromo unido a C₃ se elimina junto con H o D de C₄. Las siguientes ecuaciones muestran explícitamente el ácido eliminado para mantener el balance de átomos; en condiciones básicas, la base capta ese ácido.

La pérdida de **bromuro de hidrógeno**, Br, da **B**:



La pérdida de **bromuro de deuterio**, [2H]Br, da **C**:



Para seguir la estereoquímica con precisión, se utiliza una **proyección de Newman mirando desde C₃ hacia C₄**. Para uno de los enantiómeros, una conformación accesible presenta:

Carbono	Sustituyentes en posiciones de la esfera de un reloj
Delantero, C ₃	Br a las 12; metilo a las 8; hidroxietilo a las 4
Trasero, C ₄	Br a las 6; H a las 10; D a las 2

Estas posiciones describen una conformación; los SMILES anteriores codifican la configuración, no una conformación concreta.

Eliminación de H: Se gira el grupo trasero hasta que H quede a las 6, en posición anti respecto al bromo delantero. El D trasero queda entonces a las 10 y el Br trasero a las 2. Por tanto, la eliminación da, en la orientación del dibujo, **D abajo a la izquierda y Br abajo a la derecha**: exactamente **B**. Sus grupos de mayor prioridad, hidroxietilo y Br, están en el mismo lado, por lo que **B es Z**.

Eliminación de D: En este caso, se gira el grupo trasero hasta que D quede a las 6. El Br trasero queda entonces a las 10 y H a las 2. La eliminación da **Br abajo a la izquierda y H abajo a la derecha**: exactamente **C**. El hidroxietilo y el Br están en lados opuestos, por lo que **C es E**.

En cada eliminación, la base extrae el H o D antiperiplanar; los electrones del enlace correspondiente forman el nuevo enlace π $C_3=C_4$ mientras se rompe el enlace C_3-Br , liberando el **ion bromuro**, $[Br^-]$.

Para la eliminación que restablece el doble enlace original, hay dos posibilidades —eliminar H o eliminar D— y cada una determina una geometría del producto. El dibromuro que es su imagen especular da los mismos dos productos alquénicos aquirales. Así, la secuencia explica la formación de **B y C**. Situar D en el lado opuesto en el alqueno de partida invertiría las geometrías previstas de ambos productos, lo que contradiría los dibujos proporcionados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Un hidrocarburo C₅ procedente de fracciones de pirólisis: dimerización, epoxidación y estereoisómeros

Un hidrocarburo C₅ **A** de interés técnico se separa mediante dimerización de las primeras fracciones de destilación de la fracción bencénica de pirólisis. Esto se consigue calentando a 140–150 °C bajo presión o calentando durante varias horas a 100 °C. A continuación, se separa por destilación a 200 °C. El tratamiento de **A** con ácido peroxiacético en condiciones neutras (acetato de sodio y carbonato de sodio) en diclorometano a 20 °C da un producto **B**. **B** da dos productos isómeros **C** y **D** (fórmula molecular C₅H₈O₂) al reaccionar con una disolución acuosa de carbonato de sodio. El producto principal **C** contiene átomos de carbono en tres entornos de enlace diferentes, mientras que en el producto minoritario **D** hay cinco átomos de carbono diferentes. **C** es quiral.

6.1 Escriba las fórmulas de **A**, **B**, **C** y **D**, teniendo en cuenta la representación estereoquímica.

6.2 ¿Cómo se llama la reacción química utilizada en el procedimiento de separación mencionado anteriormente?

6.3 ¿Qué reglas estereoquímicas se cumplen en la reacción de dimerización?

6.4 Indique la estructura del producto de dimerización.

6.5 Indique el mecanismo de formación de **C** y **D** a partir de **B**.

6.6 ¿Qué tipo de isómeros son **C** y **D**?

6.7 ¿Cuántos estereoisómeros de **C** y **D** son posibles en principio (independientemente de que puedan obtenerse por síntesis)? Indique sus relaciones estereoquímicas mutuas. Escriba sus fórmulas estructurales.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1**
- **A:** Ciclopenta-1,3-dieno, C_5H_6 : C1=CC=CC1.
- **B:** Monoepóxido de ciclopentadieno, **6-oxabicyclo[3.1.0]hex-2-eno**, C_5H_6O , como el par racémico C1=CC[C@H]2O[C@@H]12 y C1=CC[C@@H]2O[C@H]12.
- **C:** **trans-Ciclopent-4-eno-1,3-diol**, $C_5H_8O_2$, como el par racémico O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1 y O[C@H]1C[C@H](O)C=C1.
- **D:** **trans-Ciclopent-3-eno-1,2-diol**, $C_5H_8O_2$, como el par racémico O[C@H]1[C@H](O)C=CC1 y O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1.
- **6.2** Una **cicloadición de Diels–Alder** $[4 + 2]$, seguida de una **reacción retro-Diels–Alder** al recuperar el monómero.
- **6.3** Adición suprafacial en ambos componentes, conservación de la estereoquímica relativa del dienófilo, un **dieno s-cis** y formación preferente del aducto **endo**.
- **6.4** El dímero mayoritario habitual es el **endo-diciclopentadieno** racémico, $C_{10}H_{12}$: C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2 y su enantiómero C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@@H]1C2.
- **6.5** **C** se forma por apertura alílica anti de tipo S_N2' , con migración del doble enlace; **D** se forma por apertura directa del epóxido de tipo S_N2 . La protonación de los alcóxidos resultantes da los dioles.
- **6.6** **C** y **D** son **isómeros constitucionales de posición**.
- **6.7** La constitución de **C** presenta **tres estereoisómeros**: un par de enantiómeros trans y una forma meso cis. La constitución de **D** presenta **cuatro estereoisómeros**: un par de enantiómeros trans y un par de enantiómeros cis. Por tanto, hay **siete en total**, que se enumeran explícitamente a continuación.

Solución

6.1 — Identificación de A, B, C y D

La dimerización reversible característica identifica **A** como **ciclopenta-1,3-dieno**. Su sistema diénico conjugado experimenta fácilmente una reacción de Diels–Alder con otra molécula del mismo compuesto.

El ácido peroxiacético, CC(=O)OO, epoxida un doble enlace y produce **B**, el monoepóxido de ciclopentadieno, y ácido acético, CC(=O)O:



La reacción tiene lugar a 20 °C en diclorometano, CH_2Cl_2 . Las condiciones neutras preservan el epóxido para la hidrólisis posterior. Los dos enlaces carbono–oxígeno de su anillo de tres miembros se encuentran en la misma cara del anillo carbonado de cinco miembros. El ataque por cualquiera de las dos caras del dieno de partida aquiral da los dos enantiómeros de **B**.

La hidrólisis añade una molécula de agua, H_2O , al epóxido:



Esta ecuación ajustada se aplica por separado a la formación de **C** y de **D**.

Para **C**, sitúe los grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3 de un anillo de cinco miembros y el doble enlace entre las posiciones 4 y 5. Sus entornos de carbono son:



Por tanto, hay exactamente **tres entornos de carbono diferentes**. La configuración **trans** posee una operación de simetría de rotación propia de orden dos que intercambia estos pares de carbonos, pero es quiral. La configuración cis correspondiente es meso. En consecuencia, la quiralidad indicada identifica **C** como **trans-ciclopent-4-eno-1,3-diol**.

En **D**, los grupos hidroxilo ocupan las posiciones adyacentes 1 y 2, y el doble enlace ocupa las posiciones 3 y 4. Los cinco carbonos son diferentes:

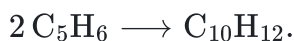
- Los dos carbonos que portan grupos hidroxilo tienen relaciones diferentes con el doble enlace.
- Los dos carbonos alquénicos tienen grupos vecinos diferentes.
- El carbono restante es un carbono metilénico.

La apertura anti directa del epóxido da **trans-ciclopent-3-eno-1,2-diol**.

Para dibujar cualquiera de los dioles observados, represente un grupo hidroxilo con una cuña sólida y el otro con una cuña discontinua. Al invertir ambas cuñas se obtiene su enantiómero. Como los reactivos y las condiciones son aquirales, los productos son racémicos; la afirmación de que **C** es quiral se refiere a sus moléculas individuales.

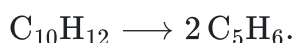
6.2 — Reacción utilizada para la separación

La dimerización es una **reacción de Diels–Alder**. Una molécula actúa como dieno conjugado, y un doble enlace de otra molécula actúa como dienófilo:



La dimerización se consigue en las condiciones indicadas: varias horas a 100 °C, o calentamiento a 140–150 °C bajo presión.

El calentamiento del dímero aislado a unos 200 °C provoca la reacción inversa, la **reacción retro-Diels–Alder**:



El monómero volátil regenerado se separa por destilación.

6.3 — Reglas estereoquímicas

Las reglas pertinentes son:

1. **El dieno debe adoptar una disposición s-cis**. El ciclopentadieno ya mantiene sus dobles enlaces conjugados en la disposición requerida.

2. **La cicloadición térmica es suprafacial en ambos componentes.** Los dos enlaces nuevos se forman en una cara del dieno y en una cara del dienófilo.
3. **Se conserva la estereoquímica relativa.** Los grupos que son cis en el dienófilo permanecen cis en el aducto.
4. **La disposición endo está favorecida cinéticamente.** La porción insaturada restante del dienófilo se orienta hacia el esqueleto bicíclico en formación del dieno, lo que permite interacciones orbitales secundarias favorables.

6.4 — Estructura del dímero

El producto es **endo-diciclopentadieno**, cuyo nombre sistemático es **endo-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dieno**. Sus dos SMILES enantioméricos se indican en la Respuesta 6.4.

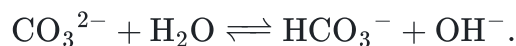
Su estructura contiene:

- Un esqueleto de norborneno.
- Un anillo de ciclopenteno fusionado a través del puente saturado de dos carbonos.
- Dos dobles enlaces carbono-carbono restantes.
- Una orientación **endo** del anillo de ciclopenteno anulado con respecto al puente metilénico del norborneno.

Para realizar un dibujo preciso con la numeración tricíclica, sitúe los dobles enlaces en $C_3 = C_4$ y $C_8 = C_9$, y oriente el anillo de ciclopenteno anulado hacia el puente de un carbono.

6.5 — Mecanismos de formación de C y D

El ion carbonato, $[O^-]C(=O)[O^-]$, proporciona ion hidróxido, $[OH^-]$, mediante su equilibrio con el agua. El ion hidrogenocarbonato es $O=C(O)[O^-]$:



Para el mecanismo, etiquete el perímetro carbonado de **B** como

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

con el oxígeno del epóxido formando un puente entre b_1 y b_5 . Denomine cara superior a la cara que contiene el oxígeno del epóxido.

Formación de C: apertura alílica de tipo S_N2'

Se producen simultáneamente tres desplazamientos de pares de electrones:

1. Un par de electrones no enlazantes del hidróxido ataca a b_3 desde la cara inferior.
2. Los electrones π de $b_2 = b_3$ forman el nuevo doble enlace $b_1 = b_2$.
3. El enlace $b_1 - O$ se rompe y sus electrones se desplazan hacia el oxígeno del epóxido.

El oxígeno original del epóxido permanece unido a b_5 como alcóxido. El grupo hidroxilo entrante en b_3 queda en disposición **trans** respecto a él. La protonación da **C**.

Un intermedio representativo es el **trans-3-hidroxiciclopent-4-en-1-olato**:



El anillo final tiene grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3 y su doble enlace en las posiciones 4 y 5.

Formación de D: apertura directa de tipo S_N2

Un par de electrones no enlazantes del hidróxido ataca al carbono b_1 del epóxido desde la cara inferior. Simultáneamente, el enlace $b_1 - O$ se rompe y sus electrones se desplazan hacia el oxígeno.

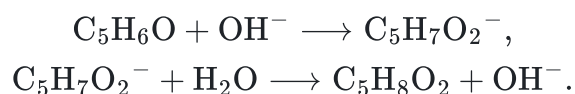
Esto produce inversión en el carbono atacado. El oxígeno original del epóxido permanece unido a b_5 , de modo que los dos sustituyentes oxigenados quedan en disposición **trans**. El doble enlace original $b_2 = b_3$ permanece en su posición.

Un intermedio representativo es el **trans-2-hidroxíciclopent-3-en-1-olato**:

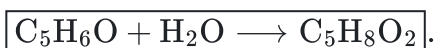


La protonación da **D**.

Para cualquiera de las dos vías, las etapas ajustadas son



En la etapa de transferencia de protones, el oxígeno del alcóxido toma un protón del agua, y los electrones del enlace O–H de esa molécula de agua regresan a su oxígeno. Por tanto, se regenera el hidróxido. La reacción neta es



6.6 — Relación entre C y D

Son **isómeros constitucionales**, concretamente **isómeros de posición**:

- **C** tiene la conectividad del ciclopent-4-eno-1,3-diol.
- **D** tiene la conectividad del ciclopent-3-eno-1,2-diol.

Sus carbonos portadores de grupos hidroxilo presentan relaciones de conectividad diferentes, por lo que **C** y **D** no son estereoisómeros entre sí.

6.7 — Todos los estereoisómeros posibles

En **C**, los dos centros estereogénicos son constitucionalmente equivalentes. Las configuraciones nominales ($1R, 3S$) y ($1S, 3R$) describen el mismo compuesto meso. Por tanto, hay **tres** estereoisómeros.

Estereoisómero del ciclopent-4-eno-1,3-diol	SMILES estereoquímico	Carácter
trans-($1R, 3R$)	<chem>O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1</chem>	Quiral
trans-($1S, 3S$)	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Enantiómero de la forma anterior
cis-($1R, 3S$), idéntico a ($1S, 3R$)	<chem>O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	Aquiral, meso

Las dos formas trans son enantiómeros. La forma meso cis es un diastereómero de cada forma trans.

En **D**, el doble enlace hace que los dos centros estereogénicos sean constitucionalmente no equivalentes. Ninguna simetría hace equivalentes dos de las cuatro configuraciones, por lo que hay **cuatro** estereoisómeros.

Estereoisómero del ciclopent-3-eno-1,2-diol	SMILES estereoquímico	Carácter
trans-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Quiral
trans-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	Enantiómero de la forma anterior
cis-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	<chem>O[C@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	Quiral
cis-(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	Enantiómero de la forma anterior

Cada forma cis de **D** es un diastereómero de cada forma trans. No existe una forma meso de **D**.

En los dibujos, **cis** significa que ambos grupos hidroxilo están en la misma cara; **trans** significa que están en caras opuestas. Las conformaciones del anillo no añaden más estereoisómeros configuracionales.

$$N_C = 3, \quad N_D = 4, \quad N_{\text{total}} = 7.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: ADN: masa, capacidad de codificación y composición de bases

El ácido desoxirribonucleico (ADN) representa el programa genético de todos los seres vivos. El programa genético humano está subdividido en 23 cromosomas.

7.1 Calcule la masa en gramos de una hebra de ADN que se extienda desde la Tierra hasta la Luna (340,000 km). Una masa de 1 g corresponde a 1,000 pares de nucleótidos.

Un par de nucleótidos (par de bases) tiene una longitud de 0.34 nm.

7.2 Estime cuántos pares de nucleótidos contiene el conjunto de cromosomas de un ser humano. Las células humanas pueden sintetizar 50,000 proteínas diferentes, que tienen una longitud media de 300 aminoácidos. Solo el 2 % del ADN codifica proteínas.

7.3 El ADN del bacteriófago M13 presenta la siguiente composición de bases:

A: 23 %, T: 36 %, G: 21 %, C: 20 % (% molar)

¿Qué indica la composición de bases sobre la estructura del ADN?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1:** $1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$, considerando que 1,000 pares de nucleótidos tienen una masa de 10^{-18} g .
- 7.2:** $\approx 2.3 \times 10^9$ pares de nucleótidos en el conjunto de 23 cromosomas; la estimación sin redondear es 2.25×10^9 .

- **7.3:** El ADN de M13 es **monocatenario**: las proporciones de sus bases son incompatibles con una molécula bicatenaria completamente complementaria.

Solución

7.1

El dato de masa impreso ("1 g") es una errata; el valor previsto, que también se utiliza en la solución oficial, es

$$m(1,000 \text{ pares de nucleótidos}) = 10^{-18} \text{ g.}$$

Convertimos la distancia Tierra–Luna a nanómetros:

$$L = 340,000 \text{ km} \times 10^{12} \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17} \text{ nm.}$$

Como cada par de nucleótidos aporta 0.34 nm a la longitud, el número de pares es

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17} \text{ nm}}{0.34 \text{ nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18} \text{ pares.}$$

Por tanto,

$$m = (1.0 \times 10^{18} \text{ pares}) \left(\frac{10^{-18} \text{ g}}{10^3 \text{ pares}} \right) = \boxed{1 \times 10^{-3} \text{ g}}.$$

7.2

Cada aminoácido está codificado por un codón de tres nucleótidos. Así, una proteína que contiene 300 residuos de aminoácidos requiere aproximadamente

$$300 \times 3 = 900$$

nucleótidos en su hebra codificante, lo que corresponde a **900 pares de bases** de ADN bicatenario.

Para 50,000 proteínas diferentes, el número total de pares de bases necesarios para la codificación es

$$N_{\text{coding}} = 50,000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^7 \text{ pares de bases.}$$

Esto representa el 2% = 0.02 del ADN total:

$$0.02 N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^7.$$

Por consiguiente,

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^7}{0.02} = 2.25 \times 10^9 \approx \boxed{2.3 \times 10^9 \text{ pares de bases}}.$$

Este es el total para los 23 cromosomas indicados. No se requiere un factor adicional de dos: un par de bases ya incluye los nucleótidos complementarios de ambas hebras. Los codones de terminación se desprecian dado el grado de precisión de esta estimación.

7.3

A continuación se indican las identidades de las cuatro bases; los SMILES describen las bases libres.

Símbolo	Base	SMILES
A	Adenina	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
T	Timina	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>

Símbolo	Base	SMILES
G	Guanina	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
C	Citosina	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

En el ADN bicatenario completamente complementario, la adenina se aparea con la timina y la guanina se aparea con la citosina. Por tanto, al contar ambas hebras debe cumplirse

$$n_A = n_T, \quad n_G = n_C.$$

Sin embargo, la composición proporcionada da

$$x_A = 23\% \neq 36\% = x_T, \quad x_G = 21\% \neq 20\% = x_C.$$

En particular, la gran diferencia entre la adenina y la timina es incompatible con un dúplex completamente complementario. Por tanto, la conclusión estructural que se pretende obtener es

El ADN de M13 es monocatenario.

La composición por sí sola no permite determinar si la hebra es circular o lineal. No se puede especificar un SMILES completo del ADN a partir de estos porcentajes: faltan su secuencia de nucleótidos y su conectividad. SMILES tampoco especifica su conformación tridimensional.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Secuencia de aminoácidos de un péptido analgésico

La secuencia de los aminoácidos de un péptido puede determinarse mediante una combinación de métodos químicos y enzimáticos. El péptido en cuestión actúa en el organismo humano como analgésico.

- La hidrólisis del péptido en HCl 6 M a 110°C , seguida de un análisis de los aminoácidos liberados, dio como resultado una proporción molar de Gly, Leu y los aminoácidos aromáticos Phe, Tyr de 2 : 1 : 1 : 1.
- La reacción del péptido con 2,4-dinitrofluorobenceno (DNFB), seguida de hidrólisis y análisis cromatográfico, produjo el derivado de la tirosina.
- La hidrólisis parcial con quimotripsina produjo Leu, Tyr y un péptido más pequeño. Tras la hidrólisis de este péptido, se identificaron Gly y Phe en una proporción de 2 : 1. La quimotripsina es una proteasa que escinde un enlace peptídico situado después de un aminoácido aromático.

Cuestiones:

8.1 Determine la secuencia de aminoácidos a partir de la información proporcionada.

8.2 Escriba la fórmula estructural de los derivados de la tirosina obtenidos con DNFB y con dansilo. ¿Qué ventaja presenta la dansilación frente a la modificación con DNFB?

Dansilo significa 5-N,N-dimetilaminonaftaleno-4-sulfonilo.

8.3 En un péptido similar que presenta la misma actividad biológica, la leucina se sustituye por metionina. Explique, a partir de la estructura química de ambos aminoácidos, por qué es posible esta sustitución sin pérdida de actividad biológica.

Respuestas

- **8.1** La secuencia, desde el extremo N-terminal hasta el extremo C-terminal, es **Tyr–Gly–Gly–Phe–Leu**, denominada **Leu-encefalina**.

SMILES: N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

- **8.2** Los derivados empleados para la secuenciación del extremo N-terminal son:

N^α -(2,4-dinitrofenil)-L-tirosina, con un enlace directo entre el nitrógeno del grupo amino de la tirosina y el anillo de dinitrofenilo.

SMILES: N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

N^α -dansil-L-tirosina, con un enlace sulfonamida. Utilizando la definición convencional de dansilo:

SMILES: CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12

Los derivados dansilados son **intensamente fluorescentes**, lo que permite una detección mucho más sensible y, por tanto, la secuenciación con cantidades menores de péptido. Los localizadores del dansilo que figuran en el enunciado se examinan más adelante.

- **8.3** La **L-leucina**, N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O, y la **L-metionina**, N[C@@H](CCSC)C(=O)O, tienen cadenas laterales sin carga, predominantemente hidrófobas y de volumen comparable. Por tanto, la sustitución de una por otra puede conservar las interacciones necesarias para la actividad biológica.

Solución

8.1 — Determinación de la secuencia

La composición de aminoácidos es:

Residuo	Número en el pentapéptido	Aminoácido libre: nombre y SMILES
Gly	2	Glicina: <chem>NCC(=O)O</chem>
Leu	1	L-Leucina: <chem>N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O</chem>
Phe	1	L-Fenilalanina: <chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>
Tyr	1	L-Tirosina: <chem>N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O</chem>

El DNFB reacciona con el **grupo amino N-terminal** libre. Por tanto, la identificación de su derivado de tirosina tras la hidrólisis sitúa a **Tyr en el extremo N-terminal**.

La quimotripsina escinde el enlace situado en el lado C-terminal de un residuo aromático. En este caso, los residuos aromáticos son Tyr y Phe.

1. La escisión inmediatamente después de la Tyr N-terminal libera Tyr libre.

- La Leu libre debe ser el **residuo C-terminal**: una Leu interna no podría liberarse como aminoácido individual, ya que esto requeriría una escisión después de Leu, contraria a la especificidad indicada.
- En consecuencia, el enlace inmediatamente anterior a la Leu terminal debe estar situado después de un residuo aromático. Tyr ya se encuentra en el extremo N-terminal, por lo que este residuo es Phe.
- El fragmento restante contiene dos Gly y una Phe. Puesto que Phe debe ocupar el final de este fragmento, su orden es **Gly–Gly–Phe**.

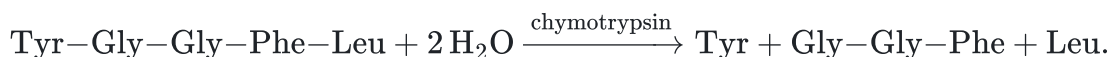
Así pues, el patrón de escisión es



El péptido más pequeño es la **glicilglicil-L-fenilalanina**:



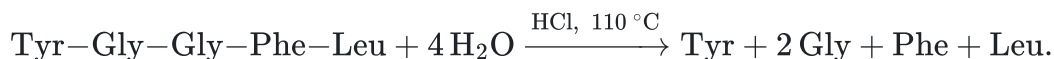
Cada enlace peptídico hidrolizado consume una molécula de **agua**, o. Utilizando abreviaturas de secuencia para péptidos con extremos libres, la ecuación ajustada de la hidrólisis enzimática es



La hidrólisis del péptido más pequeño da



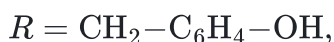
de acuerdo con la proporción 2 : 1 observada. La hidrólisis completa del péptido original rompe cuatro enlaces peptídicos:



Estas ecuaciones ajustadas utilizan formas moleculares neutras; los grupos amino están protonados en la mezcla de hidrólisis fuertemente ácida.

8.2 — Estructuras y ventaja de la dansilación

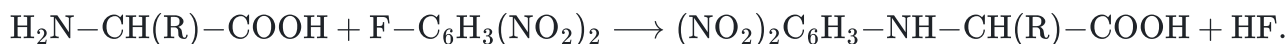
Sea R la cadena lateral de la tirosina,



con el OH fenólico en posición **para** respecto al grupo CH_2 .

Derivado del DNFB. El reactivo es el **1-fluoro-2,4-dinitrobenceno**, $\text{Fc1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$.

El nitrógeno del grupo amino sustituye al flúor mediante una sustitución nucleófila aromática. La reacción en forma neutra es



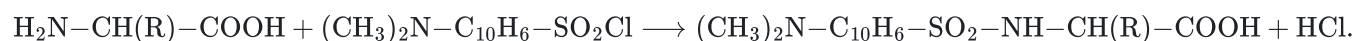
El subproducto formal es el **fluoruro de hidrógeno**, F^- ; una base lo neutraliza durante la derivatización.

Para dibujar el producto, una directamente el nitrógeno del grupo amino de la tirosina al carbono 1 de un anillo de benceno que tenga grupos nitro en las **posiciones 2 y 4**. El nitrógeno conserva un hidrógeno, y el hidroxilo fenólico de la tirosina sigue presente en esta estructura marcada en N^α .

Derivado dansilado. El **cloruro de dansilo** convencional, o **cloruro de 5-(dimetilamino)naftaleno-1-sulfonilo**, tiene el siguiente SMILES:

CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)Cl)cccc12

El nitrógeno del grupo amino sustituye al cloro unido al azufre, formando una sulfonamida:



El subproducto formal es el **cloruro de hidrógeno**, HCl , que también se neutraliza con una base.

Para dibujar la dansiltirosina convencional, coloque el grupo dimetilamino en el carbono **5** del naftaleno y el grupo sulfonilo en el carbono **1**. Este último tiene dos enlaces $\text{S}=\text{O}$ y un enlace $\text{S}-\text{NH}$ con el nitrógeno del grupo amino de la tirosina.

En la secuenciación de péptidos, estas reacciones marcan el nitrógeno N-terminal mientras el residuo aún forma parte del péptido. La hidrólisis posterior libera el aminoácido marcado.

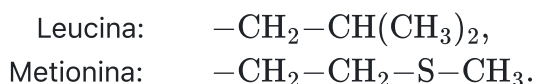
La ventaja de la dansilación es su **intensa fluorescencia**, que permite la detección a concentraciones mucho menores que las de los derivados dinitrofenilados coloreados.

El enunciado, en cambio, especifica **5-(dimetilamino)naftaleno-4-sulfonilo**. Interpretado literalmente, esto da un isómero de posición diferente, con los dos sustituyentes en posiciones peri. La N^α -[**5-(dimetilamino)naftaleno-4-sulfonil**]-L-tirosina correspondiente es:

CN(C)c1cccc2cccc(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)c12

8.3 — Por qué la metionina puede sustituir a la leucina

Las cadenas laterales son



Ambas son grupos flexibles, predominantemente hidrófobos y de tamaño comparable. La metionina contiene un **tioéter sin carga**, que no introduce una cadena lateral cargada.

La sustitución conserva el esqueleto peptídico y puede mantener contactos hidrófobos similares en el receptor. Por tanto, es químicamente razonable que la sustitución de la leucina terminal por metionina conserve la actividad analgésica.

La solución se comprobó con la solución oficial.