

IChO 1998

Problemas teóricos y soluciones · Melbourne, Australia · 7 problemas teóricos con soluciones completas

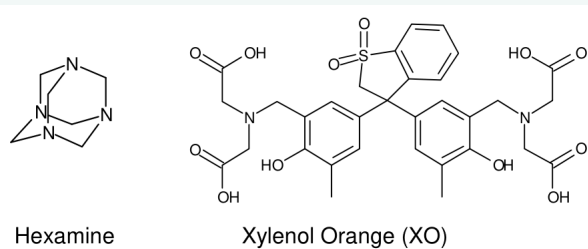
eulersolve.org/icho/1998/

Problema 1: Valoración con EDTA del estaño y el plomo en una aleación

Los siguientes 8 pasos describen el procedimiento para analizar una muestra de una aleación que contiene tanto estaño como plomo.

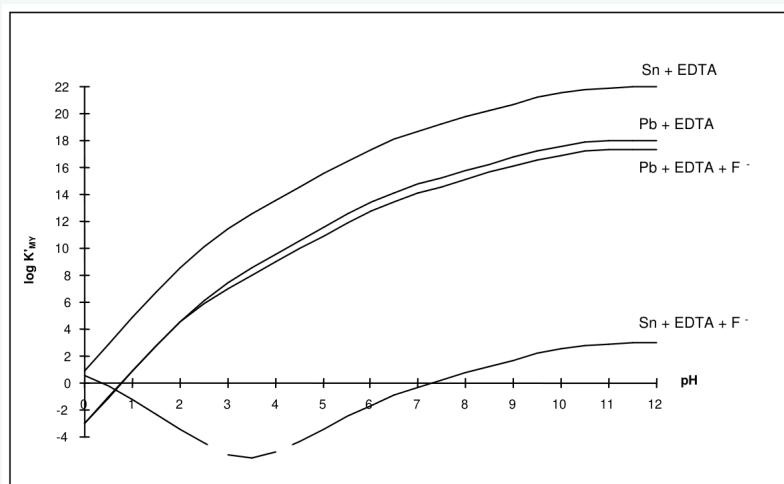
1. Se disolvió una muestra de aleación de 0.4062 g calentándola en un vaso de precipitados pequeño con una mezcla de ácido clorhídrico 11 M y ácido nítrico 16 M. Se calentó el vaso de precipitados hasta que se disolvió toda la aleación. En este procedimiento, el plomo se oxida a Pb(II) y el estaño se convierte en Sn(IV).
2. Tras 5 minutos de calentamiento para expulsar los óxidos de nitrógeno y el cloro, quedaba algo de ácido. Al enfriarse la disolución, apareció un precipitado de algunos compuestos de estaño y un compuesto de plomo.
3. Se añadió una alícuota de 25.00 cm³ de una disolución de Na₂H₂EDTA 0.2000 M. El precipitado se disolvió y se obtuvo una disolución transparente e incolora.
4. Esta disolución se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 250.0 cm³ y se enrasó con agua destilada.
5. Se trató una alícuota de 25.00 cm³ de esta disolución con 15 cm³ de una disolución de hexamina (hexametilentetramina) al 30 % m/v, algo de agua y dos gotas de disolución de naranja de xilenol. El pH de cada alícuota era 6.
6. La disolución transparente y amarilla del paso 5 se valoró con una disolución patrón de nitrato de plomo 0.009970 M hasta que el color acabó de cambiar de amarillo a rojo. El volumen de valorante consumido hasta este punto final fue de 24.05 cm³.
7. Se añadieron 2.0 g de NaF sólido al matraz de valoración. La disolución volvió a adquirir un color amarillo.
8. La disolución se valoró con más disolución patrón de nitrato de plomo 0.009970 M hasta que el color volvió a cambiar a rojo. El volumen de valorante consumido hasta este punto final fue de 15.00 cm³.

La hexamina y el naranja de xilenol tienen las estructuras que se muestran a continuación. El pK_b de la hexamina es 9.5. El naranja de xilenol es rojo por debajo de pH 4 y amarillo por encima de pH 5.



K'_{MY} es la constante condicional de formación = αK_{MY} .

Los valores de K'_{MY} para la formación de los complejos de EDTA con Pb(II) y Sn(IV), en presencia y en ausencia de fluoruro, se muestran en la siguiente figura.



1.1 ¿Cuál es el compuesto de plomo que precipita en el paso 2?

1.2 Escriba una ecuación iónica ajustada que explique la desaparición del precipitado en el paso 3 (a pH 6).

1.3 ¿Cuál es la función de la hexamina en el paso 5 del análisis?

1.4 ¿Cuál es la función del naranja de xilenol en el análisis?

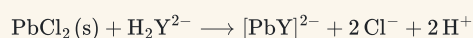
- 1.5** Escriba ecuaciones iónicas ajustadas para las reacciones que tienen lugar durante la valoración y que son responsables del cambio de color en el punto final del paso 6 del análisis
- 1.6** ¿Cuál es la función del NaF en el paso 7 del análisis?
- 1.7** Escriba una ecuación iónica ajustada para la reacción que tiene lugar en el paso 7.
- 1.8** Escriba una ecuación iónica ajustada que explique por qué el color cambió de rojo a amarillo en el paso 7 del análisis.
- 1.9** Escriba una ecuación iónica ajustada que explique por qué las líneas de la gráfica siguiente de $\log K_{MY}$ frente a pH para $Pb + EDTA$ y $Pb + EDTA + F^-$ coinciden por debajo de pH 2.
- 1.10** Calcule el porcentaje en masa de Sn y Pb en la aleación.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

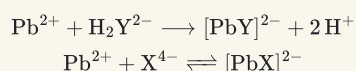
Respuestas

Sea Y^{4-} el EDTA completamente desprotonado. Para las ecuaciones del indicador con cargas explícitas, utilice la representación formal del XO como X^{4-} y de su complejo con plomo como $[PbX]^{2-}$. Esta convención para el indicador no identifica un estado microscópico único de protonación a pH 6; véanse la discusión y los SMILES más abajo.

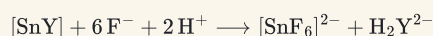
- **1.1** Cloruro de plomo(II), $PbCl_2$.
- **1.2**



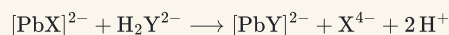
- **1.3** La hexamina neutraliza el ácido residual y, junto con su ácido conjugado, ayuda a mantener la disolución a pH 6.
- **1.4** El naranja de xilenol es un indicador metalocrómico: el indicador libre es amarillo a pH 6, mientras que su complejo con plomo es rojo.
- **1.5**



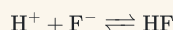
- **1.6** El fluoruro enmascara selectivamente el estaño(IV), liberando el EDTA unido a él para una segunda valoración.
- **1.7**



- **1.8**



- **1.9**



La protonación suprime la competencia del fluoruro por el plomo.

- **1.10**

$$w(Sn) = 43.70\%, \quad w(Pb) = 56.45\%$$

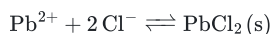
Las medidas proporcionadas dan un total de 100.15%, una pequeña discrepancia en el balance de masa.

Solución

1.1

El precipitado es **cloruro de plomo(II)**, $PbCl_2$, SMILES $[Cl-].[Cl-].[Pb+2]$.

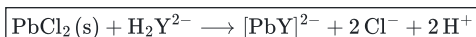
La disolución contiene iones plomo(II) y cloruro procedente del ácido clorhídrico. El cloruro de plomo(II) es poco soluble y su solubilidad disminuye al enfriarse:



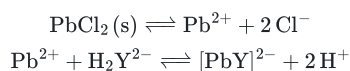
El nitrato de plomo(II) permanecería disuelto. El SMILES con componentes desconectados describe la composición iónica del sólido, no su red cristalina.

1.2

El EDTA forma un complejo soluble de plomo suficientemente estable como para impulsar la disolución del precipitado de cloruro. Si se representa el ligando añadido como H_2Y^{2-} ,

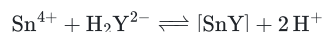


Esta ecuación es la suma de la disolución y la formación del complejo:



La complejación reduce la concentración de iones plomo libres y, por tanto, hace que se disuelva más sólido.

El estaño(IV) también se compleja fuertemente:



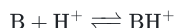
El problema no identifica individualmente los precipitados de estaño. Si un precipitado se representa como óxido de estaño(IV), su correspondiente ecuación de disolución es



Esta última ecuación ilustra el principio; no establece la identidad de cada sólido de estaño presente.

1.3

La hexamina es una base débil, como indica su $pK_b = 9.5$. Acepta protones del ácido residual:



Aquí, B es la hexamina y BH^+ su ácido conjugado. Su mezcla proporciona una acción amortiguadora ácido-base y absorbe los protones liberados durante la formación de los complejos.

Mantener el pH en 6 cumple dos funciones:

- Las constantes condicionales de formación de ambos complejos metal-EDTA son suficientemente grandes para una complejación cuantitativa.
- El XO no complejoado es amarillo, lo que permite observar un punto final rojo bien definido cuando el plomo se une al indicador.

1.4

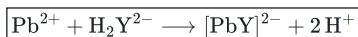
El XO actúa como **indicador metalocrómico del punto final**.

Mientras queda EDTA libre, el EDTA capta el plomo(II) añadido. Una vez consumido ese EDTA, el primer ligero exceso de plomo forma el complejo rojo plomo-XO.

Como el pH se mantiene en 6, este punto final de amarillo a rojo indica la **unión del metal**, en lugar de una acidificación hasta el intervalo de pH bajo en el que el indicador es rojo.

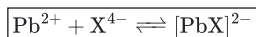
1.5

Durante la primera valoración, el plomo(II) consume el exceso de EDTA:



Cada mol de plomo añadido consume un mol de EDTA libre.

En el punto final, el plomo se une al XO. Según la convención formal indicada para el indicador,



La población de indicador libre es amarilla; la población unida al plomo es roja.

El balance microscópico exacto de protones del XO no puede determinarse a partir de la información ácido-base proporcionada. De forma más general, si la unión elimina r protones de una especie de indicador libre de carga q^- , la forma completamente ajustada es



La ecuación más sencilla anterior es una representación formal de esta química del indicador a pH fijo.

1.6

El fluoruro de sodio, SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{F}^-]$, aporta iones fluoruro que complejan preferentemente el estaño(IV).

La gráfica muestra que, a pH 6:

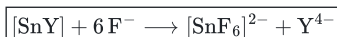
- La constante condicional de formación del complejo estaño-EDTA se vuelve extremadamente pequeña en presencia de fluoruro.
- La constante condicional de formación del complejo plomo-EDTA sigue siendo muy grande.

En consecuencia, el fluoruro desplaza el EDTA del estaño mientras deja el plomo prácticamente unido al EDTA. El EDTA liberado puede medirse después con más disolución patrón de nitrato de plomo.

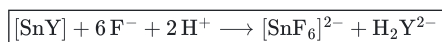
Esto constituye un **enmascaramiento selectivo del estaño(IV)**.

1.7

El estaño(IV) forma **hexafluoridoestannato(IV)**, $[\text{SnF}_6]^{2-}$, liberando un ligando EDTA por átomo de estaño:



Al incluir la protonación del EDTA liberado se obtiene la ecuación equivalente

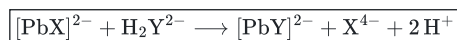


Así, el volumen de valorante consumido en la segunda valoración mide el estaño en una **relación molar 1:1**:

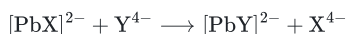
$$n(\text{plomo añadido en la segunda valoración}) = n(\text{estaño en la alícuota})$$

1.8

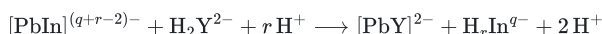
El EDTA recién liberado extrae el plomo del complejo rojo del indicador, regenerando el indicador libre amarillo:



Si se utiliza EDTA completamente desprotonado, la ecuación formal equivalente es



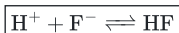
Para la convención general de protonación introducida en 1.5, la versión explícitamente ajustada es



La adición posterior de nitrato de plomo consume el EDTA liberado. Una vez agotado, vuelve a formarse el complejo rojo plomo-XO.

1.9

En una disolución fuertemente ácida, el fluoruro se protona:



El fluoruro de hidrógeno es mucho menos eficaz que el ion fluoruro libre para competir por el plomo. Por debajo de pH 2, esto suprime suficientemente la reacción secundaria del fluoruro como para que las constantes condicionales de formación del complejo plomo-EDTA con y sin fluoruro añadido coincidan en la gráfica.

1.10

Ambos metales forman **complejos 1:1 con EDTA**. El factor de dilución de la alícuota a la muestra original es

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

Los 15.00 cm³ consumidos en la segunda valoración son el volumen **adicional** añadido después del tratamiento con fluoruro.

La cantidad inicial de EDTA es

$$n_{Y,0} = (0.2000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por tanto, cada alícuota contiene

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

de EDTA total, incluido el ligando unido y el libre.

El volumen de valorante consumido en la primera valoración mide el EDTA que quedó libre inicialmente:

$$\begin{aligned} n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Por consiguiente, conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4} \\ &= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

El volumen de valorante consumido en la segunda valoración mide el EDTA liberado del estaño:

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} n_{\text{Pb},a} &= 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4} \\ &= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Al extrapolar a la muestra completa,

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn}} &= 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}} &= 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Utilizando $M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} m_{\text{Sn}} &= (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g} \\ m_{\text{Pb}} &= (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g} \end{aligned}$$

Así,

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\%$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\%$$

La masa de metal reconstruida es 0.4068272 g, frente a los 0.4062 g indicados. Por ello, los dos porcentajes calculados de forma independiente se han presentado sin forzar su suma a 100%.

Nombres, SMILES y convenciones estructurales

Las siguientes representaciones completan la identificación estructural de las especies utilizadas anteriormente. Las flechas dativas en los SMILES de los complejos representan enlaces del átomo donador al metal; no especifican la geometría tridimensional.

Especie	Nombre y SMILES
Y^{4-}	Etilendiaminotetraacetato, EDTA(4-): <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Dihidrogenoetilendiaminotetraacetato, representado con ambos nitrógenos amínicos protonados: <chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	Complejo plomo(II)-EDTA: <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
$[\text{SnY}]$	Complejo estaño(IV)-EDTA: <chem>[Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>
B	Hexamina, o hexametilentetramina: <chem>C1N2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
BH^+	Hexamina monoprotonada: <chem>C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	Hexafluoridoestannato(IV): <chem>[F-]->[Sn+4](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-]</chem>
X^{4-}	Naranja de xilenol, representación formal como tetracarboxilato: <chem>C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c2ccccc21</chem>

Especie	Nombre y SMILES
[PbX] ²⁻	Plomo(II)-XO, representación esquemática de un quelato 1:1: [Pb+2]12<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)Cc1cc(C2(c3ccc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c3)OS(=O)(=O)c3cccc32)cc(C)c1O
SnO ₂	Óxido de estaño(IV), representación de la unidad fórmula: O=[Sn]=O
HF	Fluoruro de hidrógeno: [H]F
H ₂ O	Agua: O

Los iones simples son plomo(II), [Pb+2]; estaño(IV), [Sn+4]; cloruro, [Cl-]; fluoruro, [F-]; e ion hidrógeno, [H+]. Los iones hidrógeno en disolución acuosa están solvatados; [H+] es la representación convencional en las ecuaciones iónicas.

Los modelos de los complejos de EDTA muestran coordinación a través de dos átomos donadores de nitrógeno y cuatro de oxígeno. El hexafluoridoestannato(IV) presenta coordinación octaédrica. Este problema no establece la geometría precisa de coordinación del plomo, la hidratación adicional ni la disposición de los átomos donadores del XO. En particular, el SMILES de Pb-XO es un modelo esquemático de conectividad, no una determinación de su estructura microscópica responsable del color. El óxido de estaño(IV) sólido tiene una red extendida, en lugar de moléculas discretas con la forma de unidad fórmula mostrada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Datación de acontecimientos históricos mediante Pb-210; separación de radionúclidos para medicina nuclear

Parte A: Datación de acontecimientos históricos mediante Pb-210

Nathan Thompson, uno de los primeros habitantes de la isla de Lord Howe, decidió plantar algunos árboles europeos de hoja caduca en su jardín. Por desgracia, no se conoce la fecha exacta en que sembró las semillas. A lo largo de los años, el polen producido por los robles y olmos europeos se acumuló en el fondo del lago cercano a la casa de Nathan. Al mismo tiempo se depositaron cantidades muy pequeñas de Pb-210 radiactivo (período de semidesintegración = 22.0 años). Téngase en cuenta que los robles y olmos europeos polinizan en su primer año de crecimiento.

En 1995, un equipo de investigadores extrajo un testigo de sedimento del fondo del lago. El testigo de sedimento se cortó en secciones de 1 cm y se examinó para detectar polen y Pb-210 radiactivo.

El examen del testigo de sedimento reveló que:

- El polen de roble y olmo europeos aparece por primera vez a una profundidad de 50 cm.
- La actividad del Pb-210 en la parte superior del testigo de sedimento es de 356 Bq/kg y, a 50 cm de profundidad, de 1.40 Bq/kg.

2.1 ¿En qué año sembró Nathan Thompson las semillas?

El Pb-210 radiactivo es uno de los descendientes del U-238. El U-238 está presente en la corteza terrestre y, por alguna razón, una cierta cantidad de Pb-210 precipita desde la atmósfera con la lluvia y se adhiere a las partículas de sedimento que se acumulan en el fondo de los lagos.

- La cadena de desintegración del U-238 es:

U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)* – Pb-210 – Pb-206 (stable)

* Períodos de semidesintegración muy cortos: minutos y días

2.2 ¿Qué etapa del esquema de desintegración explica cómo el Pb-210 acaba en el agua de lluvia, mientras que su precursor U-238 solo está presente en la corteza terrestre?

Parte B: Separación de radionúclidos para aplicaciones en medicina nuclear.

El Ga-67 se utiliza para obtener imágenes de linfomas. Se produce preferentemente bombardeando un blanco enriquecido en Zn-68 (> 98%) con protones de alta energía durante 11 h. El Zn-68 tiene una abundancia natural del 18.8%. Debido al diseño del blanco, pueden producirse otros radionúclidos (véase la Tabla 1). Doce horas después de finalizar el bombardeo, el Ga-67 se fija en un intercambiador catiónico. A continuación, los otros radionúclidos y el Zn-68 se eluyen con la solución de lavado, de modo que el Ga-67 permanece retenido en la columna.

Tabla 1

Radionúclido	Período de semidesintegración
Co-55	18.2 h
Ni-57	36.0 h
Co-57(descendiente del Ni-57)	270 días
Cu-64	12.7 h
Cu-67	61.7 h
Zn-65	244 días
Ga-67	78.35 h
Ga-66	9.4 h

El Cu-64 y el Co-55 tienen períodos de semidesintegración ideales para su uso en aplicaciones de medicina nuclear y sería útil aislarlos de la solución de lavado.

El coeficiente de distribución D es una medida del reparto de un ion metálico entre la resina de intercambio iónico y el eluyente.

Para una resina de intercambio iónico y un eluyente dados, D viene dado por

$$D = \frac{\text{radiactividad por mg de resina}}{\text{radiactividad por cm}^3 \text{ de eluyente}}$$

Para lograr una separación razonable de dos iones metálicos, sus valores de D deben diferir en al menos 10 unidades.

2.3 La solución de lavado se evapora hasta sequedad y el residuo se resuspende en una pequeña cantidad de HCl 0.2 M en metanol al 96 % y se carga en una columna de intercambio aniónico. Utilice los coeficientes de distribución D indicados en las Figuras 1 y 2 y ordene los mejores sistemas de disolventes (entre las alternativas dadas) para eluir el Cu-64 y el Co-55.

2.4 Una vez aislados los radionúclidos pertinentes, la presencia de algunos radionúclidos de vida larga podría interferir con el uso médico del Cu-64, del Co-55 o del Ga-67. Indique cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas (una o más pueden ser verdaderas).

- El Ni-57 puede estar presente como contaminante del Co-55.
- El Co-57 interferirá con el uso médico del Co-55.
- El Cu-67 interferirá con el uso médico del Cu-64.
- El Ga-66 interferirá con el uso del Ga-67.
- El Ga-67 interferirá con el uso médico del Cu-64.

2.5 Si se produjera contaminación por radionúclidos del Cu-64, del Co-55 o del Ga-67, ¿qué método reduciría la cantidad de radionúclidos contaminantes? Indique cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. (Una o más pueden ser verdaderas).

- Eliminar el Ni-57 antes de aislar el Co-55.
- Separar el Ni-57 del material del blanco bombardeado antes de aislar el Ga-67.
- Separar los radionúclidos en un momento más próximo al final del bombardeo.
- Dejar que el Ni-57 se desintegre antes de aislar el Co-55.

2.6 Si se bombardeara con protones de alta energía zinc con abundancia isotópica natural, en lugar de Zn-68 enriquecido, indique cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. (Una o más pueden ser verdaderas).

- El Ga-67 se produciría con un rendimiento 5 veces mayor.
- El Ga-67 se produciría con un rendimiento 5 veces menor.
- El Ga-67 se produciría con un rendimiento menor y aumentaría la contaminación por Cu-64, Co-55, Co-57 y Ni-57.
- El Ga-67 se produciría con un rendimiento menor y la contaminación por Cu-64, Co-55, Co-57 y Ni-57 permanecería igual.

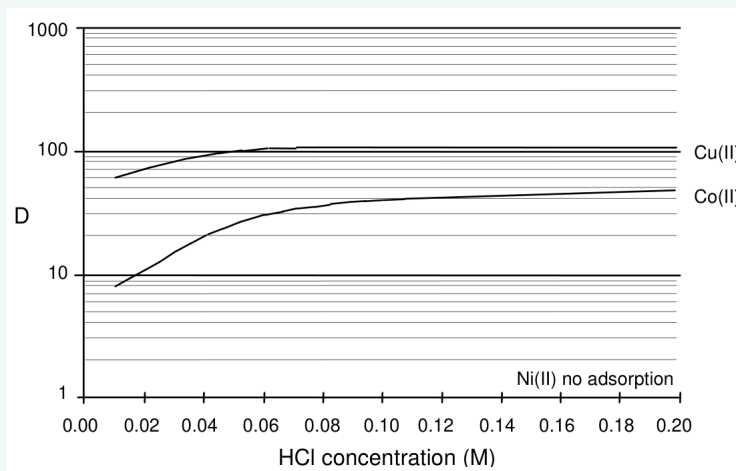


Figura 1. Coeficientes de distribución, D , de iones metálicos entre una resina de intercambio aniónico y metanol al 96 % a distintas concentraciones de HCl. (Obsérvese que el valor de D para el Zn es > 1000)

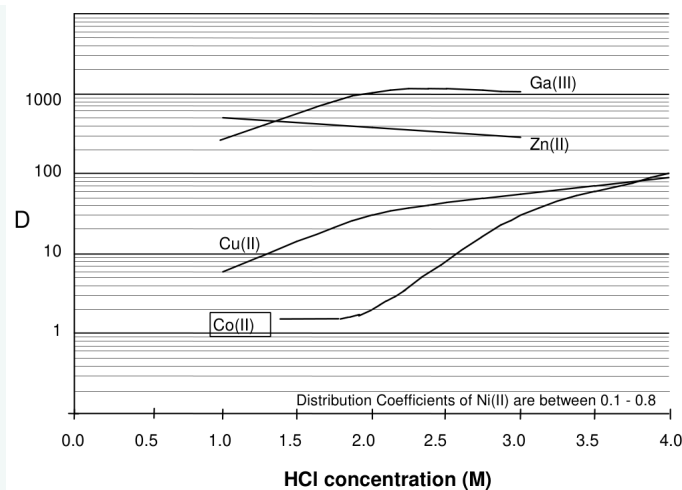


Figura 2. Coeficientes de distribución, D , de iones metálicos entre una resina de intercambio aniónico y alcohol isopropílico al 55 % a distintas concentraciones de HCl.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** Aproximadamente **1819**.
- **2.2:** La formación de radón-222 gaseoso por desintegración alfa del radio-226. El radón escapa a la atmósfera, donde su desintegración produce los precursores del Pb-210.
- **2.3:** Una secuencia de elución adecuada es: eliminar el Ni-57 utilizando el disolvente de carga; eluir el **Co-55 con HCl aproximadamente 2 M en alcohol isopropílico al 55%**; a continuación, eluir el **Cu-64 con HCl aproximadamente 1 M en alcohol isopropílico al 55%**. El HCl aproximadamente 0.01 M en metanol al 96% es otro eluyente adecuado para el cobalto.
- **2.4:** a) Falsa; b) Verdadera; c) Verdadera; d) Falsa; e) Falsa. Aquí, d) se refiere al problema planteado de la contaminación por radionúclidos de vida larga.
- **2.5:** a) Verdadera; b) Verdadera; c) Verdadera; d) Falsa.
- **2.6:** a) Falsa; b) Verdadera, aproximadamente; c) Falsa; d) Verdadera, interpretando la contaminación como la producción absoluta de contaminantes derivados de una construcción del blanco que no cambia.

Solución

2.1 — Datación del primer polen

El cálculo de datación supone que el sedimento tenía originalmente la misma actividad de Pb-210 por unidad de masa que el sedimento superficial recién depositado, y que la posterior pérdida de actividad se debió a la desintegración radiactiva.

Para la actividad por unidad de masa a ,

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

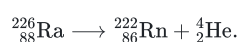
Así pues, el primer polen se depositó aproximadamente en

$$1995 - 175.8 = 1819.2.$$

Dado que los árboles polinizan durante su primer año de crecimiento, el año de siembra fue aproximadamente **1819**.

2.2 — Transporte desde la corteza hasta la atmósfera

La etapa crucial es



Se conservan tanto el número másico como la carga nuclear:

$$226 = 222 + 4, \quad 88 = 86 + 2.$$

El radón-222, de SMILES atómico [${}^{222}\text{Rn}$], es un gas noble y puede escapar de las rocas y del suelo hacia la atmósfera. Sus descendientes radiactivos posteriores producen finalmente Pb-210. Estos productos no gaseosos se adhieren a las partículas atmosféricas y son arrastrados por la lluvia.

La partícula alfa emitida es un núcleo de helio-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES [${}^4\text{He}+2$]; la ecuación anterior utiliza la notación nuclear convencional.

2.3 — Elección de los eluyentes

Un valor grande de D significa una fuerte retención en la resina; un valor pequeño de D favorece el paso al eluyente. Por tanto, un eluyente útil proporciona al metal deseado un valor relativamente pequeño de D , manteniendo a la vez una diferencia de al menos 10 respecto a los metales que deben permanecer en la columna.

Según la definición indicada, D tiene unidades de $\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$. Los siguientes valores son lecturas aproximadas de las gráficas.

Etapas	Sistema de disolventes	Valores pertinentes de D	Resultado
Carga y lavado	HCl 0.2 M, metanol al 96%	Ni: sin adsorción; Co: aproximadamente 50; Cu: aproximadamente 100; Zn: > 1000	El Ni-57 atraviesa la columna mientras que el Co, el Cu y el Zn permanecen retenidos.
Recogida del cobalto	HCl aproximadamente 2 M, alcohol isopropílico al 55%	Co: aproximadamente 2; Cu: aproximadamente 30; Zn: varios cientos	El Co-55 se eluye mientras que el Cu y el Zn permanecen retenidos con mayor fuerza.
Recogida del cobre	HCl aproximadamente 1 M, alcohol isopropílico al 55%	Cu: aproximadamente 6; Zn: aproximadamente 500	El Cu-64 se eluye después de haber eliminado el cobalto; el Zn permanece fuertemente retenido.

Para la separación del cobalto con ácido aproximadamente 2 M,

$$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$$

Para la posterior separación cobre-zinc,

$$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$$

Es esencial eliminar el níquel durante el lavado inicial: en el sistema con alcohol isopropílico, su D es de solo 0.1–0.8, por lo que acompañaría a una fracción de cobalto débilmente retenida si se dejara en la columna.

La Figura 1 también proporciona un eluyente viable para el cobalto: con HCl **aproximadamente 0.01 M en metanol al 96%**,

$$D_{\text{Co}} \approx 8, \quad D_{\text{Cu}} \approx 60,$$

lo que da una diferencia de aproximadamente 52. El cobalto se retiene con mayor fuerza en estas condiciones que en las condiciones propuestas con alcohol isopropílico, pero se cumple el criterio de separación.

Los componentes del disolvente son:

- Cloruro de hidrógeno, HCl, SMILES `C1`, utilizado para proporcionar la concentración de ácido indicada.
- Metanol, CH_3OH , SMILES `CO`.
- Propan-2-ol, o alcohol isopropílico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, SMILES `CC(O)C`.

A continuación se indican las identidades de los iones metálicos pertinentes. Estos SMILES identifican el isótopo y la carga formal del ion; las gráficas no especifican las estructuras de coordinación ni las geometrías reales de las especies adsorbidas.

Nombres de los iones metálicos	SMILES
Cobre-64(II); cobre-67(II)	[64Cu+2]; [67Cu+2]
Cobalto-55(II); cobalto-57(II)	[55Co+2]; [57Co+2]
Níquel-57(II)	[57Ni+2]
Zinc-65(II); zinc-68(II)	[65Zn+2]; [68Zn+2]
Galio-66(III); galio-67(III)	[66Ga+3]; [67Ga+3]

2.4 — Identificación de los radionúclidos que interfieren

La cromatografía de intercambio iónico ordinaria separa distintos elementos mediante su comportamiento químico. No permite separar de manera útil los isótopos de un mismo elemento.

Afirmación	Respuesta	Razón
a) El Ni-57 puede contaminar el Co-55.	Falsa	En las condiciones de separación indicadas, el níquel se elimina durante la carga y el lavado porque no se adsorbe en el sistema con metanol.
b) El Co-57 interfiere con el Co-55.	Verdadera	Ambos son isótopos del cobalto y se comportan conjuntamente en los procesos químicos. El Co-57 tiene un período de semidesintegración de 270 días, mucho mayor que el período de semidesintegración de 18.2 h del Co-55.
c) El Cu-67 interfiere con el Cu-64.	Verdadera	Ambos son isótopos del cobre y se comportan conjuntamente en los procesos químicos. El Cu-67 tiene un período de semidesintegración mayor: 61.7 h frente a 12.7 h.
d) El Ga-66 interfiere con el Ga-67.	Falsa , en el sentido indicado de contaminante de vida larga	El Ga-66 tiene un período de semidesintegración de solo 9.4 h, frente a las 78.35 h del Ga-67. Su contribución disminuye preferentemente durante el almacenamiento.
e) El Ga-67 interfiere con el Cu-64.	Falsa	El galio ya ha quedado retenido en la primera columna de intercambio catiónico, mientras que el cobre pasa a la solución de lavado.

Para d), la actividad relativa sigue la relación

$$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4 \text{ h}} - \frac{1}{78.35 \text{ h}}\right)}.$$

Después de 12 h, esta relación es aproximadamente 0.459 veces su valor inicial. Una impureza de Ga-66 presente inicialmente puede seguir siendo relevante antes de que se haya desintegrado lo suficiente; no es la impureza persistente de vida larga descrita en la pregunta.

2.5 — Reducción de la contaminación

El Ni-57 produce Co-57 al desintegrarse. Una vez formado, el Co-57 acompaña al Co-55 durante la separación química. La eliminación temprana del precursor de níquel evita que siga produciéndose esta impureza inseparable de cobalto.

Afirmación	Respuesta	Razón
a) Eliminar el Ni-57 antes de aislar el Co-55.	Verdadera	Eliminar el precursor evita que siga produciéndose Co-57 en el material del que se obtendrá la fracción de cobalto. No permite eliminar el Co-57 ya formado.
b) Eliminar el Ni-57 del material del blanco antes de aislar el Ga-67.	Verdadera	Una eliminación más temprana del níquel reduce el tiempo disponible para la formación de Co-57 antes de la posterior separación del cobalto.
c) Separar en un momento más próximo al final del bombardeo.	Verdadera	Se forma menos Co-57 antes de la separación y se conserva una mayor cantidad de los radionúclidos deseados de vida corta.
d) Dejar que el Ni-57 se desintegre antes de aislar el Co-55.	Falsa	La espera convierte el Ni-57 en su problemático descendiente Co-57, mientras que el propio Co-55 sigue desintegrándose.

Por ejemplo, durante el intervalo de espera de 12 h indicado, la fracción de Ni-57 que se desintegra es

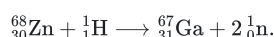
$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

es decir, aproximadamente el **20.6%**. Dado que el Co-57 tiene un período de semidesintegración de 270 días, casi todos los átomos descendientes formados durante este breve intervalo siguen presentes.

El beneficio de una separación más temprana en c) se refiere a la formación de descendientes y a la conservación de la actividad útil. Esto no significa que un uso más temprano resulte beneficioso respecto a todas las impurezas: el Ga-66 de vida corta se reduce dejando que se desintegre.

2.6 — Sustitución del zinc enriquecido por zinc natural

La principal reacción de producción prevista es



El número másico y la carga nuclear están equilibrados:

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

Para el mismo número de átomos de zinc y las mismas condiciones de irradiación, la contribución de esta reacción es proporcional a la abundancia de Zn-68. Utilizando el 98% como abundancia aproximada en el material enriquecido,

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

Por tanto, el rendimiento con zinc natural es aproximadamente una quinta parte del rendimiento con zinc enriquecido:

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

En consecuencia:

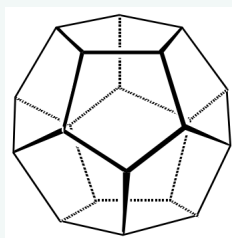
Afirmación	Respuesta	Razón
a) Rendimiento de Ga-67 cinco veces mayor.	Falsa	El zinc natural contiene una cantidad considerablemente menor de Zn-68.
b) Rendimiento de Ga-67 cinco veces menor.	Verdadera, aproximadamente	La estimación basada en la abundancia da una reducción por un factor de aproximadamente 5.2.
c) Menor rendimiento de Ga-67 y mayor producción de contaminantes de Cu, Co y Ni.	Falsa , bajo el supuesto previsto sobre la construcción del blanco	Cambiar el enriquecimiento del zinc no aumenta la cantidad de los otros materiales del blanco responsables de estos contaminantes.
d) Menor rendimiento de Ga-67 y producción inalterada de contaminantes de Cu, Co y Ni.	Verdadera , bajo el mismo supuesto	Su producción absoluta permanece aproximadamente inalterada cuando no cambian la construcción del blanco ni la irradiación.

La distinción es entre la **producción absoluta de contaminantes** y la **contaminación relativa al Ga-67**. Si la actividad de los contaminantes permanece constante mientras que la producción de Ga-67 cae hasta aproximadamente el 19%, la relación entre la actividad de los contaminantes y la del Ga-67 aumenta por un factor de aproximadamente 5.2.

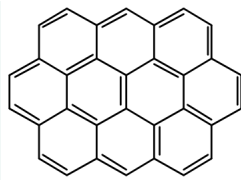
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Tensión angular, hibridación y fullerenos

Las estructuras tridimensionales de las moléculas policíclicas pueden explicarse a menudo en términos de la minimización de la tensión angular. Considere las siguientes moléculas:



Dodecaedro, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$



y ovaleno, $C_{32}H_{14}$.

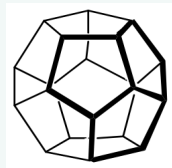
Cada anillo de C_5 del dodecaedro es un pentágono regular, mientras que cada anillo de C_6 del ovaleno puede considerarse un hexágono regular.

3.1 ¿Cuáles son los ángulos $\angle(CCC)$ de cada uno de estos anillos?

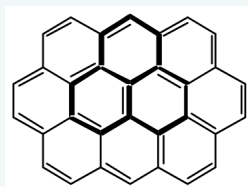
3.2 ¿A qué configuración (trigonal plana, 120° ; tetraédrica, 109.5° ; u octaédrica, 90°) se aproximan más los ángulos $\angle(CCC)$ anteriores?

3.3 ¿Qué hibridación (sp , sp^2 o sp^3) se ajusta mejor a la estructura geométrica del dodecaedro y del ovaleno?

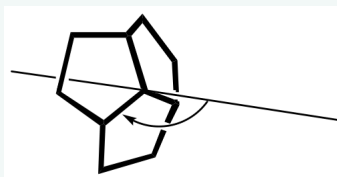
Aquí se define una «unión» como cualquier sistema de 3 anillos que comparten un átomo de carbono central dentro de una molécula. Compare las uniones (resaltadas en **negrita**) de tres pentágonos en el dodecaedro:



y de tres hexágonos en el ovaleno:



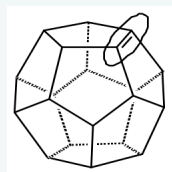
Considere un eje que pase por el átomo de carbono central de cada unión, de modo que el ángulo que forme el eje con cada uno de los tres enlaces $C-C$ que parten de este átomo de C sea idéntico.



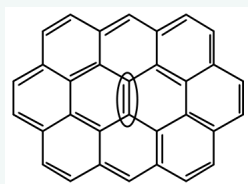
3.4 ¿Cuál es el valor de este ángulo para el dodecaedro (haga una «estimación razonada», redondeando al múltiplo de tres grados más cercano) y para el ovaleno?

3.5 Al restar 90° de cada uno de los ángulos anteriores se obtiene la desviación de la planaridad de cada unión. ¿Qué unión es plana?

Considere ahora dos «alquenos» policíclicos, el dodecaedreno ($C_{20}H_{18}$):



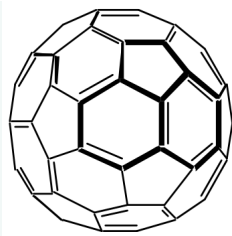
y el ovaleno:



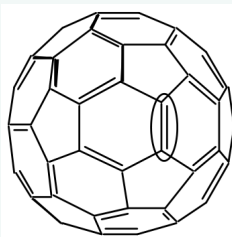
Suponga que el armazón molecular es rígido y no se deforma de manera significativa por la adición de H_2 al doble enlace (indicado) de cada estructura. Suponga también que todos los dobles enlaces están localizados al evaluar estos sistemas.

3.6 Compare los pares de átomos de carbono indicados (rodeados por un círculo arriba). ¿Para qué par $C=C$ se espera que la adición de H_2 sea más exotérmica?

Y ahora, pasemos a los fullerenos. En todos los fullerenos conocidos, la desviación de la planaridad en cualquier unión es menor que en el dodecaedro.



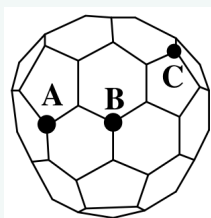
En el C_{60} , todas las uniones son completamente equivalentes. Considere ahora la adición de H_2 a un enlace $C=C$ del C_{60} :



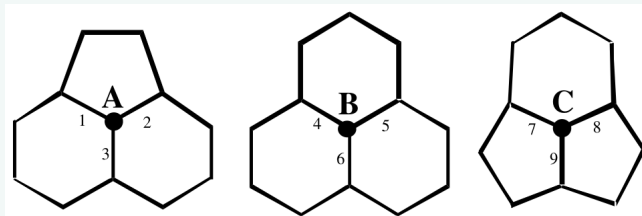
3.7 ¿Para cuál de los compuestos, C_{60} , dodecaedro u ovaleno, es más exotérmica la adición de H_2 ?
(Suponga de nuevo que los dobles enlaces están localizados.)

3.8 ¿Para cuál de los compuestos, C_{60} , dodecaedro u ovaleno, es menos exotérmica la adición de H_2 ?

Existen indicios de fullerenos más pequeños que el C_{60} , como el C_{58} . La estructura del C_{58} (sin distinguir entre enlaces «dobles» y «simples») se muestra a continuación:



Las uniones centradas en los átomos **A**, **B** y **C** de la estructura anterior pueden dibujarse de nuevo para mayor claridad:

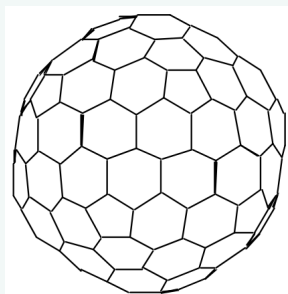


3.9 ¿Qué unión presenta la menor desviación de la planaridad?

3.10 ¿Qué unión presenta la mayor desviación de la planaridad?

3.11 De los enlaces carbono-carbono anteriores, numerados del 1 al 9, ¿cuál representa el sitio más favorable para la adición de H_2 ?

Por último, considere un fullereno más grande, el C_{180} :



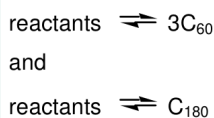
En una primera aproximación, tanto el C_{60} como el C_{180} son esferas «perfectas».

3.12 ¿Cuál presenta la mayor desviación media de la planaridad en cada unión, el C_{60} o el C_{180} ?

3.13 Compare las geometrías del C_{60} , del C_{180} y del grafito. ¿Cuál de las afirmaciones que aparecen en la hoja de respuestas (relativas a las entalpías de formación, en unidades de $kJ\ g^{-1}$) es correcta?

Los fullerenos se generan en una escala de tiempo muy breve, normalmente de milisegundos. En todas las técnicas, se produce C_{60} en cantidades mucho mayores que C_{180} .

3.14 ¿Cuál de las gráficas que aparecen en la plantilla de respuestas representa mejor la dependencia de la energía potencial con el avance de la reacción para los dos procesos:



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los identificadores SMILES y las precisiones sobre su geometría se dan en la solución.

- **3.1:** Dodecaedro: 108° . Ovaleno: 120° .
- **3.2:** Dodecaedro: tetraédrica. Ovaleno: trigonal plana.
- **3.3:** Dodecaedro: sp^3 . Ovaleno: sp^2 .
- **3.4:** Dodecaedro: aproximadamente 111° . Ovaleno: 90° .
- **3.5:** El ovaleno es plano. Las desviaciones son aproximadamente 21° para el dodecaedro y 0° para el ovaleno.
- **3.6:** La adición al doble enlace indicado del **dodecaedro** es más exotérmica.
- **3.7:** El **dodecaedro** da lugar a la adición más exotérmica.
- **3.8:** El **ovaleno** da lugar a la adición menos exotérmica.
- **3.9:** B.
- **3.10:** C.
- **3.11:** Enlace 9, compartido por dos pentágonos.
- **3.12:** C_{60} .
- **3.13:** Por gramo,

$$h_f^\circ(\text{C}_{60}) > h_f^\circ(\text{C}_{180}) > h_f^\circ(\text{grafito}) = 0.$$

- **3.14:** Elija la gráfica con una **barrera de activación más baja que conduce a 3 C_{60}** , pero una **energía final del producto más baja para C_{180}** .

Solución

3.1 — Ángulos de los anillos

Los identificadores moleculares son:

- **Dodecaedro**, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$: C12C3C4C5C1C1C6C2C2C3C3C4C4C5C1C1C6C2C3C41. Su esqueleto carbonado es la jaula dodecaédrica convexa que se muestra; SMILES no especifica su geometría tridimensional regular.
- **Ovaleno**, $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$, una representación de Kekulé: C1=CC2=CC=C3C=C4C=CC5=CC=C6C=CC7=CC8=CC=C1C1=C2C3=C2C4=C5C6=C7C2=C81. Su armazón de anillos carbonados fusionados es plano.

El ángulo interior de un polígono regular de n lados es

$$\alpha_n = \frac{(n-2)180^\circ}{n}.$$

Por consiguiente,

$$\alpha_5 = \frac{3(180^\circ)}{5} = \boxed{108^\circ}, \quad \alpha_6 = \frac{4(180^\circ)}{6} = \boxed{120^\circ}.$$

Estos son los respectivos ángulos $\angle(\text{CCC})$.

3.2 — Configuraciones más próximas

El ángulo pentagonal de 108° difiere del ángulo tetraédrico de 109.5° en tan solo 1.5° . Por tanto, el dodecaedro se aproxima más a la **geometría tetraédrica**.

El ángulo hexagonal de 120° coincide exactamente con la **geometría trigonal plana**, apropiada para el ovaleno.

3.3 — Hibridación

La geometría tetraédrica corresponde a la hibridación sp^3 . Cada carbono del dodecaedro tiene tres átomos de carbono vecinos y un hidrógeno, y forma cuatro enlaces σ .

La geometría trigonal plana corresponde a la hibridación sp^2 . Cada carbono del ovaleno tiene tres direcciones de enlace σ , y un orbital p restante que contribuye a los enlaces π .

Así,

$$\boxed{\text{Dodecaedro: } sp^3; \quad \text{ovaleno: } sp^2}.$$

3.4 — Ángulo entre el eje y los enlaces

En el ovaleno, el eje es perpendicular al plano molecular. Su ángulo con cada uno de los tres enlaces carbono-carbono es, por tanto,

$$\boxed{90^\circ}.$$

Para el dodecaedro, utilice la **semirrecta del eje dirigida hacia el exterior**, en consonancia con el ángulo obtuso indicado en la figura y la resta prescrita en 3.5. La geometría es casi tetraédrica, lo que sugiere un ángulo próximo a 110° .

El modelo de pentágonos regulares también permite una comprobación exacta. Sea θ el ángulo común entre el eje y los enlaces. Los tres enlaces tienen separaciones azimutales de 120° , y el ángulo entre dos enlaces cualesquiera es de 108° . Por tanto,

$$\cos 108^\circ = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos 120^\circ = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}.$$

Así,

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{1 + 2 \cos 108^\circ}{3}},$$

donde el signo negativo selecciona el ángulo obtuso hacia el exterior. Por tanto,

$$\theta = 110.905 \dots^\circ.$$

La estimación solicitada es

$$\boxed{\theta \approx 111^\circ}.$$

3.5 — Desviación de la planaridad

Al utilizar la definición del enunciado,

$$\delta = \theta - 90^\circ,$$

se obtiene

$$\delta_{\text{dodecahedrane}} = 110.905 \dots^\circ - 90^\circ \approx 20.9^\circ,$$

y

$$\delta_{\text{ovalene}} = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ.$$

Por tanto, **la unión del ovaleno es plana**.

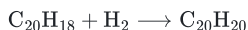
3.6 — Hidrogenación del dodecaedro frente a la del ovaleno

El **dodecaedro**, $C_{20}H_{18}$, con la estereoquímica de la jaula convexa, se representa mediante:

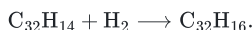
C12=C3[C@@H]4[C@@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@@H]6[C@H]2[C@@H]2[C@H]3[C@@H]3[C@H]4[C@@H]4[C@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@H]6[C@H]2[C@H]3[C@H]4

El hidrógeno es **dihidrógeno**, H_2 : [H][H].

Las reacciones de adición ajustadas son



y



El primer producto es dodecaedro. El segundo es **dihidroovaleno hidrogenado en el enlace central indicado**, con el siguiente SMILES de conectividad:

C1=C2C=CC3=CC=C4C=CC5=CC6=C7C8=C9C(=C1C=CC9=CC=C8C=C6)C1C2=C3C4=C5C71

El enunciado no especifica la estereoquímica relativa de los dos nuevos enlaces carbono-hidrógeno en este último producto.

La hidrogenación hace que los dos átomos de carbono que reaccionan pasen de un tipo de enlace aproximadamente sp^2 a uno más próximo al sp^3 .

En el dodecaedro, la jaula obliga a estos átomos de carbono inicialmente insaturados a adoptar geometrías fuertemente piramidales, ya próximas a la tetraédrica. En consecuencia, el doble enlace está sometido a tensión. La hidrogenación hace que la geometría de enlace preferida se adapte mucho mejor a la jaula existente.

En el ovaleno, el armazón plano inicial se adapta al carbono sp^2 . La hidrogenación introduce átomos de carbono que prefieren una geometría tetraédrica en un armazón que se supone que permanece aproximadamente plano, aumentando su tensión geométrica.

Así, incluso sin un movimiento sustancial del armazón, la hidrogenación produce una mayor mejora de la compatibilidad geométrica en el dodecaedro:

$$\boxed{\Delta H_{\text{hyd}}(\text{dodecaedro}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{ovaleno})}.$$

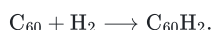
El cambio de entalpía más negativo significa que **la hidrogenación del dodecaedro es más exotérmica**. Este argumento utiliza el modelo estipulado de enlaces localizados; no es necesario recurrir a la estabilización aromática.

3.7 — Adición más exotérmica entre los tres compuestos

El **buckminsterfullereno**, C_{60} , tiene una jaula con forma de icosaedro truncado. Un SMILES con enlaces explícitos es:

C12=C3C4=C5C6=C7C3=C3C8=C1C1=C9C8=C8C%10=C%11C%12=C%13C%14=C%15C%16=C%17C%18=C%19C%20=C(C4=C2C2=C1C1=C4C9=C9C8=C%11C8=C

Su hidrogenación formal es



Para la adición de ambos hidrógenos por el exterior en el enlace indicado, el producto es **1,2-dihidro[60]fullereno**, representado mediante:

C12=C3C4=C5C6=C1C1=C7C2=C2C8=C3C3=C4C4=C9C%10=C3C3=C8C8=C%11C%12=C%13C%14=C%11C3=C%10C3=C%14[C@H]%10C%11=C3C9=C3C4=C5C4

Las uniones de carbono del C_{60} son piramidales, pero el enunciado especifica que su desviación de la planaridad es menor que en el dodecaedro. En consecuencia, su geometría es intermedia entre la jaula dodecaédrica fuertemente piramidal y el ovaleno plano.

Por tanto, el orden de las entalpías de hidrogenación basado en la tensión es

$$\boxed{\Delta H_{\text{hyd}}(\text{dodecaedro}) < \Delta H_{\text{hyd}}(C_{60}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{ovaleno})}.$$

Así, el **dodecaedro da lugar a la adición más exotérmica**.

3.8 — Adición menos exotérmica

Del mismo orden se deduce que **el ovaleno da lugar a la adición menos exotérmica**. Su armazón carbonado plano proporciona la geometría fija menos favorable para los centros sp^3 recién formados.

3.9 — Unión con la menor desviación de la planaridad

Las tres uniones contienen:

Unión	Anillos que confluyen en el carbono	Suma de los ángulos ideales de los anillos	Déficit angular respecto a 360°
A	Un pentágono y dos hexágonos	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	Tres hexágonos	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	Dos pentágonos y un hexágono	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

Tres hexágonos regulares pueden confluir en un plano sin déficit angular. Por tanto,

B presenta la menor desviación de la planaridad.

Estos déficits angulares permiten comparar la curvatura local; no son en sí mismos los ángulos de desviación respecto al eje definidos en 3.5. En un fullereno curvo real, pequeñas deformaciones de los anillos pueden hacer que una unión de tres hexágonos sea ligeramente no plana.

3.10 — Unión con la mayor desviación de la planaridad

La unión C contiene dos pentágonos y tiene el mayor déficit angular. Requiere la mayor desviación local respecto a una disposición plana:

C presenta la mayor desviación de la planaridad.

El orden es

$$B < A < C.$$

3.11 — Enlace más favorable para la adición de hidrógeno

El enlace **9** es la arista común de dos pentágonos. Así, **ambos extremos** de este enlace se encuentran en uniones de gran curvatura en las que intervienen dos pentágonos.

La hidrogenación en este enlace hace que ambos átomos de carbono que reaccionan se aproximen al tipo de enlace sp^3 allí donde la geometría existente es más favorable para ese cambio. Por tanto, ofrece la mayor ventaja en términos de tensión entre los sitios indicados:

Enlace 9.

3.12 — Desviación media en los dos fullerenos esféricos

Para distancias carbono-carbono comparables, la jaula más grande tiene el mayor radio. La curvatura de una esfera disminuye al aumentar su radio, por lo que las direcciones de enlaces vecinos cambian más bruscamente en la jaula más pequeña.

Por tanto,

C_{60} presenta la mayor desviación media de la planaridad.

Como identificador molecular concreto, un **fullereno C_{180} icosaédrico**, construido mediante la transformación de salto de rana de la jaula de C_{60} , tiene el siguiente SMILES:

C12=C3C4=C5C6=C7C8=C9C%10=C%11C8=C8C%12=C7C7=C5C5=C%13C%14=C7C7=C%15C%14=C%14C%16=C%13C%13=C%17C%18=C%19C%20=C%17C%16=C

Este es un representante estructural identificado explícitamente; el argumento del radio no requiere un isómero particular de C_{180} . SMILES especifica la conectividad de la jaula, no su conformación esférica.

3.13 — Entalpías de formación por gramo

El **grafito**, C, consiste en láminas extensas de átomos de carbono en entornos sp^2 aproximadamente planos. Es un sólido periódico, por lo que no tiene un SMILES molecular finito; el SMILES atómico [C] no representaría al grafito.

Dentro del modelo geométrico del problema:

- El grafito no presenta prácticamente tensión de piramidalización inducida por la curvatura.
- El C_{180} presenta cierta tensión por curvatura.
- El C_{60} presenta una mayor tensión por curvatura por átomo de carbono.

Se define la entalpía estándar específica de formación mediante

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

donde $\Delta_f H^\circ$ se expresa en kJ mol^{-1} y M en g mol^{-1} . Entonces, h_f° se expresa en kJ g^{-1} .

El grafito es el estado de referencia estándar del carbono, por lo que su entalpía estándar de formación es cero. El orden requerido es

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{grafito}) = 0 \quad \text{en } \text{kJ g}^{-1}.$$

Las reacciones de formación correspondientes son



No se proporcionan entalpías de formación numéricas, por lo que solo puede obtenerse el orden.

3.14 — Diagrama de energía potencial

Las dos vías deben compararse para la misma cantidad de carbono: una jaula de C_{180} frente a tres jaulas de C_{60} .

Como el C_{180} tiene la menor entalpía de formación por gramo,

$$\Delta_f H^\circ(C_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(C_{60}).$$

Así, la energía final del C_{180} debe estar **por debajo** de la del $3 C_{60}$. De forma equivalente, la conversión formal con balance atómico



supone un descenso de energía en este modelo; esta ecuación no afirma que exista un mecanismo directo.

No obstante, el rápido proceso de formación produce mucho más C_{60} . En la interpretación cinética pretendida, la vía hacia el $3 C_{60}$ tiene la menor barrera de activación.

Por tanto, la gráfica requerida debe tener:

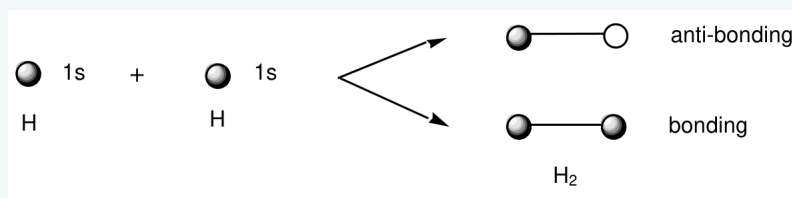
1. El **avance de la reacción** en el eje horizontal y la **energía potencial** en el eje vertical.
2. Dos curvas que comiencen en la **misma energía de los reactivos**.
3. Una curva etiquetada $3 C_{60}$ con el **máximo más bajo**, que termine en la **energía de los productos más alta**.
4. Una curva etiquetada C_{180} con el **máximo más alto**, que termine en la **energía de los productos más baja**.

Así, el $3 C_{60}$ está favorecido cinéticamente, mientras que el C_{180} está favorecido termodinámicamente dentro de la comparación planteada. La información no determina las energías absolutas de los productos respecto a los reactivos no especificados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

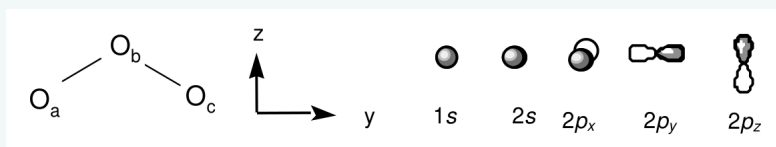
Problema 4: Orbitales moleculares del ozono y el diagrama de Walsh

Cuando dos átomos de hidrógeno se aproximan, los orbitales atómicos 1s se combinan para formar orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes:



De manera similar, podemos combinar los orbitales atómicos de átomos más complejos para formar orbitales moleculares, teniendo en cuenta la simetría de la molécula.

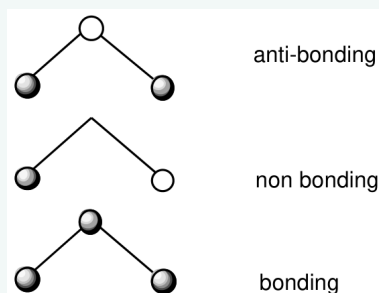
Consideremos la molécula de ozono, O_3 , que tiene la forma de un bumerán australiano. Podemos disponer los oxígenos de la siguiente manera (en el plano yz) y suponer que hay orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ en cada átomo.



Los átomos O_a y O_c están «relacionados por simetría», y los orbitales 1s de estos átomos forman combinaciones simétricas y antisimétricas:



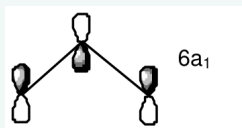
En esta molécula, el orbital atómico 1s de O_b se clasifica como simétrico. Puede combinarse con la combinación simétrica de O_a y O_c indicada arriba (pero no con la combinación antisimétrica) para formar orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. La combinación antisimétrica es no enlazante. Los tres orbitales moleculares finales son:



4.1 En la hoja de respuestas, utilice un procedimiento similar para construir los orbitales moleculares que surgen de la interacción por separado de los orbitales atómicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. (Recuerde formar primero las combinaciones simétricas y antisimétricas de O_a y O_c .)

Ahora podemos ordenar estos orbitales moleculares por energía creciente. Esto puede generalizarse a otras moléculas triatómicas. La energía de estos orbitales es diferente en una molécula triatómica angular (como el ozono) y en una molécula lineal (como el dióxido de carbono). La variación de la energía de los orbitales puede representarse mediante un «diagrama de Walsh» para moléculas XY_2 , como el que se muestra en la hoja de respuestas. En él se representa la energía de cada orbital en función del ángulo de enlace $Y-X-Y$. A los orbitales se les han asignado etiquetas que denominamos «etiquetas de simetría».

El orbital $6a_1$ al que se hace referencia en el diagrama de Walsh se muestra a continuación.



4.2 ¿Por qué aumenta tan rápidamente la energía del orbital $6a_1$ cuando el ángulo de enlace cambia de 90° a 180° ?

Solo los orbitales moleculares ocupados afectan a la geometría, y un orbital doblemente ocupado tiene más influencia que uno ocupado por un solo electrón. Por ejemplo, O_3 tiene 24 electrones, por lo que, para un ángulo de enlace de 135° , los orbitales están doblemente ocupados hasta $6a_1$. Así pues, la geometría de menor energía del ozono (teniendo en cuenta la repulsión estérica y el comportamiento energético contrapuesto de los orbitales $4b_2$, $1a_2$ y $6a_1$) probablemente se sitúe hacia la izquierda del diagrama de Walsh, lo cual es coherente con el ángulo de enlace observado de 116° .

4.3 Para un ángulo de enlace de 135° , ¿cuáles son los orbitales ocupados de mayor energía de las moléculas BO_2 , CO_2 , NO_2 y FO_2 ?

4.4 Se sabe experimentalmente que los ángulos de enlace de BO_2 , CO_2 y O_3 son 180° , 180° y 116° , respectivamente. Utilice el diagrama de Walsh de la hoja de respuestas para predecir si NO_2 y FO_2 presentan una mayor o menor flexión que O_3 .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1:** Cada conjunto de orbitales atómicos da lugar a tres orbitales moleculares, lo que suma **12 orbitales**. Con los signos de los coeficientes indicados en el orden (a, b, c) , los patrones enlazante, no enlazante y antienlazante en el esquema angular son:
- $2s$ y $2p_x$: $(+, +, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, -, +)$.
- $2p_y$ y $2p_z$: $(+, -, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, +, +)$.

Estos describen el ozono, O_3 , $[O-][O+]=O$. El carácter del solapamiento de los orbitales $2p_z$ cambia al hacerse lineal la molécula.

- 4.2:** Los lóbulos enfrentados de igual fase de $6a_1$ pierden su solapamiento enlazante al abrirse el ángulo. A 180° , los orbitales $2p_z$ adyacentes se solapan lateralmente con fases opuestas, lo que produce una interacción antienlazante y una energía mucho mayor.
- 4.3:** A 135° , los orbitales ocupados de mayor energía son:
 - Dióxido de boro, BO_2 , $O=B[O]$: $4b_2$, **ocupado por un solo electrón**.
 - Dióxido de carbono, CO_2 , $O=C=O$: $4b_2$, **doblemente ocupado**.
 - Dióxido de nitrógeno, NO_2 , $[O-][N+]=O$: $6a_1$, **ocupado por un solo electrón**.
 - Dióxido de flúor en el modelo $O-F-O$ del enunciado, FO_2 , $[O-][F+][O]$: $2b_1$, **ocupado por un solo electrón**.
- 4.4:** Se predice que el dióxido de nitrógeno presenta una **menor flexión** que el ozono, con un ángulo **mayor que 116°** . Se predice que el dióxido de flúor en el modelo indicado presenta una **mayor flexión**, con un ángulo **menor que 116°** .

Solución

Los SMILES anteriores especifican la conectividad y estructuras electrónicas localizadas representativas. No muestran las fases de los orbitales moleculares, la deslocalización por resonancia ni los ángulos de enlace. En particular, la representación del dióxido de flúor sigue la disposición $O-F-O$ con el flúor central, implícita en el modelo XY_2 del enunciado.

4.1 — Construcción de los orbitales moleculares

Sean $\phi_{a,q}$, $\phi_{b,q}$ y $\phi_{c,q}$ los orbitales atómicos de tipo q de los tres átomos. Utilice los mismos ejes globales en todos los átomos: el lóbulo positivo de un orbital p_q apunta en la dirección $+q$.

Primero, forme las dos combinaciones de los átomos terminales, sin especificar la normalización:

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

Considere la reflexión respecto al plano xz , que intercambia los átomos terminales.

- Para $2s$, $2p_x$ y $2p_z$, esta reflexión no invierte la fase de cada orbital individual. Por tanto, T_q^+ es simétrica y T_q^- es antisimétrica.
- Para $2p_y$, la reflexión invierte la fase del orbital porque y cambia de signo. En consecuencia, T_y^+ es antisimétrica y T_y^- es simétrica.

El orbital central $2p_y$ también es antisimétrico respecto a esta reflexión. Los otros tres orbitales centrales son simétricos. Por tanto, **en cada conjunto, T_q^+ tiene la simetría necesaria para interactuar con el orbital central correspondiente**.

Para completar la descripción, sus etiquetas de simetría completas en el sistema de coordenadas indicado son:

Conjunto de orbitales atómicos	Suma terminal T_q^+	Diferencia terminal T_q^-	Orbital central
$2s$	a_1	b_2	a_1

Conjunto de orbitales atómicos	Suma terminal T_q^+	Diferencia terminal T_q^-	Orbital central
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

La combinación de T_q^+ con el orbital central en sus dos posibles fases relativas produce dos orbitales moleculares. La diferencia terminal T_q^- tiene una contribución central nula y es no enlazante en la construcción mediante interacciones por separado que se solicita.

Los dibujos requeridos pueden especificarse mediante los siguientes patrones de fase. Los signos se refieren a los **coeficientes de los orbitales atómicos completos**, en el orden (a, b, c) ; no fijan sus magnitudes.

Conjunto de orbitales atómicos	Patrón enlazante en el esquema angular	Patrón no enlazante	Patrón antienlazante en el esquema angular
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

Para dibujarlos con precisión:

- $2s$: Utilice tres esferas de la misma fase para el orbital enlazante. Invierta la fase de la esfera central para el orbital antienlazante.
- $2p_x$: Dibuje los tres orbitales perpendiculares al plano molecular. Los lóbulos correspondientes situados en el mismo lado del plano tienen la misma fase en el orbital enlazante. Invierta la fase del orbital central para el orbital antienlazante.
- $2p_y$: Dibuje orbitales p horizontales. Invierta la fase del orbital central respecto a la de los orbitales terminales, de modo que los lóbulos enfrentados a lo largo de ambos enlaces tengan fases coincidentes.
- $2p_z$: Dibuje orbitales p verticales. En la disposición angular enlazante, el lóbulo central orientado hacia abajo y los dos lóbulos terminales orientados hacia arriba tienen la misma fase. Esta es la disposición de fases ilustrada para $6a_1$.

En cada dibujo no enlazante, omita el orbital central y asigne signos opuestos a los coeficientes de los dos orbitales terminales. Invertir todos los signos de cualquier dibujo deja inalterado el orbital físico.

Así pues,

$$4 \text{ conjuntos de orbitales atómicos} \times 3 \text{ orbitales moleculares por conjunto} = \boxed{12 \text{ orbitales moleculares}}.$$

Las descripciones enlazantes para $2p_z$ se refieren a la geometría angular; no siguen siendo válidas sin cambios cuando la molécula se vuelve lineal.

4.2 — Por qué la energía de $6a_1$ aumenta rápidamente

En el orbital $6a_1$ ilustrado, los orbitales terminales $2p_z$ tienen coeficientes del mismo signo, mientras que el orbital central tiene el signo opuesto:

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

En la geometría angular, el lóbulo central orientado hacia abajo queda frente a los lóbulos terminales orientados hacia arriba, y esos lóbulos enfrentados tienen fases coincidentes. Esto da lugar a una contribución enlazante.

Si el ángulo de enlace es θ , la magnitud de la proyección de una dirección de enlace sobre el eje z es

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

A medida que θ aumenta hacia 180° , esta proyección disminuye hasta cero: desaparece la componente frontal favorable del solapamiento.

A 180° , los átomos se sitúan a lo largo de la dirección y . Sus orbitales $2p_z$ son entonces paralelos y se solapan lateralmente. Como el coeficiente del orbital central tiene signo opuesto al de los orbitales terminales, los lóbulos adyacentes se solapan con fases opuestas. La interacción es ahora antienlazante de tipo π .

La combinación de la **pérdida de solapamiento enlazante** y la **aparición de solapamiento antienlazante** explica el rápido aumento de energía.

4.3 — Orbitales ocupados de mayor energía a 135°

Cada molécula neutra contiene

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

donde $Z_O = 8$.

En el diagrama de Walsh de la hoja de respuestas, los orbitales frontera a 135° están ordenados como sigue:

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

El enunciado indica que los 24 electrones del ozono ocupan por pares todos los orbitales hasta $6a_1$, incluido este. Por tanto, los sucesivos niveles frontera alojan:

Orbital	Electrones que entran en este nivel
$1a_2$	19.º y 20.º
$4b_2$	21.º y 22.º
$6a_1$	23.º y 24.º
$2b_1$	25.º y 26.º

El llenado de estos niveles da:

Molécula	Número total de electrones	Orbital ocupado de mayor energía	Ocupación de ese orbital
BO ₂	5 + 2(8) = 21	4b ₂	1
CO ₂	6 + 2(8) = 22	4b ₂	2
NO ₂	7 + 2(8) = 23	6a ₁	1
FO ₂	9 + 2(8) = 25	2b ₁	1

Para las especies con un número impar de electrones, el orbital ocupado de mayor energía es también el orbital molecular ocupado por un solo electrón.

4.4 — Comparación de la flexión con la del ozono

El razonamiento de Walsh compara cómo cambian con el ángulo las energías de los orbitales ocupados, ponderadas por sus ocupaciones.

Dióxido de nitrógeno: Con respecto al ozono, tiene un electrón menos en 6a₁. Como 6a₁ se estabiliza fuertemente con la flexión, la ocupación por un solo electrón proporciona una preferencia por la flexión más débil que la ocupación doble. Por tanto, la preferencia contrapuesta de otros orbitales ocupados por un ángulo mayor tiene una influencia relativa más grande.

Por consiguiente,

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \quad \text{el dióxido de nitrógeno presenta menor flexión que el ozono.}$$

Dióxido de flúor: Conserva el orbital 6a₁ doblemente ocupado y añade un electrón a 2b₁.

El orbital 2b₁ es la combinación antienlazante de los orbitales 2p_x perpendiculares al plano:

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

Aunque sus interacciones entre el átomo central y los terminales son antienlazantes, sus dos orbitales terminales tienen la **misma fase**. Para una distancia fija r entre el átomo central y los terminales, la separación entre los terminales es

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

La flexión disminuye d_{ac} , lo que refuerza la interacción favorable entre los lóbulos terminales de la misma fase. Por tanto, 2b₁ se estabiliza con la flexión. Su ocupación añade una preferencia adicional por un ángulo menor.

La predicción cualitativa es, por tanto,

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \quad \text{el dióxido de flúor presenta mayor flexión que el ozono.}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Extracción de oro con cianuro

El oro metálico se encuentra frecuentemente en rocas de aluminosilicatos y está finamente disperso entre otros minerales. Puede extraerse tratando la roca triturada con una disolución aireada de cianuro de sodio. Durante este proceso, el oro metálico se transforma lentamente en $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, que es soluble en agua (reacción 1).

Una vez alcanzado el equilibrio, la fase acuosa se extrae por bombeo y el oro metálico se recupera de ella haciendo reaccionar el complejo de oro con zinc, que se transforma en $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (reacción 2).

5.1 Escriba las ecuaciones iónicas ajustadas de las reacciones (1) y (2).

En la naturaleza, el oro suele estar aleado con plata, que también se oxida mediante una disolución aireada de cianuro de sodio.

5.2 Quinientos litros (500 L) de una disolución 0.0100 M en $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y 0.0030 M en $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ se concentraron por evaporación hasta un tercio del volumen original y se trataron con zinc (40 g). Suponiendo que la desviación respecto de las condiciones estándar es despreciable y que todas estas reacciones redox transcurren prácticamente hasta completarse, calcule las concentraciones de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ y de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ una vez finalizada la reacción.

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	$E^\circ = -1.26\text{ V}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.60\text{ V}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.31\text{ V}$

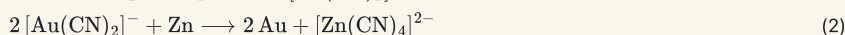
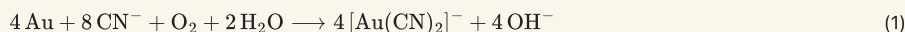
5.3 El $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ es un complejo muy estable en determinadas condiciones. ¿Qué concentración de cianuro de sodio se requiere para mantener el 99 mol% del oro en disolución en forma del complejo de cianuro? $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 Se han realizado varios intentos de desarrollar procesos alternativos de extracción de oro que puedan sustituir a este. ¿Por qué? Elija una de las opciones de la hoja de respuestas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1



• 5.2

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

La plata consume la capacidad reductora disponible; el oro permanece en disolución.

• 5.3

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

Esta es la concentración de cianuro libre en el equilibrio. La concentración analítica total de cianuro de sodio también debe tener en cuenta el cianuro coordinado.

- 5.4 Elija la opción que indica que el cianuro es muy tóxico y su uso genera graves riesgos para el medio ambiente y la salud.

Solución

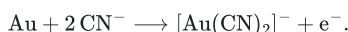
Las especies moleculares e iónicas utilizadas en la solución tienen los siguientes nombres y SMILES. Para los complejos de coordinación, los SMILES utilizan la notación de enlace dativo, en la que el carbono del cianuro actúa como donador hacia el metal.

Fórmula	Nombre	SMILES
NaCN	Cianuro de sodio	[Na+] . [C-]#N
CN ⁻	Ion cianuro	[C-]#N
[Au(CN) ₂] ⁻	Ion dicianidoaurato(I)	N#[C-]->[Au+]<-[C-]#N
[Ag(CN) ₂] ⁻	Ion dicianidoargentato(I)	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
[Zn(CN) ₄] ²⁻	Ion tetracianidozincato(II)	[Zn+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N
Au ⁺	Ion oro(I)	[Au+]
O ₂	Dioxígeno	O=O
H ₂ O	Agua	O
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]

Los complejos de oro(I) y plata(I) son lineales, con ligandos cianuro enlazados a través del carbono; el complejo de zinc(II) es tetraédrico. Los SMILES no especifican estas geometrías. El oro, la plata y el zinc elementales tienen los SMILES atómicos [Au], [Ag] y [Zn], respectivamente; estos no describen sus redes metálicas.

5.1 — Ecuaciones iónicas ajustadas

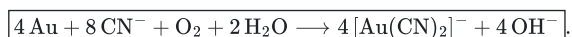
En la reacción (1), el oro se oxida del estado de oxidación 0 al +1:



El oxígeno de la disolución aireada acepta los electrones. En disolución alcalina, su semirreacción de reducción es



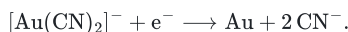
Al multiplicar la semirreacción del oro por cuatro y sumar, se obtiene



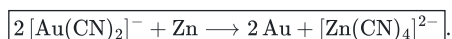
En la reacción (2), el zinc se oxida de 0 a +2:



El oro(I) se reduce a oro metálico:



Al multiplicar la reducción del oro por dos y sumar, se cancelan tanto los electrones como el cianuro libre:



5.2 — Concentraciones tras el tratamiento con zinc

La evaporación modifica el volumen, pero conserva las cantidades de los complejos metálicos disueltos:

$$n_{\text{Au},0} = (500 \text{ L})(0.0100 \text{ mol L}^{-1}) = 5.00 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500 \text{ L})(0.0030 \text{ mol L}^{-1}) = 1.50 \text{ mol}.$$

El volumen final de la disolución es

$$V_f = \frac{500}{3} \text{ L} = 166.7 \text{ L}.$$

Ambos complejos pueden ser reducidos por el zinc:

$$E_{\text{cell,Au}}^\circ = -0.60 - (-1.26) = +0.66 \text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^\circ = -0.31 - (-1.26) = +0.95 \text{ V}.$$

El complejo de plata tiene el mayor potencial de reducción. Además, cualquier cantidad de oro depositado puede reducir el complejo de plata:



con

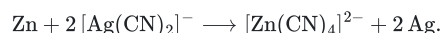
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.31 - (-0.60) = +0.29 \text{ V}.$$

Por tanto, según la aproximación estipulada de que las reacciones transcurren hasta completarse, no puede quedar oro metálico mientras quede una cantidad apreciable del complejo de plata: la capacidad reductora disponible se utiliza para depositar primero la plata.

Utilizando $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40 \text{ g}}{65.4 \text{ g mol}^{-1}} = 0.6116 \text{ mol}.$$

Cada mol de zinc aporta dos moles de electrones, mientras que cada mol del complejo de plata requiere uno:



En consecuencia,

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232 \text{ mol} < 1.50 \text{ mol}.$$

Todo el zinc se consume antes de que pueda depositarse toda la plata. Por tanto, las cantidades restantes son

$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768 \text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00 \text{ mol}.$$

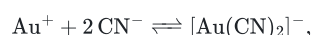
Despreciando cualquier cambio de volumen al añadir el zinc,

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{5.00}{500/3} = \boxed{0.0300 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — Concentración de cianuro para una complejación del 99 mol%

El equilibrio de formación es



con

$$K_f = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}][\text{CN}^{-}]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

Suponiendo que el oro disuelto se encuentra únicamente como oro(I) libre y como su complejo dicianido, una fracción complejada de 0.99 significa

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}}{[\text{Au}^{+}]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

Por tanto, utilizando los valores numéricos de las concentraciones expresadas en mol L^{-1} ,

$$[\text{CN}^{-}]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

y

$$[\text{CN}^{-}] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Esta es la **concentración de cianuro libre** mínima para alcanzar al menos un 99% de complejación dentro de este modelo.

La cantidad total necesaria de cianuro de sodio también incluye el cianuro incorporado en los complejos. Por ejemplo, si el oro es la única especie que se une al cianuro y se desprecia la protonación,

$$C_{\text{CN},\text{total}} = [\text{CN}^{-}] + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-} = [\text{CN}^{-}] + 1.98C_{\text{Au},\text{total}}.$$

Por tanto, la concentración de cianuro libre, muy pequeña, no determina por sí sola la dosis total de cianuro de sodio.

5.4 — Motivo para buscar procesos alternativos

El cianuro es muy tóxico. Las disoluciones y los residuos que contienen cianuro pueden poner en peligro a los trabajadores, contaminar el agua y dañar la fauna silvestre, especialmente tras fugas o vertidos accidentales. Estos riesgos para la salud y el medio ambiente motivan la búsqueda de procesos de extracción alternativos.

Por tanto, la opción adecuada de la hoja de respuestas es la que señala **la toxicidad del cianuro y sus consecuencias ambientales**.

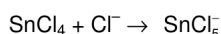
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Complejos de haluros de estaño(IV): geometría, espectrometría de masas por electropulverización y RMN de ^{119}Sn

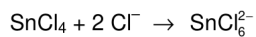
A diferencia del carbono, el estaño puede aumentar su número de coordinación por encima de cuatro. Al igual que el carbono, el estaño forma un cloruro, SnCl_4 .

6.1 Dibuje dos geometrías alternativas para SnCl_4 .

Los ácidos de Lewis, como SnCl_4 , reaccionan con bases de Lewis, como el ion cloruro o las aminas. En el caso del cloruro se observan las dos reacciones siguientes.



y



6.2 Dibuje tres geometrías alternativas para SnCl_5^- .

6.3 Utilice la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) para predecir qué geometría es probable que sea la preferida para SnCl_5^- .

6.4 Dibuje tres geometrías alternativas para SnCl_6^{2-} .

6.5 Utilice la teoría VSEPR para predecir cuál de estas geometrías es probable que sea la preferida para SnCl_6^{2-} .

Se examinó una disolución que contenía SnCl_6^{2-} (como sal de tetrabutilamonio) mediante espectrometría de masas por electropulverización en modo de iones negativos (ESMS). El espectro contiene un único pico a $m/z = 295$.

Puede suponer que los únicos isótopos observados en esta especie son ^{120}Sn y ^{35}Cl .

6.6 Escriba la fórmula empírica de la especie que contiene estaño detectada mediante esta técnica.

Se examinó una disolución que contenía SnBr_6^{2-} (como sal de tetrabutilamonio) mediante espectrometría de masas por electropulverización en modo de iones negativos (ESMS). El espectro contiene un único pico a $m/z = 515$.

Puede suponer que los únicos isótopos observados en esta especie son ^{120}Sn y ^{79}Br .

6.7 Escriba la fórmula de la especie que contiene estaño detectada mediante esta técnica.

El espectro ESMS de una disolución preparada mezclando cantidades equimolares de SnCl_6^{2-} y SnBr_6^{2-} (como sales de tetrabutilamonio) muestra seis especies principales (Fig. 1).

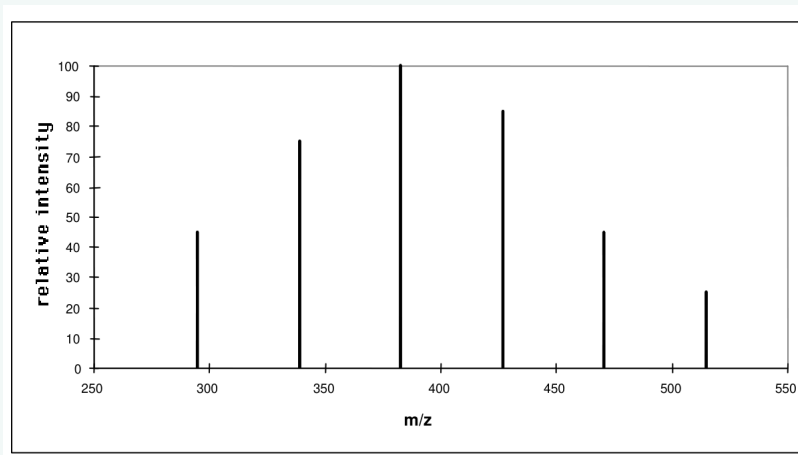


Fig. 1

6.8 Escriba la fórmula empírica de cada una de las cuatro especies nuevas.

La espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C de las moléculas permite detectar una señal distinta para cada protón y cada núcleo de ^{13}C que se encuentre en un entorno diferente. Estas señales se registran en una escala adimensional de partes por millón (ppm) con respecto a un compuesto de referencia estándar acordado. De manera similar, la RMN de ^{119}Sn da una señal para cada átomo de estaño que se encuentre en un entorno diferente.

El espectro de RMN de ^{119}Sn de una disolución de SnCl_6^{2-} (como sal de tetrabutilamonio) contiene una sola señal, que aparece a -732 ppm (con respecto al tetrametilestaño, Me_4Sn). El espectro de RMN de ^{119}Sn de una disolución de SnBr_6^{2-} (como sal de tetrabutilamonio) aparece a 2064 ppm. El espectro de RMN de ^{119}Sn a 60°C de una disolución formada mezclando cantidades equimolares de SnCl_6^{2-} y SnBr_6^{2-} contiene siete picos (Fig. 2).

6.9 Escriba la fórmula empírica de las especies que contienen estaño en esta mezcla y que dan lugar a los picos indicados en la plantilla de respuestas.

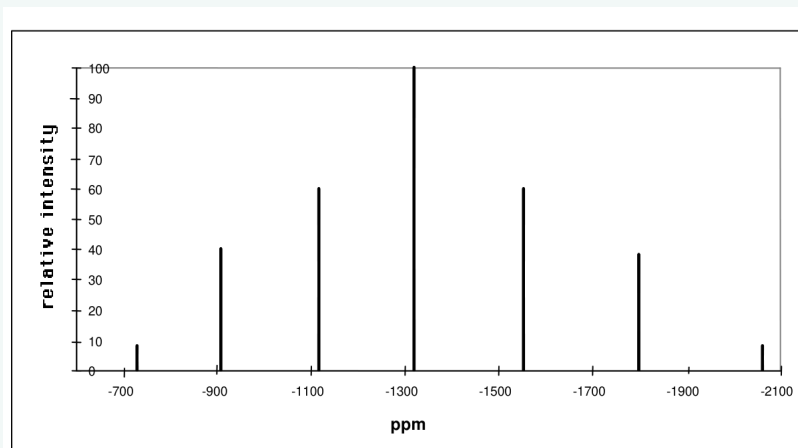


Fig. 2

Al enfriar la disolución, este espectro de RMN de ^{119}Sn cambia y a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observan diez picos (Fig. 3).

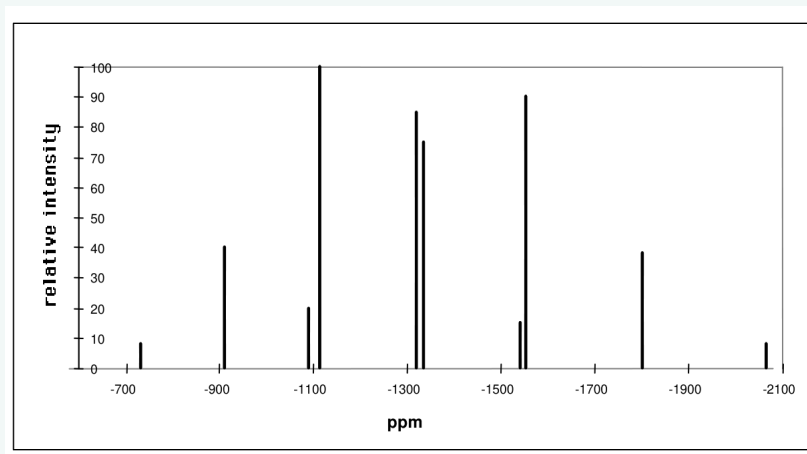


Fig. 3

6.10 Dibuje la geometría de las cuatro especies que contienen estaño presentes en esta disolución a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que dan lugar a los picos a -1092 y -1115 , -1322 y -1336 ppm.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los SMILES que aparecen a continuación utilizan enlaces simples para representar la conectividad. Su carga formal negativa se sitúa en Sn; el estado de oxidación del estaño sigue siendo +4. La geometría de coordinación se especifica por separado. Los SMILES específicos de cada isómero en **6.10** utilizan la notación ampliada de estereoquímica octaédrica, @OH1.

- **6.1** Cloruro de estaño(IV), SnCl_4 , Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl: **tetraédrica** y **plana cuadrada**.
- **6.2** Pentacloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_5]^-$, Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl: **bipiramidal trigonal**, **piramidal cuadrada** y **plana pentagonal**.
- **6.3** **Bipiramidal trigonal**, correspondiente a AX_5 .
- **6.4** Hexacloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl: **octaédrica**, **prismática trigonal** y **plana hexagonal**.
- **6.5** **Octaédrica**, correspondiente a AX_6 .
- **6.6** $[\text{SnCl}_5]^-$, pentacloridoestannato(IV), Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl; $m/z = 295$ nominal.
- **6.7** $[\text{SnBr}_5]^-$, pentabromidoestannato(IV), Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Br; $m/z = 515$ nominal.
- **6.8** Los cuatro iones nuevos son:

m/z	Fórmula	Nombre	SMILES
339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	Bromidotetracloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	Dibromidotricloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	Tribromododicloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
471	$[\text{SnClBr}_4]^-$	Tetrabromodocloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Cl</chem>

- **6.9** Las siete asignaciones, **de izquierda a derecha en la Fig. 2**, son:

Pico	Fórmula	Nombre	SMILES
1, -732 ppm	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	Hexacloridoestannato(IV)	<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
2	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	Bromidopentacloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
3	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	Dibromidotetracloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
4	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	Tribromidotricloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
5	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	Tetrabromododicloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
6	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	Pentabromodocloridoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>
7, -2064 ppm	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	Hexabromidoestannato(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>

- **6.10** Las cuatro especies son **octaédricas**. Las asignaciones corresponden a **pares de picos**, sin una asignación unívoca dentro de ninguno de los dos pares:

Par de picos / ppm	Isómero	SMILES específico del isómero
–1092, –1115	cis -Dibromidotetracloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1092, –1115	trans -Dibromidotetracloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>
–1322, –1336	fac -Tribromidotricloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
–1322, –1336	mer -Tribromidotricloridoestannato(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>

Solución

Los iones auxiliares utilizados a continuación son el **cloruro**, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, y el **bromuro**, Br^- , $[\text{Br}-]$. El **tetrabutylamonio**, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, CCCC[N+] (CCCC) (CCCC) CCCC, aporta los contraiones. El **tetrametilestano**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, C[Sn](C)(C)C, es la referencia de RMN.

6.1

Los dos dibujos solicitados pueden describirse de la siguiente manera:

- **Tetraédrica**: sitúe Sn en el centro de un tetraedro regular, con un Cl en cada vértice. Todos los ángulos $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ son de aproximadamente 109.5° .
- **Plana cuadrada**: sitúe Sn en el centro de un cuadrado y los cuatro átomos de Cl en sus vértices. Los cinco átomos se encuentran en un mismo plano; los ángulos entre enlaces adyacentes son de 90° , y entre los opuestos son de 180° .

Estas son disposiciones alternativas para el número de coordinación cuatro. La tetraédrica es la geometría habitual del cloruro de estaño(IV) molecular.

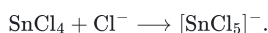
6.2

Para cinco ligandos, tres alternativas son:

- **Bipiramidal trigonal**: tres átomos de Cl ecuatoriales rodean a Sn en un plano, a intervalos de 120° . Dos átomos de Cl axiales se sitúan por encima y por debajo de ese plano, con un ángulo axial-axial de 180° y ángulos axial-ecuatorial de 90° .
- **Piramidal cuadrada**: cuatro átomos de Cl forman un cuadrado alrededor de Sn en un plano basal; el quinto se sitúa sobre el eje perpendicular, por encima de Sn.
- **Plana pentagonal**: los cinco átomos de Cl y Sn se encuentran en un mismo plano, con los Cl en los vértices de un pentágono regular centrado en Sn. Las direcciones de los enlaces adyacentes difieren en 72° .

6.3

La reacción ácido-base de Lewis es



El ion tiene

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

electrones de valencia. Asignar tres pares solitarios a cada cloro terminal utiliza 30 electrones, lo que deja 10 electrones en cinco enlaces $\text{Sn}-\text{Cl}$. Por tanto, el átomo central tiene **cinco pares enlazantes y ningún par solitario**, lo que da la designación VSEPR AX_5 .

La geometría preferida es la **bipiramidal trigonal**. Tiene seis ángulos entre pares de ligandos de 90° , tres de 120° y uno de 180° . Una pirámide cuadrada tiene ocho ángulos entre pares de 90° , mientras que un pentágono plano introduce separaciones de 72° . Por tanto, la bipirámide trigonal proporciona la distribución preferida de los cinco dominios enlazantes.

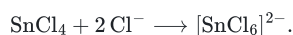
6.4

Tres disposiciones de coordinación seis son:

- **Octaédrica**: sitúe los ligandos a lo largo de las seis direcciones $+x, -x, +y, -y, +z, -z$, con Sn en el origen.
- **Prismática trigonal**: sitúe tres átomos de Cl en los vértices de un triángulo equilátero por encima de Sn y tres en los vértices de un triángulo paralelo y alineado por debajo de él. Los vértices correspondientes se encuentran directamente uno encima del otro.
- **Plana hexagonal**: sitúe los seis átomos de Cl en los vértices de un hexágono regular, con Sn en su centro y en el mismo plano.

6.5

La reacción global de adición es



El número total de electrones de valencia es

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

Los pares solitarios de los cloros suman 36 electrones, lo que deja 12 electrones en seis enlaces. Por tanto, el átomo central tiene seis dominios enlazantes y ningún par solitario: AX_6 .

La teoría VSEPR predice una disposición **octaédrica**. Cada par de direcciones de enlace está separado por 90° o 180° . Las disposiciones alternativas introducen separaciones menores, entre ellas las de 60° en el hexágono plano.

6.6

Utilice los números másicos de los isótopos dados como masas nominales en unidades de masa atómica, u. El valor numérico de m/z es igual a la masa del ion en u dividida por el valor absoluto de su carga en unidades de carga elemental.

Para un complejo mononuclear de estaño(IV) que contiene n ligandos cloruro, el balance de cargas da $z = 4 - n$. Para un anión,

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

Por tanto,

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

La especie detectada es el **pentacloridoestannato(IV)**:

$$[\text{SnCl}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 35) \text{ u} = 295 \text{ u}, \quad m/z = 295.$$

A modo de comparación, el dianión intacto de coordinación seis daría

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

lo que no coincide con el pico observado.

Una transformación iónica ajustada y compatible con la observación es



Esto establece la composición y la carga apropiadas sin requerir un mecanismo detallado de electropulverización.

6.7

Aplicando el mismo balance de cargas a un complejo de bromuro,

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

De aquí,

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Por tanto, el ion detectado es el **pentabromidoestannato(IV)**:

$$[\text{SnBr}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79) \text{ u} = 515 \text{ u}, \quad m/z = 515.$$

El dianión intacto daría, en cambio,

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

La transformación ajustada correspondiente es



6.8

Los iones mixtos de coordinación cinco tienen las composiciones

$$[\text{SnCl}_{5-n}\text{Br}_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

Sustituir un isótopo de cloro por uno de bromo aumenta la masa nominal en

$$79 \text{ u} - 35 \text{ u} = 44 \text{ u}.$$

En consecuencia,

$$\frac{m}{u} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

Todos estos iones tienen carga -1 , lo que da:

Número de ligandos Br, n	m/z	Composición
0	295	$[\text{SnCl}_5]^{-}$
1	339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^{-}$
2	383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^{-}$
3	427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^{-}$
4	471	$[\text{SnClBr}_4]^{-}$
5	515	$[\text{SnBr}_5]^{-}$

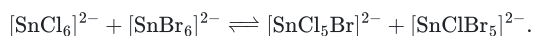
Por tanto, los cuatro picos interiores corresponden a los cuatro iones de haluros mixtos enumerados en **Respuestas 6.8**.

6.9

La RMN observa los complejos de coordinación seis presentes en disolución. La redistribución de haluros produce las siete composiciones posibles

$$[\text{SnCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}, \quad n = 0, 1, \dots, 6.$$

Por ejemplo, una redistribución ajustada es



El extremo con solo cloruros se encuentra a -732 ppm. La Figura 2 sitúa el extremo con solo bromuros aproximadamente a -2064 ppm. La progresión de las resonancias intermedias se asigna a la sustitución sucesiva de Cl por Br, lo que da las asignaciones de izquierda a derecha de **Respuestas 6.9**.

A 60°C , los isómeros geométricos de una composición dada se interconvierten con suficiente rapidez para dar una resonancia promediada para esa composición. El enfriamiento ralentiza su interconversión y permite resolver señales adicionales.

El número esperado de isómeros geométricos octaédricos distintos es:

Número de ligandos Br	Posibilidades geométricas	Número de señales cuando se resuelven
0	Una disposición	1
1	Una disposición	1
2	cis, trans	2
3	fac, mer	2
4	cis, trans, clasificadas según los dos ligandos Cl	2
5	Una disposición	1
6	Una disposición	1
Total		10

Por tanto, el cambio observado de siete a diez picos es compatible con la resolución de los isómeros geométricos de las composiciones que contienen dos, tres y cuatro ligandos bromuro.

6.10

El par a -1092 y -1115 ppm corresponde a la composición $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, cuyos dos isómeros geométricos son **cis** y **trans**.

El par a -1322 y -1336 ppm corresponde a $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$, cuyos dos isómeros geométricos son **fac** y **mer**.

Para realizar dibujos precisos, sitúe Sn en el origen y las seis posiciones de los ligandos a lo largo de $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$. Ocupe las posiciones de la siguiente manera; toda posición que no esté ocupada por Br está ocupada por Cl.

Isómero	Posiciones de Br	Descripción geométrica
cis - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, +x$	Los dos ligandos Br son adyacentes; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 90^\circ$.
trans - $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, -z$	Los dos ligandos Br son opuestos; $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br} = 180^\circ$.
fac - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, +x, +y$	Los tres ligandos Br ocupan una cara triangular. Todos los ángulos $\text{Br}-\text{Sn}-\text{Br}$ son de 90° .
mer - $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, -z, +x$	Dos ligandos Br son opuestos. Los tres ligandos Br se encuentran en un plano que pasa por Sn; sus ángulos entre pares son de $180^\circ, 90^\circ, 90^\circ$.

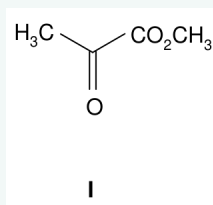
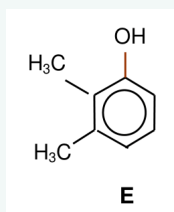
La información proporcionada identifica estos **dos pares de isómeros**. No determina de forma unívoca qué resonancia individual de cada par corresponde a cada isómero. Las alturas relativas de los picos, por sí solas, no permiten establecer esa asignación sin suposiciones adicionales sobre las poblaciones y la respuesta de RMN.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Lactonas aromáticas de *Aspergillus nidulans* y una síntesis de D

Las estructuras necesarias para interpretar esta pregunta se muestran en la plantilla de respuestas.

El hongo *Aspergillus nidulans* produce dos lactonas aromáticas (ésteres cíclicos) isómeras **A** y **B** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$), cada una de las cuales se disolvía en NaOH acuoso frío, pero no en NaHCO_3 acuoso. Tanto **A** como **B** daban una coloración violeta con FeCl_3 acuoso. La reacción de **A** con CH_3I en presencia de K_2CO_3 dio **C** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$), que, según se demostró mediante espectroscopia de RMN de ^1H , contenía tres grupos metilo no idénticos, uno de los cuales estaba unido directamente a un anillo aromático. La desmetilación selectiva de **C** con BCl_3 , seguida de un tratamiento acuoso, dio **D**, un nuevo isómero de **A**. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **D** mostraba claramente la presencia de un grupo hidroxilo que formaba un enlace de hidrógeno intramolecular, a δ 11.8 ppm.



El compuesto **D** se sintetizó como sigue: el fenol **E** se metiló ($\text{MeI}/\text{K}_2\text{CO}_3$) para obtener **F** ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$), que a su vez se redujo con litio metálico en amoníaco líquido y 2-metilpropan-2-ol para dar el dieno simétrico no conjugado **G**. La conjugación de este dieno se logró mediante reacción con KNH_2 en amoníaco líquido, seguida de un tratamiento acuoso, proceso que proporcionó un único producto **H**. La ozonólisis de **H**, seguida de un tratamiento no reductor, proporcionó, entre otros productos, el cetoéster **I**.

El compuesto **H** experimentó una reacción de Diels-Alder con but-2-inodioato de dimetilo **J** para dar el aducto **K** ($C_{15}H_{20}O_6$), que al calentarse liberó eteno para dar un éster aromático **L**. La hidrólisis básica de **L**, seguida de la acidificación de la disolución, dio **M** ($C_{11}H_{12}O_6$), que al calentarse a vacío produjo **N** ($C_{11}H_{10}O_5$). La reducción de **N** con $NaBH_4$ en dimetilformamida dio **C** y una lactona isómera **O**, que también podía obtenerse por metilación de **B**.

7.1 Utilizando la plantilla de respuestas proporcionada, complete las estructuras **A** a **O**.

7.2 Utilizando el último espacio de la plantilla de respuestas, proponga una segunda estructura para **B**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1.** Las estructuras se enumeran a continuación. La respuesta requiere corregir el sustituyente inferior izquierdo de **E** a metoxi.

La numeración de la ftalida sitúa el carbonilo en C1, el oxígeno del anillo en la posición 2 y el metileno en C3. Las posiciones aromáticas 4–7 van desde el extremo del metileno hacia el extremo del carbonilo.

Compuesto	Nombre	SMILES
A	5-Hidroxi-7-metoxi-6-metilftalida	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
B	4-Hidroxi-6-metoxi-5-metilftalida; una asignación admisible	<chem>O=C1OCc2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-Dimetoxi-6-metilftalida	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-Hidroxi-5-metoxi-6-metilftalida	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-Metoxi-2-metilfenol	<chem>OC1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-Dimetoxi-2-metilbenceno	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-Dimetoxi-6-metilciclohexa-1,4-dieno	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-Dimetoxi-2-metilciclohexa-1,3-dieno	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CCC1</chem>
I	2-Oxopropanoato de metilo, o piruvato de metilo	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	But-2-inodioato de dimetilo, o acetilendicarboxilato de dimetilo	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	1,5-Dimetoxi-6-metilbiciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno-2,3-dicarboxilato de dimetilo, racémico	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	3,5-Dimetoxi-4-metilftalato de dimetilo	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)OC)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	Ácido 3,5-dimetoxi-4-metilftálico	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	Anhídrido 3,5-dimetoxi-4-metilftálico	<chem>O=C1OC(=O)c2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-Dimetoxi-5-metilftalida	<chem>O=C1OCc2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

El SMILES de **K** especifica un enantiómero. Su imagen especular, que se forma en igual proporción, es CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC.

- 7.2.** La segunda estructura admisible para **B** es la **6-hidroxi-4-metoxi-5-metilftalida**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21. Las dos asignaciones de **B** pueden intercambiarse entre 7.1 y 7.2.

Solución

7.1. Identificación de A–O

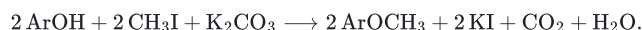
Grupos fenólicos y metilación.

La solubilidad en hidróxido acuoso, la insolubilidad en bicarbonato y la coloración violeta en la reacción con cloruro férrico indican la presencia de grupos hidroxilo fenólicos en **A** y **B**. La observación con bicarbonato también es un indicio en contra de la presencia de un ácido carboxílico libre.

La metilación sustituye un hidrógeno fenólico por un metilo, lo que da lugar al cambio de fórmula observado:



Una ecuación general ajustada para las metilaciones **A** → **C**, **B** → **O** y **E** → **F** es



Aquí **Ar** representa el correspondiente esqueleto aromático sustituido.

E → **F** → **G**: metilación y reducción de Birch.

La estructura de **E** compatible con su fórmula es el 3-metoxi-2-metilfenol. La metilación de su hidroxilo da **F**, 1,3-dimetoxi-2-metilbenceno, con la fórmula requerida $C_9H_{12}O_2$.

En este párrafo se conserva la numeración aromática de **F**: grupos metoxi en C1 y C3, y metilo en C2. La reducción de Birch añade hidrógeno en C2 y C5, dejando los dobles enlaces $C1=C6$ y $C3=C4$. Así se obtiene **G**, cuyas dos mitades son equivalentes por reflexión respecto al plano que pasa por el carbono que lleva el metilo y el carbono metilénico opuesto.

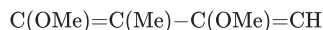
La reducción neta es



El dador de protones es el 2-metilpropan-2-ol, CC(C)(C)O; su base conjugada es el terc-butóxido de litio, [Li+].[O-]C(C)(C)C.

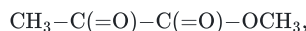
G → **H**, establecido mediante ozonólisis.

La migración de los dobles enlaces catalizada por una base da el dieno conjugado **H**, con la secuencia



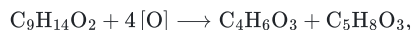
a lo largo de su unidad diénica de cuatro carbonos. Los dos átomos restantes del anillo son grupos metileno. No se añaden ni se eliminan átomos, por lo que tanto **G** como **H** tienen la fórmula $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$.

La ozonólisis rompe los dos dobles enlaces, pero conserva el enlace sencillo entre los dos carbonos centrales del dieno. Uno de ellos lleva un metilo; el otro, un metoxi. Por tanto, su conversión en carbonos carbonílicos da



que es exactamente **I**, piruvato de metilo.

El fragmento carbonílico complementario es el 4-oxobutanoato de metilo, COC(=O)CCC=O . Una representación de la escisión inicial con balance de átomos es



donde $[\text{O}]$ representa un equivalente oxidante de un átomo de oxígeno. Durante el tratamiento no reductor, el fragmento aldehídico puede oxidarse adicionalmente a hidrogenosuccinato de metilo, COC(=O)CCC(=O)O :



La identificación de **H** depende del fragmento de piruvato de metilo, con independencia del destino posterior del fragmento complementario.

H + J → K: construcción del patrón de sustitución aromática.

Los carbonos terminales del dieno **H** forman dos nuevos enlaces carbono-carbono con los carbonos del alquino **J**. Esto produce el biciclo[2.2.2]octadieno **K**:



Para dibujar **K**, conecte sus dos cabezas de puente mediante tres caminos de dos carbonos:

- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$;
- $-\text{C(Me)=C(OMe)}^-$;
- $-\text{C(CO}_2\text{Me)=C(CO}_2\text{Me)}^-$.

Una cabeza de puente lleva un metoxi y la otra un hidrógeno. El SMILES de Respuestas especifica su configuración relativa; la reacción da un racemato.

El calentamiento elimina el puente saturado de dos carbonos en forma de eteno, $\text{C}=\text{C}$, y produce el éster aromático **L**:



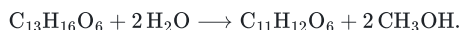
Los seis sustituyentes alrededor del nuevo anillo bencénico, en orden cíclico, son



Por consiguiente, **L** es el 3,5-dimetoxi-4-metilftalato de dimetilo.

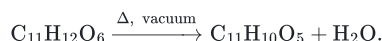
L → M → N: hidrólisis y formación del anhídrido.

La hidrólisis básica convierte ambos grupos carboxilato de metilo en carboxilatos. La acidificación da el ácido dicarboxílico con grupos adyacentes **M**; los éteres aril metílicos permanecen intactos. La ecuación global, incluida la acidificación, es



Los productos de molécula pequeña son el metanol, CO , y, en la siguiente deshidratación, el agua, O .

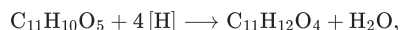
El calentamiento del ácido orto-dicarboxílico a vacío elimina agua y cierra el anillo de anhídrido de cinco miembros:



Así, **N** es el anhídrido 3,5-dimetoxi-4-metilftálico.

N → C y O: las dos orientaciones de la ftalida.

La reducción puede convertir cualquiera de los dos grupos carbonilo no equivalentes del anhídrido en el grupo metileno de una ftalida. El otro carbonilo permanece como carbonilo de la lactona. La reducción neta ajustada para cualquiera de los dos productos es



donde $[\text{H}]$ representa un equivalente reductor de hidrógeno.

Por tanto, los dos productos posibles son:

- 5,7-dimetoxi-6-metilftalida;
- 4,6-dimetoxi-5-metilftalida.

La información sobre el enlace de hidrógeno determina cuál es **C**.

C → D determina la orientación de la lactona e identifica A.

Un hidroxilo fenólico en C7 de la ftalida se encuentra adyacente al carbonilo de la lactona y puede formar un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte de tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Esto produce una disposición de seis miembros unida por un enlace de hidrógeno y explica la señal a campo muy bajo en $\delta 11.8$ ppm. Este enlace de hidrógeno es una interacción espacial y no está codificado en los SMILES ordinarios.

En consecuencia:

- **C** debe ser la 5,7-dimetoxi-6-metilftalida.
- La escisión selectiva de su éter metílico en C7 da **D**, 7-hidroxi-5-metoxi-6-metilftalida.
- El otro producto de reducción es **O**, 4,6-dimetoxi-5-metilftalida.

Una representación global ajustada de la desmetilación y el tratamiento acuoso es



Como la metilación de **A** da **C**, **A** tiene el mismo esqueleto con un grupo metoxi sustituido por hidroxilo. Puesto que **D** es un isómero diferente, **A** debe tener el hidroxilo en C5 y el metoxi en C7: **5-hidroxi-7-metoxi-6-metilftalida**.

Esta asignación también explica los tres grupos metilo no idénticos de **C**: dos grupos metoxi no equivalentes y un grupo metilo aromático.

Identificación de B.

La metilación de **B** da **O**, por lo que **B** debe tener el esqueleto de una 5-metilftalida oxigenada en las posiciones 4 y 6. Un sustituyente oxigenado es hidroxilo y el otro, metoxi. Cualquiera de las dos disposiciones satisface todas las observaciones proporcionadas para **B**.

Para 7.1, elegimos la **4-hidroxi-6-metoxi-5-metilftalida**.

7.2. La segunda estructura de B

El intercambio de hidroxilo y metoxi da la **6-hidroxi-4-metoxi-5-metilftalida**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21.

Ambos candidatos tienen la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, contienen un hidroxilo fenólico y se metilan para dar el mismo **O**. Las observaciones proporcionadas no permiten distinguirlos.

La solución se comprobó con la solución oficial.