

IChO 1993

Problemas teóricos y soluciones · Perugia, Italia · 5 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1993/

Problema 1: Yodo-131 radiactivo en medicina nuclear

El ^{131}I es un isótopo radiactivo del yodo (emisor de e^-) utilizado en medicina nuclear en procedimientos analíticos para determinar trastornos endocrinos tiroideos mediante gammagrafía. La constante de velocidad de desintegración, k , del ^{131}I es $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Preguntas:

1.1 Escriba la reacción de desintegración del ^{131}I .

1.2 Calcule el período de semidesintegración del ^{131}I expresado en días.

1.3 Calcule el tiempo necesario (expresado en días) para que una muestra de ^{131}I reduzca su actividad al 30 % del valor original.

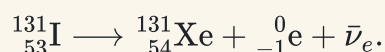
1.4 Sabiendo que un contador Geiger detecta actividades del orden de $10^{-4} \mu\text{C}$, calcule la cantidad mínima de ^{131}I (en gramos) que podría detectar este contador.

1 curio (c) es la cantidad de un radioisótopo que produce 3.7×10^{10} desintegraciones s^{-1} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 1.1



El isótopo hijo es el xenón-131 (SMILES atómico: [131Xe]).

• 1.2 $t_{1/2} = 8.08 \text{ días}$.

• 1.3 $t = 14.0 \text{ días}$.

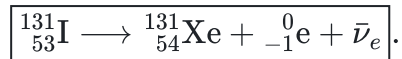
• 1.4 $m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}$.

Solución

1.1

En la desintegración beta menos, un neutrón del núcleo se convierte en un protón y emite un electrón y un antineutrino electrónico, $\bar{\nu}_e$. Por tanto, el número másico permanece invariable, mientras que el número atómico aumenta en una unidad.

El yodo tiene número atómico 53, por lo que el isótopo hijo tiene número atómico 54 y es xenón:



Los números másicos se equilibran según $131 = 131 + 0$, y las cargas nucleares se equilibran según $53 = 54 - 1$. El antineutrino tiene carga eléctrica nula y número de nucleones nulo.

Los átomos de los isótopos son yodo-131, $[{}^{131}\text{I}]$, y xenón-131, $[{}^{131}\text{Xe}]$; estos SMILES atómicos identifican los isótopos, mientras que la ecuación describe la transformación nuclear.

1.2

La desintegración radiactiva sigue la ley de primer orden

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

donde $N(t)$ es el número de núcleos que no se han desintegrado. Al transcurrir el período de semidesintegración, $N/N_0 = 1/2$, de lo que se obtiene

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

Así,

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 6.9803 \times 10^5 \text{ s}.$$

Utilizando 1 día = 86400 s,

$$\boxed{t_{1/2} = 8.08 \text{ días}}.$$

1.3

La actividad es $A = kN$, por lo que disminuye en la misma proporción que el número de núcleos radiactivos:

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

Para una actividad igual al 30% del valor original,

$$0.30 = e^{-kt}, \quad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

Por tanto,

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1.21246 \times 10^6 \text{ s},$$

y

$$\boxed{t = \frac{1.21246 \times 10^6}{86400} \text{ días} = 14.0 \text{ días}}.$$

1.4

Convierta la actividad mínima detectable a desintegraciones por segundo:

$$A_{\min} = 10^{-4} \mu\text{C} = 10^{-10} \text{ c}.$$

Utilizando la conversión del curio indicada,

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ Bq}.$$

Dado que $A = kN$, el número correspondiente de núcleos radiactivos es

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7 \text{ s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 3.726 \times 10^6.$$

Tomando la masa molar del yodo-131 como $M \approx 131 \text{ g mol}^{-1}$ y utilizando la constante de Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_A} M = \frac{3.726 \times 10^6}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (131 \text{ g mol}^{-1}).$$

Por consiguiente,

$$m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Determinación de ácidos biliares mediante HPLC

Se sospecha que el reflujo de contenido duodenal biliar es la principal causa de gastritis, y el tratamiento médico se basa en el uso de antiácidos que amortiguan el pH de los jugos gástricos mediante la unión a los ácidos biliares y a la lisolecitina. Se eligieron dos ácidos biliares, el ácido cólico (CA) y el ácido glicocólico (GCA), para estudiar las propiedades de algunas formulaciones comerciales de antiácidos. Era necesario separar y determinar los dos ácidos en jugos gástricos artificiales y naturales, y se utilizó la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) como técnica analítica.

Se seleccionaron dos columnas cromatográficas (A y B, respectivamente) basándose en datos publicados en la bibliografía, y se realizaron ensayos preliminares para elegir la columna (entre A y B) que proporcionara la mejor separación de los compuestos mencionados. Los tiempos de retención (t) de los dos ácidos, de una sustancia no retenida por las columnas cromatográficas y de un compuesto utilizado como patrón interno (i.s.) se muestran en las dos primeras columnas de la tabla. Ambas columnas cromatográficas tienen una longitud de 25 cm y presentan una eficiencia de 2.56×10^4 platos teóricos por metro ($N \text{ m}^{-1}$).

En el análisis propiamente dicho, se extrajo un jugo gástrico artificial con una mezcla adecuada de disolventes, y la disolución final (1 cm^3) contenía el 100 % de los dos ácidos presentes en la mezcla original. Se analizaron por HPLC $100 \mu\text{cm}^3$ del extracto con $2.7 \mu\text{moles}$ del patrón interno, utilizando la columna seleccionada. Los factores de respuesta (F) de CA y GCA con respecto al patrón interno y las áreas de los picos cromatográficos de los dos compuestos se indican en la tabla.

	Columna A t (s)	Columna B t (s)	F	Área
Compuesto no retenido	120	130	-	-
Ácido cólico (CA)	380	350	0.5	2200
Ácido glicocólico (GCA)	399	395	0.2	3520
Patrón interno	442	430	-	2304

Al responder a las preguntas, recuerde que:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

$$K' = K'_2 = \frac{t'_2}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

Preguntas:

2.1 Utilizando los valores de R , α y K' , justifique cuál de las dos columnas cromatográficas utilizaría, teniendo en cuenta que una determinación exacta requiere la mejor separación posible (hasta la línea de base) de todos los compuestos (no tenga en cuenta el compuesto no retenido).

2.2 Calcule las cantidades de cada ácido en la disolución del extracto.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1:** Elija la **columna B**. Sus resoluciones entre picos adyacentes son $R_{CA,GCA} = 2.28$ y $R_{GCA,IS} = 1.63$, ambas superiores al criterio habitual de separación hasta la línea de base $R \geq 1.5$. La columna A presenta $R_{CA,GCA} = 0.952$, lo cual es insuficiente.
- 2.2:** La unidad impresa de la alícuota y la falta de definición de la convención del factor de respuesta requieren algunas precisiones. **Si la alícuota prevista es de $100 \mu\text{L}$** , las cantidades en el extracto completo son:

Significado asignado a F_X	Ácido cólico	Ácido glicocólico
Respuesta relativa: $F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}}$	$51.6 \mu\text{mol}$, aproximadamente $52 \mu\text{mol}$	$206 \mu\text{mol}$, aproximadamente $2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}$
Factor de corrección recíproco: $F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}$	$12.9 \mu\text{mol}$, aproximadamente $13 \mu\text{mol}$	$8.25 \mu\text{mol}$, aproximadamente $8.3 \mu\text{mol}$

Si, en cambio, la alícuota impresa se interpreta literalmente como $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$, todas estas cantidades son **1 000 veces mayores**: los mismos valores numéricos se aplican en **mmol**.

Solución

2.1 — Selección de la columna cromatográfica

El número de platos teóricos en cada columna completa es

$$N = (2.56 \times 10^4 \text{ m}^{-1})(0.25 \text{ m}) = 6400, \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

El compuesto no retenido determina el tiempo muerto:

$$t_{0,A} = 120 \text{ s}, \quad t_{0,B} = 130 \text{ s}.$$

En ambas columnas, el orden de elución es CA, GCA, patrón interno. Por tanto, los pares adyacentes que deben resolverse son CA–GCA y GCA–patrón interno.

Para cada par, designe como 1 el pico que eluye primero y como 2 el que eluye después. Entonces

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \quad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

La sustitución en la ecuación de resolución proporcionada da lugar a una simplificación útil:

$$R = 20 \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0} \right) \left(\frac{t_2 - t_0}{t_2} \right) \\ = 20 \frac{t_2 - t_1}{t_2}.$$

Todos los parámetros calculados son adimensionales:

Columna	Par adyacente	α	K' , para el pico que eluye después	R
A	CA–GCA	$\frac{399 - 120}{380 - 120} = 1.0731$	$\frac{399 - 120}{120} = 2.3250$	$\frac{20(399 - 380)}{399} = 0.9524$
A	GCA–i.s.	$\frac{442 - 120}{399 - 120} = 1.1541$	$\frac{442 - 120}{120} = 2.6833$	$\frac{20(442 - 399)}{442} = 1.9457$
B	CA–GCA	$\frac{395 - 130}{350 - 130} = 1.2045$	$\frac{395 - 130}{130} = 2.0385$	$\frac{20(395 - 350)}{395} = 2.2785$
B	GCA–i.s.	$\frac{430 - 130}{395 - 130} = 1.1321$	$\frac{430 - 130}{130} = 2.3077$	$\frac{20(430 - 395)}{430} = 1.6279$

Para picos aproximadamente gaussianos, la separación hasta la línea de base requiere, por convención, $R \gtrsim 1.5$.

La columna A separa el GCA del patrón interno, pero los picos de sus dos ácidos se solapan apreciablemente. La columna B satisface el criterio para ambos pares adyacentes, de modo que los tres compuestos retenidos pueden determinarse por separado:

Utilice la columna B.

2.2 — Cantidades de los ácidos biliares

Los dos analitos son:

- **Ácido cólico (CA)**, $C_{24}H_{40}O_5$: C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C
- **Ácido glicocólico (GCA)**, la amida del ácido cólico con glicina, $C_{26}H_{43}NO_6$: C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

Estos SMILES isoméricos codifican la estereoquímica de los ácidos biliares naturales, incluidos los grupos hidroxilo 3α , 7α , 12α y la configuración 5β .

Sea n_X la cantidad de un ácido en la alícuota analizada. La cantidad de patrón interno es

$$n_{is} = 2.7 \mu\text{mol}.$$

Con la definición de respuesta relativa

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}},$$

al despejar se obtiene

$$n_X = \frac{A_X}{A_{is}} \frac{n_{is}}{F_X}.$$

Por consiguiente,

$$n_{CA,aliquot} = \frac{2200}{2304} \frac{2.7}{0.5} = 5.15625 \mu\text{mol},$$

$$n_{GCA,aliquot} = \frac{3520}{2304} \frac{2.7}{0.2} = 20.625 \mu\text{mol}.$$

Si la alícuota prevista es de $100 \mu\text{L} = 0.100 \text{ cm}^3$, el extracto completo contiene diez alícuotas:

$$D = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^3} = 10.$$

Por tanto,

$$n_{CA,extract} = 51.5625 \mu\text{mol} \approx 52 \mu\text{mol},$$

$$n_{GCA,extract} = 206.25 \mu\text{mol} \approx 2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}.$$

Si, en cambio, F denota el factor de corrección recíproco, de cantidad por unidad de área,

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}, \quad n_X = F_X \frac{A_X}{A_{is}} n_{is},$$

las cantidades correspondientes en el extracto para una alícuota de $100 \mu\text{L}$ son

$$n_{CA,extract} = 10(0.5) \frac{2200}{2304} (2.7) = 12.890625 \mu\text{mol} \approx 13 \mu\text{mol},$$

$$n_{GCA,extract} = 10(0.2) \frac{3520}{2304} (2.7) = 8.25 \mu\text{mol} \approx 8.3 \mu\text{mol}.$$

Por último, al interpretar literalmente el volumen impreso como

$$V_{aliquot} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ cm}^3$$

se obtiene

$$D = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}^3} = 10^4.$$

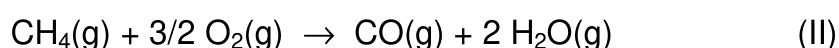
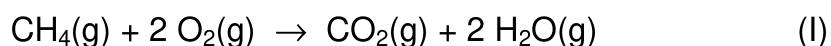
Esto multiplica cada una de las cantidades anteriores en el extracto por un factor de 10^3 . Dado que la recuperación de la extracción es del 100%, las cantidades calculadas en el extracto también son iguales a las cantidades presentes originalmente en la muestra de jugo gástrico.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Monóxido de carbono procedente de un quemador de metano

El interés de este problema radica en su relación con el riesgo de intoxicación por monóxido de carbono debido a sistemas de calefacción defectuosos o mal ajustados. Los casos de intoxicación por esta causa son bastante frecuentes. Es posible que el estudiante sepa que la concentración aceptable de CO en el aire es ≤ 5 ppm y que el nivel máximo tolerable es de 50 ppm.

En un quemador de metano tienen lugar las siguientes reacciones:



Compuesto	CH ₄	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

Preguntas:

3.1 Calcule las constantes de equilibrio de ambas reacciones a $T = 1500$ K, suponiendo que los valores de ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura.

3.2 Determine la relación entre las cantidades de oxígeno y monóxido de carbono, expresadas en moles, en el equilibrio ($T = 1500$ K, $p = 1$ atm) cuando se introduce aire en el quemador en una cantidad tal que la relación molar CH₄ : O₂ es 1 : 2.

Suponga que el aire tiene la siguiente composición en volumen: 80 % de N₂ y 20 % de O₂.

Utilice la aproximación de que $n(\text{CH}_4) \cong 0$ en el equilibrio y justifíquela a partir de las respuestas a la pregunta 3.1.

3.3 Calcule la fracción molar de equilibrio x del CO en las condiciones indicadas en la pregunta 3.2. Suponga que la fracción molar de CO es muy pequeña en comparación con la de CO₂ y que, por consiguiente, el número total de moles no varía apreciablemente durante la combustión. Justifique esta suposición.

3.4 Repita los cálculos de los apartados 3.2 y 3.3 suponiendo que se introduce en el quemador el doble de aire (en comparación con las condiciones de la pregunta 3.2) (4 mol de O₂ : 1 mol de CH₄).

3.5 Calcule las concentraciones de CO (expresadas en ppm en volumen) en los gases de combustión después de la condensación del vapor de agua, en las condiciones de las preguntas 3.2 y 3.4, suponiendo que la composición no cambia apreciablemente durante el enfriamiento desde 1500 K hasta la temperatura ambiente y despreciando la contribución del vapor de agua a la composición de la fase gaseosa.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** $K_I = 4.62 \times 10^{27}$, $K_{II} = 2.13 \times 10^{22}$ a 1500 K.
- **3.2:** $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})$, con una cantidad despreciable de metano residual.
- **3.3:** $x(\text{CO}) \approx 7.05 \times 10^{-5}$, incluido el vapor de agua.
- **3.4:** Tomando como base 1 mol de metano suministrado,
$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}), \quad x(\text{CO}) \approx 7.10 \times 10^{-7}.$$
- **3.5:** Después de la condensación del agua, aproximadamente **86.2 ppm en volumen** para las condiciones de 3.2 y **0.785 ppm en volumen** para las de 3.4.

Solución

Las especies que intervienen son metano (CH_4), c; oxígeno (O_2), o=o; dióxido de carbono (CO_2), o=c=o; monóxido de carbono (CO), [c-]#[o+]; agua (H_2O), o; y nitrógeno (N_2), n#n. Estas representaciones SMILES especifican la conectividad; la representación SMILES del oxígeno no especifica su estado electrónico fundamental triplete.

Se consideran ideales los gases. Se utilizan actividades adimensionales $a_i = p_i/p^\circ$, con $p^\circ = 1 \text{ atm}$; por tanto, a la presión total especificada, $a_i = x_i$. Se toma $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3.1 — Constantes de equilibrio

Las reacciones ajustadas son



y



Se calculan las magnitudes de reacción restando las sumas correspondientes a los reactivos de las correspondientes a los productos:

$$\begin{aligned} \Delta H_I^\circ &= -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_I^\circ &= 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ \Delta H_{II}^\circ &= -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_{II}^\circ &= 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \frac{3}{2}(205.0) = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Utilizando $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ a 1500 K,

$$\begin{aligned} \Delta G_I^\circ &= -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta G_{II}^\circ &= -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$K_I = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^2} = \exp\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = 4.62 \times 10^{27},$$

$$K_{\text{II}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13 \times 10^{22}}.$$

3.2 — Aire estequiométrico: relación entre el oxígeno y el monóxido de carbono

Se elige una base de 1 mol de metano. El aire aporta

$$n_0(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n_0(\text{N}_2) = 2 \left(\frac{80}{20}\right) = 8 \text{ mol}.$$

Ambas constantes de equilibrio son extremadamente grandes, lo que favorece los productos de combustión y respalda la aproximación $n(\text{CH}_4) \approx 0$. En 3.3 se realiza una comprobación cuantitativa de su coherencia.

Despreciando el metano, los balances de carbono e hidrógeno dan

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}.$$

El balance de átomos de oxígeno es

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol}.$$

Al sustituir, se obtiene

$$\boxed{n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})}.$$

Así, por cada mol de monóxido de carbono que se forma en lugar de dióxido de carbono, queda medio mol de oxígeno sin consumir. La cantidad total en el equilibrio es

$$n_{\text{tot}} = 11 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

3.3 — Fracción molar de monóxido de carbono con aire estequiométrico

Al restar la reacción I de la reacción II se obtiene



Su constante de equilibrio es

$$K_{\text{d}} = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CO}_2}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

Sea $x = x(\text{CO})$. De 3.2,

$$x(\text{O}_2) = \frac{x}{2}.$$

Para un contenido pequeño de monóxido de carbono,

$$n_{\text{tot}} \approx 11 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{11}.$$

Como la presión total es 1 atm,

$$K_{\text{d}} = \frac{x\sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}} x^{3/2}.$$

Por tanto,

$$x = \left(\frac{\sqrt{2} K_d}{11} \right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}.$$

La cantidad correspondiente es

$$n(\text{CO}) \approx 11x \text{ mol} = 7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La suposición de que esta cantidad es pequeña se confirma mediante

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

de modo que la abundancia del monóxido de carbono es solo aproximadamente el 0.0776% de la del dióxido de carbono. Además,

$$\frac{n_{\text{tot}} - 11 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = \frac{n(\text{CO})/2}{11 \text{ mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

lo que supone un aumento del número total de moles de solo el 0.00353%.

Por último, la reacción I proporciona la fracción molar de metano residual:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)x(\text{H}_2\text{O})^2}{K_{\text{I}}x(\text{O}_2)^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

Por tanto, despreciar el metano es plenamente coherente.

3.4 — El doble de la cantidad estequiométrica de aire

Para 1 mol de metano, la alimentación contiene ahora 4 mol de oxígeno y 16 mol de nitrógeno.

Los balances de carbono e hidrógeno no cambian. El balance de átomos de oxígeno pasa a ser

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol},$$

lo que da

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

Por consiguiente, la cantidad total es

$$n_{\text{tot}} = 21 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}) \approx 21 \text{ mol}.$$

Así,

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \quad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

Utilizando el mismo equilibrio de disociación,

$$K_d = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42} x,$$

por lo que

$$x(\text{CO}) = \frac{K_d}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}.$$

Por tanto,

$$n(\text{CO}) \approx 21x \text{ mol} = 1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Las aproximaciones son aún mejores en este caso:

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$

$$\frac{n_{\text{tot}} - 21 \text{ mol}}{21 \text{ mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

La reacción I también da $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$, lo que confirma que la cantidad de metano residual es despreciable.

3.5 — Concentración de monóxido de carbono después de la condensación

Según la suposición indicada, la cantidad de monóxido de carbono no cambia durante el enfriamiento. La condensación elimina aproximadamente 2 mol de agua de cada mezcla gaseosa.

Para los gases ideales, la fracción en volumen es igual a la fracción molar, por lo que

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

Utilizando las mismas aproximaciones para un contenido pequeño de monóxido de carbono:

Condiciones	$n(\text{CO})$	n_{dry}	Concentración de monóxido de carbono en el gas seco
Aire estequiométrico, 3.2	$7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$11 - 2 = 9 \text{ mol}$	86.2 ppm
El doble de aire, 3.4	$1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$21 - 2 = 19 \text{ mol}$	0.785 ppm

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Síntesis de la frontalina

- La frontalina es una feromona del escarabajo occidental del pino cuya composición es C 67.58 %, H 9.92 %, O 22.50 %. Es un acetal que puede prepararse mediante una síntesis bastante larga a partir de malonato de dietilo sódico (sal sódica del éster dietílico del ácido propanodioico) y 3-cloro-2-metilpropeno.
- El producto **A** obtenido en esta primera etapa se hidroliza posteriormente con hidróxido de potasio concentrado y después se descarboxila mediante tratamiento con ácido acético caliente para dar un compuesto **B**. Este último reacciona tanto con NaHCO_3 acuoso (se observa desprendimiento de gas) como con KMnO_4 acuoso frío, que adquiere una coloración parda.
- A continuación, el compuesto **B** se convierte mediante LiAlH_4 en un nuevo compuesto **C** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$).
- El tratamiento de **C** con cloruro de p-toluenosulfonilo en piridina y después con cianuro de sodio en dimetilsulfóxido proporciona **D** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$).
- La reacción posterior de **D** con yoduro de metilmagnesio, seguida de hidrólisis, da **E** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$). **E** presenta absorción en el IR a aproximadamente 1700 cm^{-1} .

vi) La epoxidación de **E** con ácido metacloroperbenzoico proporciona entonces **F** ($C_8H_{14}O_2$), que, mediante tratamiento con ácidos diluidos, se convierte en el acetal frontalina **G**.

Preguntas:

4.1 Dibuje las estructuras de los compuestos **A - G**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1.** Las estructuras son las siguientes. Para **F** y **G**, se muestran ambos enantiómeros porque la síntesis da productos racémicos.

Compuesto	Nombre	SMILES
A	2-(2-Metilprop-2-en-1-il)propanodioato de dietilo	<chem>CCOC(=O)C(CC(=C)C)C(=O)OCC</chem>
B	Ácido 4-metilpent-4-enoico	<chem>C=C(C)CCC(=O)O</chem>
C	4-Metilpent-4-en-1-ol	<chem>C=C(C)CCCO</chem>
D	5-Metilhex-5-enenitrilo	<chem>C=C(C)CCCC#N</chem>
E	6-Metilhept-6-en-2-ona	<chem>CC(=O)CCCC(=C)C</chem>
F	(±)-6,7-Epoxi-6-metilheptan-2-ona	<chem>CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1</chem> y <chem>CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1</chem>
G	(±)-Frontalina: 1,5-dimetil-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octano	<chem>C[C@]12CCC[C@](C)(OC1)O2</chem> y <chem>C[C@@]12CCC[C@@](C)(OC1)O2</chem>

Los dos SMILES de **G** representan los enantiómeros (1*S*, 5*R*) y (1*R*, 5*S*), respectivamente.

Solución

4.1.

La composición elemental proporciona, en primer lugar, una comprobación útil. Tomando como base 100.00 g y utilizando las masas atómicas estándar,

$$n_C = \frac{67.58 \text{ g}}{12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 5.627 \text{ mol},$$

$$n_H = \frac{9.92 \text{ g}}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 9.841 \text{ mol},$$

$$n_O = \frac{22.50 \text{ g}}{16.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.406 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n_C : n_H : n_O = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

La fórmula empírica es, por tanto, C_4H_7O . La síntesis que se presenta a continuación establece la fórmula molecular $C_8H_{14}O_2$.

i) La alquilación da A.

El malonato de dietilo sódico, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{CH}_2^-] (\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, contiene un carbono nucleófilo entre los dos grupos éster. Este ataca al carbono que porta el cloro del 3-cloro-2-metilpropeno, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, desplazando el cloruro en una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$.

La ecuación iónica neta ajustada es



En consecuencia,



El alqueno permanece intacto.

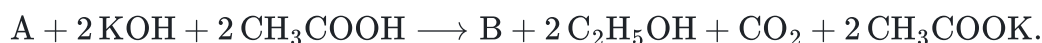
ii) La hidrólisis de los ésteres y la descarboxilación dan B.

La hidrólisis convierte ambos grupos éster en grupos carboxilato. La protonación da **ácido 2-(2-metilprop-2-en-1-il)propanodioico**, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$.

Como ácido malónico sustituido, pierde un grupo carboxilo en forma de dióxido de carbono al calentarse:



Una ecuación global ajustada que incluye la saponificación y el tratamiento con ácido acético es



Por lo tanto,



Ambas observaciones respaldan esta estructura:

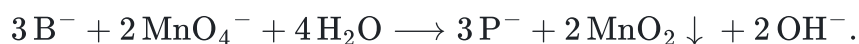
- Su grupo ácido carboxílico reacciona con el bicarbonato y libera **dióxido de carbono**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



El producto orgánico es el **ion 4-metilpent-4-enoato**, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

- Su alqueno experimenta una dihidroxilación con permanganato acuoso frío, produciendo óxido de manganeso(IV) de color pardo, MnO_2 .

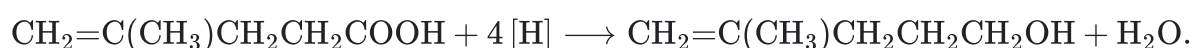
Para escribir una ecuación ajustada en la forma carboxilato, sea B^- el ion anterior y P^- el **ion 4,5-dihidroxi-4-metilpentanoato**, formado como un par racémico: $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CO}$ y $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C}@@\text{H}](\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CO}$. Entonces



iii) La reducción da C.

El hidruro de litio y aluminio reduce el grupo ácido carboxílico a un alcohol primario, conservando el alqueno aislado.

La reacción orgánica de reducción ajustada, donde $[\text{H}]$ representa un equivalente reductor de un átomo de hidrógeno, es



Así,

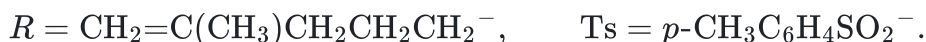


en concordancia con la fórmula dada.

iv) La tosilación y la sustitución con cianuro dan D.

La tosilación convierte el alcohol en un buen grupo saliente sin modificar el esqueleto carbonado. El intermedio es el **4-metilbencenosulfonato de 4-metilpent-4-en-1-ilo**, $\text{C} = \text{C}(\text{C})\text{CCOS}(=\text{O})(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{C})\text{cc1}$.

Para las siguientes ecuaciones, se define



Las transformaciones ajustadas son



El cianuro ataca mediante su átomo de carbono al carbono primario que porta el grupo saliente. Esto introduce **un átomo de carbono adicional**:



v) La reacción con yoduro de metilmagnesio da E.

El grupo metilo ataca al carbono del nitrilo. La hidrólisis del intermedio de imina de magnesio resultante convierte el carbono procedente del nitrilo en un carbonilo de cetona.

Para un tratamiento final en medio acuoso ácido, una ecuación neta ajustada es



En consecuencia,

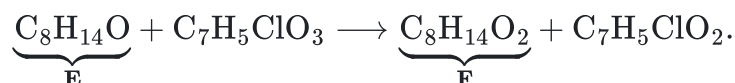


El grupo metilo aportado por el reactivo de Grignard explica el aumento de siete a ocho carbonos. El carbonilo de cetona explica la absorción en el IR cerca de 1700 cm^{-1} .

vi) La epoxidación da F; la ciclación catalizada por ácido da G.

El **ácido 3-cloroperoxibenzoico**, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$, transfiere un átomo de oxígeno al alqueno y se convierte en **ácido 3-clorobenzoico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$.

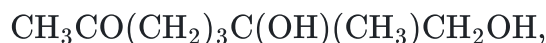
La ecuación molecular ajustada es



Para dibujar **F**, sustituya el doble enlace terminal de **E** por un anillo de oxirano: el oxígeno une los carbonos 6 y 7 para formar un anillo de tres miembros. El carbono 6 porta un grupo metilo y la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; el carbono 7 es CH_2 .

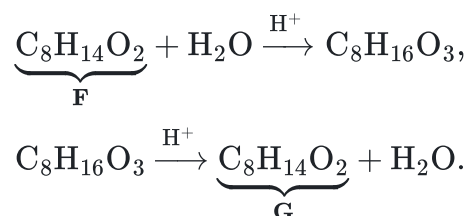
El ataque por cualquiera de las dos caras del alqueno produce los dos enantiómeros de **F** en cantidades iguales.

La posterior conversión catalizada por ácido puede entenderse representando la hidratación del epóxido seguida de la formación intramolecular de un cetal. La hidratación da **6,7-dihidroxi-6-metilheptan-2-ona**,



cuyos dos SMILES enantioméricos son CC(=O)CCC[C@](C)(O)CO y CC(=O)CCC[C@@](C)(O)CO.

Las etapas ajustadas son



En la etapa de formación del cetal, los dos oxígenos de los grupos hidroxilo forman enlaces con el carbono que antes pertenecía al carbonilo, con pérdida de agua. Por tanto, la conversión neta $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$ deja inalterada la fórmula molecular.

Para dibujar **G** con precisión, designe el antiguo carbono del carbonilo como C_a y el carbono del epóxido sustituido con un metilo como C_b . Cada uno porta un grupo metilo. Conéctelos mediante tres puentes:



Estos puentes contienen tres, dos y un átomos intermedios, respectivamente, lo que da el esqueleto de biciclo[3.2.1]octano. Con la numeración de los heteroátomos, el producto es **1,5-dimetil-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octano**, frontalina.

Finalmente,

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 14}{2} = 2.$$

Los dos grados de insaturación de **G** corresponden a anillos. La síntesis aquiral especificada da (1*S*, 5*R*)/(1*R*, 5*S*)-frontalina racémica.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Hidroboración asimétrica del 1-metilciclopenteno

Mediante el tratamiento con un agente hidroborante quirál ópticamente activo (R_2^*BH) y un posterior tratamiento oxidativo, el 1-metilciclopenteno da lugar a una mezcla de alcoholes que hace girar el plano de la luz polarizada.

Preguntas:

5.1 Escriba las estructuras de los alcoholes.

5.2 Asigne las configuraciones (*R*, *S*) a los centros quirales.

5.3 Explique en una frase por qué la mezcla de alcoholes obtenida presenta actividad óptica.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** Los dos enantiómeros del **trans-2-metilciclopentan-1-ol**: $(1R, 2R)$ -2-metilciclopentan-1-ol, O[C@H]1[C@H](C)CCC1, y $(1S, 2S)$ -2-metilciclopentan-1-ol, O[C@@H]1[C@@H](C)CCC1.
- **5.2** Numerando como C1 el carbono que lleva el grupo hidroxilo y como C2 el carbono que lleva el grupo metilo, las configuraciones son $(1R, 2R)$ y $(1S, 2S)$.
- **5.3** El agente hidroborante quiral ataca preferentemente una de las caras enantiotópicas del alqueno, produciendo cantidades desiguales de los dos enantiómeros, de modo que sus rotaciones ópticas opuestas no se compensan.

Solución

5.1

El alqueno de partida es el **1-metilciclopenteno**, CC1=CCCC1.

La hidroboración sigue una regioquímica anti-Markovnikov: el boro se une al carbono menos sustituido del alqueno, mientras que el hidrógeno se une al carbono que lleva el grupo metilo. El hidrógeno y el boro se adicionan de forma **syn**, por la misma cara del doble enlace.

El tratamiento oxidativo sustituye el enlace carbono-boro por un enlace carbono-oxígeno con **retención de la configuración espacial en el carbono**. Por tanto, el grupo hidroxilo resultante y el hidrógeno recién introducido en el carbono adyacente ocupan la misma cara del anillo. El grupo metilo ocupa la cara opuesta, de modo que los grupos hidroxilo y metilo quedan en disposición **trans**.

La adición por las dos caras da lugar a los dos enantiómeros indicados en la Respuesta 5.1.

Para representar sus estructuras con precisión, dibuje un pentágono con el C1 que lleva el grupo hidroxilo en la parte superior y numere los restantes carbonos del anillo en sentido horario, colocando el grupo metilo en C2:

- En una estructura, dibuje el enlace C1–OH como una cuña sólida dirigida hacia el observador y el enlace C2–CH₃ como una cuña rayada dirigida en sentido opuesto al observador.
- En la otra estructura, invierta ambas cuñas.

Estas representaciones especifican la configuración; no implican que el anillo de ciclopentano sea realmente plano.

5.2

Las prioridades CIP son:

Estereocentro	Prioridad 1	Prioridad 2	Prioridad 3	Prioridad 4
C1	Oxígeno del hidroxilo	Recorrido del anillo a través de C2	Recorrido del anillo a través de C5	Hidrógeno
C2	Recorrido del anillo a través de C1	Recorrido del anillo a través de C3	Carbono del metilo	Hidrógeno

En **C1**, los dos carbonos del anillo unidos directamente se distinguen por los átomos unidos a ellos en el siguiente nivel: C2 tiene (C, C, H), mientras que C5 tiene (C, H, H). Por tanto, el recorrido a través de C2 tiene mayor prioridad.

En **C2**, las comparaciones correspondientes son:

$$(O, C, H) > (C, H, H) > (H, H, H),$$

lo que da el orden recorrido por C1 > recorrido por C3 > metilo.

Al aplicar estas prioridades a las representaciones especificadas, la estructura con el hidroxilo dirigido hacia el observador y el metilo en sentido opuesto es (*1R, 2R*); al invertir ambas cuñas se obtiene (*1S, 2S*).

No se especifican la estructura detallada ni la configuración absoluta del reactivo, por lo que no se pueden asignar ni el enantiómero predominante ni el signo de la rotación óptica.

5.3

El reactivo quiral hace que el ataque a las dos caras enantiotópicas del alqueno transcurra a través de estados de transición diastereoméricos de distinta energía, lo que produce cantidades desiguales de los dos enantiómeros del alcohol, cuyas rotaciones ópticas, por tanto, no se compensan.

La solución se comprobó con la solución oficial.