

IChO 1999

Problemas teóricos y soluciones · Bangkok, Tailandia · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1999/

Problema 1: Calorimetría de combustión y estado molecular del compuesto Q

Un compuesto **Q** (masa molar 122.0 g mol^{-1}) está constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno.

PARTE A

Las entalpías estándar de formación de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25.00°C son -393.51 y $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. La constante de los gases es $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(Masas atómicas relativas: $\text{H} = 1.0$; $\text{C} = 12.0$; $\text{O} = 16.0$)

Una muestra de **Q** sólido de 0.6000 g se quema en un exceso de oxígeno en una bomba calorimétrica, que inicialmente contiene 710.0 g de agua a 25.000°C . Una vez completada la reacción, se observa que la temperatura es de 27.250°C , y se producen 1.5144 g de $\text{CO}_2(\text{g})$ y 0.2656 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

1.1 Determine la fórmula molecular y escriba una ecuación ajustada para la combustión de **Q**, indicando correctamente los estados de agregación.

Considere que el calor específico del agua es $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y que la variación de energía interna de la reacción (ΔU^0) es $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.2 Calcule la capacidad calorífica del calorímetro (sin incluir el agua).

1.3 Calcule la entalpía estándar de formación (ΔH_f^0) de **Q**.

PARTE B

Los siguientes datos corresponden al reparto de **Q** entre benceno y agua a 6°C , siendo C_B y C_W las concentraciones de equilibrio de las especies de **Q** en las fases de benceno y agua, respectivamente:

Suponga que en el benceno solo existe una especie de **Q**, independientemente de la concentración y la temperatura.

Concentración (mol dm^{-3})

C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

1.4 Demuestre mediante cálculos si **Q** es un monómero o un dímero en el benceno. Suponga que **Q** es un monómero en el agua.

El descenso del punto de congelación de una disolución diluida ideal viene dado por

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f}$$

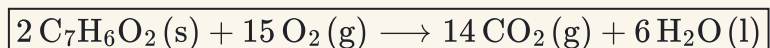
donde T_f es el punto de congelación de la disolución, T_f^0 el punto de congelación del disolvente, ΔH_f el calor de fusión del disolvente y X_s la fracción molar del soluto. La masa molar del benceno es 78.0 g mol^{-1} . A 1 atm, el benceno puro se congela a 5.40°C . El calor de fusión del benceno es 9.89 kJ mol^{-1} .

1.5 Calcule el punto de congelación (T_f) de una disolución que contiene 0.244 g de **Q** en 5.85 g de benceno a 1 atm.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1** Fórmula molecular: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.



- **1.2** Capacidad calorífica del calorímetro, sin incluir el agua: 3.759 kJ K^{-1} .
- **1.3** Entalpía estándar de formación: $\Delta H_f^0(\text{Q} (\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **1.4** **Q es un dímero, Q_2 , en el benceno**, ya que C_B/C_W^2 es aproximadamente constante.
- **1.5** Punto de congelación: $T_f = 4.54^\circ\text{C}$.

Solución

Las especies moleculares especificadas son dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, agua O , dióxígeno $\text{O}=\text{O}$ y benceno c1ccccc1 . Los datos permiten determinar la fórmula molecular y el estado de asociación de **Q**. No es posible asignar un nombre químico ni un SMILES únicos a **Q** o a su dímero sin información estructural adicional.

1.1 Fórmula molecular y ecuación de combustión

La cantidad de **Q** quemada es

$$n_Q = \frac{0.6000 \text{ g}}{122.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.91803 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Todo el carbono aparece en el dióxido de carbono, y todo el hidrógeno aparece en el agua:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{1.5144 \text{ g}}{44.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0344182 \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.2656 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0295111 \text{ mol.}$$

Por tanto, sus masas en la muestra son

$$m(\text{C}) = 0.413018 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.0295111 \text{ g}.$$

Como Q contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, su contenido de oxígeno se obtiene por diferencia:

$$m(\text{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.157471 \text{ g}}{16.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00984192 \text{ mol}.$$

Al dividir la cantidad de átomos de cada elemento entre la cantidad de Q, se obtiene el número de átomos por molécula:

$$\frac{n(\text{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \quad \frac{n(\text{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \quad \frac{n(\text{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

Así,

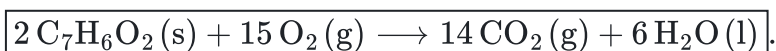


con una masa molar de

$$7(12.0) + 6(1.0) + 2(16.0) = 122.0 \text{ g mol}^{-1},$$

en concordancia con el valor dado.

Al ajustar el carbono, el hidrógeno y, por último, el oxígeno, se obtiene



1.2 Capacidad calorífica del calorímetro

Una bomba calorimétrica funciona a volumen constante, por lo que el calor de reacción es igual a la variación de energía interna:

$$q_{\text{rxn}} = n_Q \Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0} (-3079) = -15.1426 \text{ kJ}.$$

Por tanto, el agua y el calorímetro absorben 15.1426 kJ. Su aumento de temperatura es

$$\Delta T = 27.250 - 25.000 = 2.250 \text{ K}.$$

El agua absorbe

$$q_{\text{water}} = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T = (710.0)(4.184)(2.250) = 6683.94 \text{ J} = 6.68394 \text{ kJ}.$$

La conservación de la energía da

$$-q_{\text{rxn}} = q_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \Delta T.$$

En consecuencia,

$$C_{\text{cal}} = \frac{15.1426 - 6.68394}{2.250} = 3.7594 \text{ kJ K}^{-1},$$

o bien

$$\boxed{C_{\text{cal}} = 3.759 \text{ kJ K}^{-1}}.$$

1.3 Entalpía estándar de formación de Q

Para la combustión de un mol de Q, la variación de la cantidad estequiométrica de gases es

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}.$$

El agua es líquida y, por tanto, no contribuye a Δn_g . Utilizando

$$\Delta H_c^0 = \Delta U^0 + \Delta n_g RT$$

a $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned}\Delta H_c^0 &= -3079 - \frac{1}{2}(8.314 \times 10^{-3})(298.15) \\ &= -3080.239 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por la ley de Hess, con $\Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$,

$$\Delta H_c^0 = 7\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})).$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Con una precisión adecuada a la energía de combustión dada,

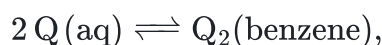
$$\boxed{\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

1.4 Estado molecular de Q en el benceno

Si Q fuera monomérico en ambos disolventes, el equilibrio de reparto exigiría

$$\frac{C_B}{C_W} = \text{constante}.$$

Si Q forma un dímero en el benceno, el equilibrio global es



y la expresión correspondiente en términos de concentraciones exige

$$\frac{C_B}{C_W^2} = \text{constante}.$$

Las dos comprobaciones dan:

$C_B \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$C_W \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	C_B/C_W	$C_B/C_W^2 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
0.0118	0.00281	4.20	1.494×10^3
0.0478	0.00566	8.45	1.492×10^3
0.0981	0.00812	12.1	1.488×10^3
0.156	0.0102	15.3	1.499×10^3

El cociente correspondiente al monómero varía considerablemente, mientras que el correspondiente al dímero es aproximadamente constante:

$$\frac{C_B}{C_W^2} \approx 1.49 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\text{Q existe como dímero en el benceno.}}$$

1.5 Punto de congelación de la disolución en benceno

La independencia estipulada del estado molecular respecto de la concentración y la temperatura permite aplicar el resultado de la formación del dímero al punto de congelación.

Las partículas de soluto son dímeros, con una masa molar de

$$M(Q_2) = 2(122.0) = 244.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Así,

$$n_s = \frac{0.244 \text{ g}}{244.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00100 \text{ mol},$$

mientras que la cantidad de benceno es

$$n_{\text{benzene}} = \frac{5.85 \text{ g}}{78.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

La fracción molar de las partículas de soluto es

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

Se convierten el punto de congelación y el calor de fusión del disolvente a las unidades requeridas:

$$T_f^0 = 5.40 + 273.15 = 278.55 \text{ K}, \quad \Delta H_f = 9890 \text{ J mol}^{-1}.$$

Utilizando la ecuación proporcionada,

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^2(0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582 \text{ K}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$T_f = 5.40 - 0.8582 = 4.5418 \text{ }^\circ\text{C},$$

lo que da

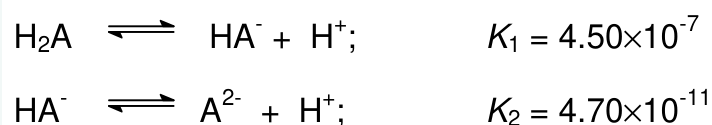
$$\boxed{T_f = 4.54 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Un ácido diprótico y un indicador ácido-base

PARTE A

Un ácido diprótico, H_2A , experimenta las siguientes reacciones de disociación:



Se valora una alícuota de 20.00 cm^3 de una disolución que contiene una mezcla de Na_2A y NaHA con ácido clorhídrico 0.300 M . El transcurso de la valoración se sigue con un medidor de pH con electrodo de vidrio. Dos puntos de la curva de valoración son los siguientes:

cm^3 de HCl añadidos	pH
1.00	10.33
10.00	8.34

2.1 Al añadir 1.00 cm^3 de HCl , ¿qué especie reacciona primero y cuál sería el producto?

2.2 ¿Cuál es la cantidad (mmol) del producto formado en (2.1)?

2.3 Escriba el equilibrio principal de la reacción del producto de (2.1) con el disolvente.

2.4 ¿Cuáles son las cantidades (mmol) de Na_2A y NaHA presentes inicialmente?

2.5 Calcule el volumen total de HCl necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia.

PARTE B

Las disoluciones I, II y III contienen un indicador de pH , HIn ($K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$), y otros reactivos, según se indica en la tabla. En la tabla también se dan los valores de absorbancia a 400 nm de las disoluciones, medidos en la misma cubeta. El K_a del CH_3COOH es 1.75×10^{-5} .

Tabla:

	Disolución I	Disolución II	Disolución III
Concentración total del indicador HIn	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$
Otros reactivos	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	$1.00 \text{ M CH}_3\text{COOH}$
Absorbancia a 400	0.000	0.300	?

2.6 Calcule la absorbancia a 400 nm de la disolución III.

2.7 Aparte de H_2O , H^+ y OH^- , ¿cuáles son todas las especies químicas presentes en la disolución resultante de mezclar la disolución II y la disolución III en una proporción de volúmenes de $1 : 1$?

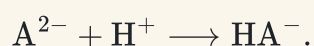
2.8 ¿Cuál es la absorbancia a 400 nm de la disolución de (2.7)?

2.9 ¿Cuál es la transmitancia a 400 nm de la disolución de (2.7)?

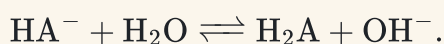
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1:** El dianión A^{2-} reacciona primero y produce el anión hidrogenado HA^- :



- 2.2:** Se forman estequiométricamente 0.300 mmol de HA^- .
- 2.3:**



- **2.4:** Inicialmente, 3.00 mmol de la sal disódica Na_2A y 2.40 mmol de la sal ácida de sodio NaHA .
- **2.5:** 28.0 cm^3 de ácido clorhídrico en total.
- **2.6:** Absorbancia $\mathcal{A}_{400} \approx 0.027$.
- **2.7:** Ion sodio Na^+ , $[\text{Na}^+]$; ácido acético CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; ion acetato CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; forma ácida del indicador HIn ; y anión del indicador In^- .
- **2.8:** Absorbancia $\mathcal{A}_{400} = 0.218$.
- **2.9:** Transmitancia $T = 0.605$, o 60.5%.

Las estructuras representadas por A y In no se especifican. Por consiguiente, no se pueden asignar SMILES moleculares únicos a sus formas ácido-base ni a las sales correspondientes.

Solución

Las otras especies que se utilizan a continuación y cuyas estructuras están especificadas son el agua, O ; el ion hidrógeno, $[\text{H}^+]$; el ion hidróxido, $[\text{OH}^-]$; y el ion cloruro, $[\text{Cl}^-]$. El ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio en disolución acuosa se representan en forma iónica como $[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ y $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, respectivamente.

2.1

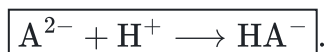
Las constantes de disociación dadas son

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

Las constantes de protonación de A^{2-} y HA^- son, respectivamente,

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \quad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^6.$$

Por tanto, A^{2-} es la base más fuerte y se protona preferentemente:



El producto es el anión hidrogenado HA^- , la forma del ácido diprótico que ha perdido un solo protón.

2.2

La cantidad de ion hidrógeno añadida es

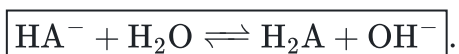
$$n(\text{H}^+) = 0.300 \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La reacción tiene una estequiometría 1:1, por lo que la cantidad de HA^- formada es

$$\boxed{n(\text{HA}^-)_{\text{formed}} = 0.300 \text{ mmol}}.$$

2.3

El ion HA^- es anfiprótico. Su reacción principal con el agua es una hidrólisis básica:



Utilizando el valor convencional en medio acuoso $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$K_b(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

Este valor supera su constante de disociación ácida, $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$, en un factor de aproximadamente 473, lo que explica por qué predomina la reacción básica.

2.4

Sean las cantidades iniciales en la alícuota

$$x = n_0(\text{Na}_2\text{A}), \quad y = n_0(\text{NaHA}),$$

ambas expresadas en mmol.

En el primer punto de equivalencia, el dianión inicial se ha protonado para dar HA^- . Para una disolución en la que predomina este ion anfiprótico,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

y, por tanto,

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

Esto concuerda con el $pH = 8.34$ medido tras añadir 10.00 cm^3 de ácido. Así pues, dentro de las aproximaciones habituales de una valoración, este es el primer punto de equivalencia:

$$x = 0.300 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 = 3.00 \text{ mmol}.$$

Después de añadir 1.00 cm^3 , las cantidades estequiométricas son

$$n(\text{A}^{2-}) = x - 0.300, \quad n(\text{HA}^-) = y + 0.300.$$

Para esta disolución amortiguadora,

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

Como $pH = 10.33 \simeq pK_2$, las dos concentraciones y, por tanto, sus cantidades en la misma disolución son aproximadamente iguales:

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

En consecuencia,

$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40 \text{ mmol}.$$

Por tanto,

$$\boxed{n_0(\text{Na}_2\text{A}) = 3.00 \text{ mmol}}, \quad \boxed{n_0(\text{NaHA}) = 2.40 \text{ mmol}}.$$

2.5

En el segundo punto de equivalencia, la protonación para dar H_2A es estequiométricamente completa:



Cada A^{2-} inicial requiere dos iones hidrógeno en total, mientras que cada HA^- inicial requiere uno. Por ello,

$$n(\text{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40 \text{ mmol}.$$

Por tanto,

$$\boxed{V_{\text{HCl}} = \frac{8.40 \text{ mmol}}{0.300 \text{ mmol cm}^{-3}} = 28.0 \text{ cm}^3}.$$

2.6

El equilibrio del indicador es



La disolución I es fuertemente ácida, por lo que el indicador se encuentra casi por completo como HIn . Su absorbancia de 0.000 muestra que la forma ácida presenta una absorción despreciable a 400 nm.

La disolución II es fuertemente básica, por lo que el indicador se encuentra prácticamente por completo como In^- . Por tanto, la ley de Beer-Lambert da

$$\varepsilon_{-}\ell = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 3.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1},$$

donde ℓ es la longitud del trayecto óptico de la cubeta.

Escribiendo $C_{\text{In}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$, el equilibrio del indicador da

$$[\text{In}^-] = C_{\text{In}} \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

Así, cuando $C_{\text{In}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$,

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^+]}.$$

En la disolución III, el ácido acético se disocia según



Su concentración es mucho mayor que la del indicador, por lo que el efecto del indicador sobre el pH es despreciable. Utilizando la aproximación para ácidos débiles,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Por tanto,

$$\mathcal{A}_{\text{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

Con la precisión de absorbancia utilizada en la tabla,

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{III}} \approx 0.027}.$$

2.7

El hidróxido de la disolución II neutraliza parte del ácido acético de la disolución III:

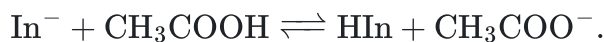


Para volúmenes iniciales iguales V , las cantidades de ácido acético e hidróxido son proporcionales a $1.00V$ y $0.100V$, respectivamente. El ácido acético queda en exceso y la mezcla contiene una disolución amortiguadora de ácido acético/acetato.

Ambas formas del indicador están presentes mediante el equilibrio



De manera equivalente, su intercambio de protones con la disolución amortiguadora puede escribirse como



Excluyendo las tres especies especificadas en la pregunta, la lista completa es:

Especie	Nombre	SMILES
Na^+	Ion sodio	[Na+]
CH_3COOH	Ácido acético	CC(=O)O
CH_3COO^-	Ion acetato	CC(=O)[O-]
HIn	Forma ácida del indicador	Estructura no especificada
In^-	Anión de la base conjugada del indicador	Estructura no especificada

2.8

Tras la neutralización y la dilución hasta el doble del volumen original, las concentraciones de la disolución amortiguadora son aproximadamente

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450 \text{ M},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ M}.$$

Sus cambios posteriores al establecerse el equilibrio son pequeños en comparación con estas concentraciones. Por ello,

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Ambas disoluciones iniciales tienen la misma concentración total de indicador, por lo que al mezclarlas dicha concentración permanece invariable:

$$C_{\text{In,mix}} = \frac{C_{\text{In}}V + C_{\text{In}}V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

La fracción del indicador que absorbe es, por tanto,

$$\frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

Así,

$$\boxed{\mathcal{A}_{\text{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218}.$$

2.9

La absorbancia y la transmitancia se relacionan mediante

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \quad T = \frac{I}{I_0}.$$

Utilizando la absorbancia sin redondear,

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

Por tanto,

$$\boxed{T = 0.605}, \quad \boxed{\%T = 60.5\%}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: La serie de desintegración del torio

Una de las series naturales de desintegración radiactiva comienza con $^{232}_{90}\text{Th}$ y termina con $^{208}_{82}\text{Pb}$ estable.

3.1 ¿Cuántas desintegraciones beta (β^-) hay en esta serie? Demuéstrelo mediante un cálculo.

3.2 ¿Cuánta energía, en MeV, se libera en la cadena completa?

3.3 Calcule la tasa de producción de energía (potencia), en vatios ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$), producida por 1.00 kilogramo de ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ años).

3.4 El ^{228}Th es un miembro de la serie del torio. ¿Qué volumen de helio, en cm^3 , a 0°C y 1 atm se recoge cuando se almacena 1.00 gramo de ^{228}Th ($t_{1/2} = 1.91$ años) en un recipiente durante 20.0 años? Los períodos de semidesintegración de todos los nucleidos intermedios son cortos en comparación con el período de semidesintegración del ^{228}Th .

3.5 Se determina que uno de los miembros de la serie del torio, tras su aislamiento, contiene 1.50×10^{10} átomos del nucleido y se desintegra a una tasa de 3440 desintegraciones por minuto. ¿Cuál es su período de semidesintegración en años?

Las masas atómicas necesarias son:

$$^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad ^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad ^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \quad \text{y } 1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

El volumen molar de un gas ideal a 0°C y 1 atm es $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** 4 desintegraciones beta menos.
- **3.2:** 42.67 MeV por cadena de desintegración completa.
- **3.3:** $2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$, suponiendo el equilibrio secular de la cadena completa.
- **3.4:** $4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3$ de helio.
- **3.5:** 5.75 years.

Solución

3.1

Una desintegración alfa disminuye el número másico en 4 y el número atómico en 2. Una desintegración beta menos mantiene invariable el número másico y aumenta el número atómico en 1.

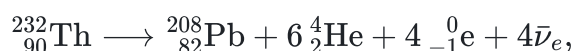
Sean a y b los números de desintegraciones alfa y beta menos, respectivamente. La conservación del número másico da

$$232 = 208 + 4a \quad \implies \quad a = 6.$$

Por tanto, la variación del número atómico satisface

$$82 = 90 - 2(6) + b \implies \boxed{b = 4}.$$

La ecuación nuclear global es



donde $\bar{\nu}_e$ representa un antineutrino electrónico.

3.2

Utilizando las masas dadas de los átomos neutros, el defecto de masa es

$$\begin{aligned}\Delta m &= M({}^{232}\text{Th}) - M({}^{208}\text{Pb}) - 6M({}^4\text{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581 \text{ u}.\end{aligned}$$

No se necesita un término separado para la masa de los electrones beta: las masas de los electrones se cancelan cuando el balance de masa nuclear se expresa utilizando las masas de los átomos neutros.

En consecuencia,

$$Q = \Delta mc^2 = (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = \boxed{42.67 \text{ MeV}}.$$

En julios, conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}.$$

3.3

Utilizar la energía de la cadena completa supone que los nucleidos descendientes se encuentran en equilibrio secular: el número de cadenas completadas por segundo es entonces igual a la actividad del torio-232.

El número de átomos de torio-232 es

$$N = \frac{1000 \text{ g}}{232.03805 \text{ g mol}^{-1}}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

Tomando un año como 365 días,

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17} \text{ s}.$$

La constante de desintegración y la actividad son

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \\ A = \lambda N &= \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17} \text{ s}} = 4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto, la tasa total de liberación de energía nuclear es

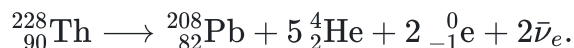
$$\begin{aligned}P &= AQ \\ &= (4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}) \\ &= \boxed{2.79 \times 10^{-5} \text{ W}}.\end{aligned}$$

3.4

La disminución del número másico de 228 a 208 requiere

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

desintegraciones alfa por cadena completada. El balance del número atómico también da dos desintegraciones beta menos, por lo que la ecuación nuclear global es



Cada partícula alfa acaba convirtiéndose en un átomo de helio-4, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]. Así, cada cadena completada produce cinco átomos de helio.

La fracción de torio-228 que se desintegra durante 20.0 años es

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

Dado que los períodos de semidesintegración de los nucleidos intermedios son cortos, suponemos, como aproximación, que cada átomo de torio-228 que se ha desintegrado ha completado su cadena. Utilizando $M({}^{228}\text{Th}) \approx 228 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{He}} = 5 \left(\frac{1.00 \text{ g}}{228 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0.9992955) = 0.0219144 \text{ mol}.$$

A la temperatura y la presión especificadas,

$$\begin{aligned} V_{\text{He}} &= (0.0219144 \text{ mol})(22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 490.882 \text{ cm}^3 \\ &= \boxed{4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

3.5

Para un radionucleido aislado, la actividad es $A = \lambda N$. Por tanto,

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

La sustitución da

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440 \text{ min}^{-1}} = 3.02244 \times 10^6 \text{ min}.$$

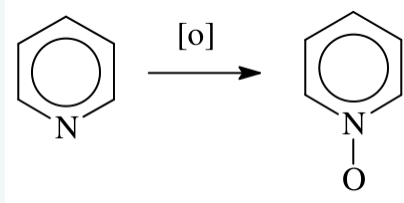
Convirtiendo a años,

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^6}{60 \times 24 \times 365} \text{ years} = \boxed{5.75 \text{ years}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 4: Complejos de hierro y cromo del ligando L

El ligando **L** puede formar complejos con muchos metales de transición. **L** se sintetiza calentando una mezcla de una bipyridina, ácido acético glacial y peróxido de hidrógeno a 70 – 80 °C durante 3 h. El producto final **L** cristaliza en forma de agujas finas y su masa molecular es 188. Una reacción análoga con piridina es:



Los complejos de **L** con Fe y Cr tienen las fórmulas $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**A**) y $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**), respectivamente. Sus análisis elementales y propiedades físicas se presentan en las Tablas 4a y 4b. La relación entre el color y la longitud de onda se presenta en la Tabla 4c.

Tabla 4a: Análisis elementales.

Complejo	Análisis elementales, (% en masa)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

Utilice los siguientes datos:

Número atómico: Cr = 24, Fe = 26

Masa atómica relativa: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Tabla 4b: Propiedades físicas

Complejo	Momento magnético, μ B.M.	Color
A	6.13	Amarillo
B	No medido	Púrpura

Tabla 4c Relación entre la longitud de onda y el color.

Longitud de onda (nm) y color absorbido	Color complementario
400 (violeta)	Verde amarillento
450 (azul)	Amarillo
490 (verde azulado)	Naranja
500 (verde)	Rojo
570 (verde amarillento)	Violeta
580 (amarillo)	Azul
600 (naranja)	Verde azulado
650 (rojo)	Verde

4.1 Escriba la fórmula molecular de **L**.

4.2 Si **L** es un ligando quelante bidentado, dibuje la estructura de la bipyridina utilizada. Dibuje también la estructura de **L**.

4.3 ¿Tiene el ligando **L** alguna carga, es decir, carga neta?

4.4 Dibuje la estructura que se forma cuando una molécula de **L** se une al ion metálico (M).

4.5 A partir de los datos de la Tabla 4a, determine la fórmula empírica de **A**. ¿Cuáles son los valores de m y n en $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$? Escriba la fórmula completa de **A** en la notación habitual de la IUPAC. ¿Cuál es la proporción entre cationes y aniones cuando **A** se disuelve en agua?

4.6 ¿Cuál es el número de oxidación del Fe en **A**? ¿Cuántos electrones d tiene el ion Fe en el complejo? Escriba las configuraciones de espín alto y de espín bajo que pueden existir para este complejo. ¿Qué configuración, de espín alto o de espín bajo, es la correcta? ¿Cuál es la mejor evidencia que respalda su respuesta?

4.7 A partir de la Tabla 4c, estime λ_{max} (nm) de **A**.

4.8 Un análisis detallado de **B** muestra que contiene el ion Cr^{3+} . Calcule el momento magnético de este compuesto considerando únicamente la contribución del espín.

4.9 El compuesto **B** es un electrolito de tipo 1 : 1. Determine la fórmula empírica de **B** y los valores de x , y , z en $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres y los SMILES de las estructuras se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución.

- **4.1** $\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.
- **4.2** El precursor es la **2,2'-bipiridina**; **L** es el **N,N'-dióxido de 2,2'-bipiridina**.
- **4.3** **L** tiene **carga neta nula**.
- **4.4** Los dos átomos de oxígeno de los grupos N-óxido se coordinan al mismo ion metálico, dando lugar a un ligando quelante O, O' y a un **anillo quelato de siete miembros**.
- **4.5** La fórmula empírica es $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{21}$.

$$m = 3, \quad n = 3, \quad \text{A} = [\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$$

La proporción entre cationes y aniones es $1 : 3$.

- **4.6** El hierro tiene número de oxidación $+3$ y configuración d^5 . Las posibles configuraciones octaédricas son la de espín alto $t_{2g}^3e_g^2$ y la de espín bajo $t_{2g}^5e_g^0$. **A es de espín alto**, como respalda su momento magnético medido de 6.13 B.M.
- **4.7** $\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$.
- **4.8** $\mu_{\text{so}} = \sqrt{15} \mu_B = 3.87 \text{ B. M.}$.
- **4.9** La fórmula empírica es $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9$.

$$x = 2, \quad y = 2, \quad z = 1, \quad \text{B} = [\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Solución

En los SMILES de coordinación que aparecen a continuación, $\rightarrow$ y $\leftarrow$ denotan enlaces dativos dirigidos desde el átomo donador hacia el metal. La geometría de coordinación se describe por separado.

4.1 — Fórmula molecular de L

La piridina, SMILES n1cccc1, tiene la fórmula molecular C_5H_5N . La unión de dos anillos de piridina mediante un enlace carbono-carbono sustituye un hidrógeno de cada anillo, dando una bipiridina de fórmula $C_{10}H_8N_2$.

Su masa molecular relativa es

$$M_r(\text{bipiridina}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

La reacción ilustrada convierte la piridina en **N-óxido de piridina**, SMILES [O-][n+]1cccc1. El aumento de masa de la bipiridina es

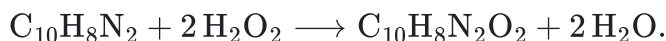
$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

por lo que ambos átomos de nitrógeno se oxidan, incorporándose dos átomos de oxígeno:

$$\boxed{L = C_{10}H_8N_2O_2}.$$

El ligando es el **N,N'-dióxido de 2,2'-bipiridina**, SMILES [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

La ecuación ajustada de la oxidación global es



Aquí, el peróxido de hidrógeno, SMILES oo, es el oxidante; el ácido acético, SMILES CC(=O)O, es el medio de reacción; y el agua, SMILES O, es el coproducto.

4.2 — Estructuras del precursor y de L

El precursor es la **2,2'-bipiridina**, SMILES n1cccc1-c1ccccn1.

Para dibujarla:

- Dibuje dos anillos aromáticos de piridina de seis miembros.
- Numere el nitrógeno de cada anillo como posición 1.
- Conecte directamente el carbono 2 de un anillo con el carbono 2' del otro.

Para dibujar **L**, conserve ese esqueleto y una un átomo de oxígeno al nitrógeno de cada anillo, representando cada grupo N-óxido como $N^+ - O^-$. Su SMILES es [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

La unión en las posiciones 2,2' permite la rotación alrededor del enlace entre los anillos para situar los dos átomos donadores de oxígeno en una conformación adecuada para unirse al mismo ion metálico.

4.3 — Carga de L

Cada grupo N-óxido contiene un nitrógeno con carga formal positiva y un oxígeno con carga formal negativa. Por tanto,

$$q(L) = 2(+1) + 2(-1) = \boxed{0}.$$

El ligando es eléctricamente neutro en su conjunto.

4.4 — Coordinación de una molécula de L

Ambos átomos de oxígeno donan pares de electrones no compartidos al mismo ion metálico. Así, **L** es un ligando κ^2O, O' .

Un **fragmento quelato metal-L** genérico tiene el siguiente SMILES con enlaces dativos:

[*] 1 < - [O -] [n +] 2 c c c c c 2 - c 2 c c c c [n +] 2 [O -] - > 1

El comodín * representa M; su identidad, su carga y sus restantes ligandos no se especifican en este fragmento genérico.

Para el dibujo, oriente los grupos N-óxido hacia el metal y dibuje un enlace de coordinación desde cada oxígeno hasta M. Al recorrer el anillo quelato cerrado se obtiene:

M → primer oxígeno → primer nitrógeno → carbono 2 → carbono 2' → segundo nitrógeno → segundo oxígeno → M.

Por tanto, hay **siete átomos en el anillo quelato**. Los enlaces con el metal se establecen a través del oxígeno.

4.5 — Composición y fórmula de A

Se toma una muestra de 100.000 g. La cantidad de hierro es

$$n_{\text{Fe}} = \frac{5.740 \text{ g}}{55.8 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10287 \text{ mol.}$$

Cada ligando contiene diez átomos de carbono, por lo que

$$n_L = \frac{37.030 \text{ g}}{10(12) \text{ g mol}^{-1}} = 0.30858 \text{ mol.}$$

En consecuencia,

$$m = \frac{n_L}{n_{\text{Fe}}} = \frac{0.30858}{0.10287} \approx \boxed{3}.$$

Todo el cloro de la fórmula indicada de **A** pertenece al perclorato:

$$n = \frac{10.940/35.45}{5.740/55.8} = 3.0000 \approx \boxed{3}.$$

Para completar el análisis, el porcentaje de oxígeno por diferencia es

$$w_{\text{O}} = 100 - (5.740 + 37.030 + 3.090 + 10.940 + 8.640) = 34.560\%.$$

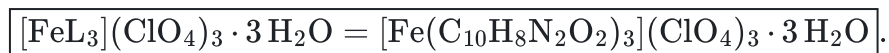
Al dividir las cantidades de los elementos por la cantidad de hierro se obtiene:

Elemento	Proporción atómica respecto al Fe
Fe	1.000
C	29.998
H	30.039
Cl	3.000
N	5.999
O	20.998

Por tanto, la fórmula empírica es



Tres ligandos bidentados aportan seis átomos donadores de oxígeno, dando lugar a un catión complejo aproximadamente octaédrico. La fórmula de coordinación completa es



Su nombre es **perclorato de tris(N,N'-dióxido de 2,2'-bipiridina)hierro(III) trihidrato**, con SMILES:

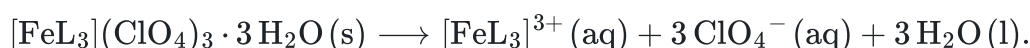
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O.O.O

El **catión tris(L)hierro(III)** es el primer componente conexo:

[Fe+3]123(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4cccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3

El contraión es el **perclorato**, ClO_4^- , SMILES [O-]Cl(=O)(=O)=O.

La disolución se representa mediante



Por tanto,

$$\text{catión : anión} = 1 : 3.$$

4.6 — Estado de oxidación del hierro, configuración electrónica y espín

Los tres iones perclorato tienen una carga total de -3 . Como cada **L** es neutro, el hierro debe tener un número de oxidación de

$$+3.$$

El metal es **hierro(III)**, Fe^{3+} , SMILES [Fe+3]. Su número de electrones d es

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

por lo que es un ion d^5 .

Para el complejo aproximadamente octaédrico, las posibilidades son:

Estado	Configuración	Ocupación de t_{2g}	Ocupación de e_g	Electrones desapareados
Espín alto	$t_{2g}^3 e_g^2$	$(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow)(\uparrow)$	5
Espín bajo	$t_{2g}^5 e_g^0$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	$()()$	1

Para u electrones desapareados, el momento magnético debido únicamente al espín es

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{u(u+2)} \mu_{\text{B}}.$$

Así,

$$\mu_{\text{HS}} = \sqrt{5(7)} \mu_{\text{B}} = 5.92 \text{ B. M.},$$

mientras que

$$\mu_{\text{LS}} = \sqrt{1(3)} \mu_{\text{B}} = 1.73 \text{ B. M.}.$$

El momento medido, 6.13 B. M., es próximo al valor predicho para cinco electrones desapareados. Por tanto,

$$\text{A contiene hierro(III) de espín alto, } t_{2g}^3 e_g^2.$$

El **momento magnético medido** es la mejor evidencia.

4.7 — Máximo de absorción de A

El color observado es amarillo. La Tabla 4c identifica el amarillo como el color complementario de la luz azul absorbida a 450 nm. Por tanto,

$$\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}.$$

Esta es la estimación obtenida a partir de la tabla de colores proporcionada.

4.8 — Momento magnético de B debido únicamente al espín

El **cromo(III)**, Cr^{3+} , SMILES [Cr+3], tiene

$$24 - 3 - 18 = 3$$

electrones d .

En un campo octaédrico, su configuración es $t_{2g}^3 e_g^0$, con un electrón en cada orbital t_{2g} . Por tanto, hay tres electrones desapareados:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B = \boxed{3.87 \text{ B. M.}}.$$

4.9 — Composición y fórmula de B

Utilizando de nuevo una muestra de 100.000 g,

$$n_{\text{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231 \text{ mol}.$$

La proporción entre ligando y cromo obtenida del análisis de carbono es

$$x = \frac{38.930/(10 \times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

El número total de átomos de cloro por átomo de cromo es

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

El porcentaje de oxígeno por diferencia es

$$w_{\text{O}} = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

Las proporciones elementales completas son:

Elemento	Proporción atómica respecto al Cr
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

Por tanto,

$$\boxed{\text{fórmula empírica de B} = \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9}.$$

Dos ligandos aportan cuatro átomos de oxígeno y el agua aporta uno. Los cuatro átomos de oxígeno restantes pertenecen a un perclorato:

$$4 + 1 + 4z = 9 \implies \boxed{z = 1}.$$

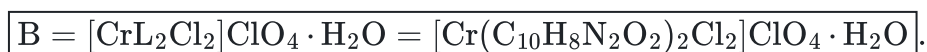
Puesto que $y + z = 3$,

$$\boxed{y = 2}.$$

Esto concuerda con la información sobre el electrolito. Dos ligandos neutros y dos **iones cloruro** coordinados, SMILES [Cl-], dan lugar a un catión complejo de carga

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

Un contraión perclorato da entonces un electrolito 1 : 1:



El compuesto es **perclorato de bis(N,N'-dióxido de 2,2'-bipiridina)dicloridocromo(III) monohidrato**, con SMILES:

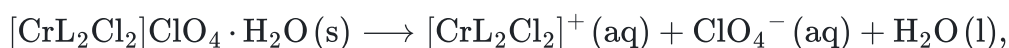
```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O
```

Su **catión bis(L)dicloridocromo(III)** tiene el SMILES:

```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2
```

Los cuatro átomos donadores de oxígeno y los dos donadores clorido dan lugar a una coordinación aproximadamente octaédrica. La información proporcionada no permite elegir entre una disposición cis o trans de los ligandos clorido.

La ecuación de disolución es



lo que confirma la proporción 1 : 1 entre cationes y aniones.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Glucósido A de semillas de Rosaceae

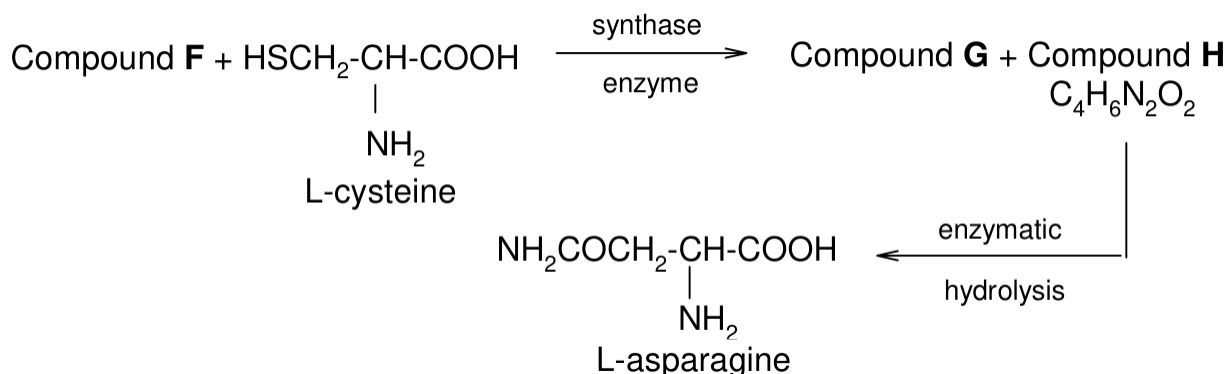
El glucósido **A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$), presente en semillas de *Rosaceae*, da una prueba negativa con las disoluciones de Benedict o de Fehling. La hidrólisis enzimática de **A** produce (-) **B**, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, y **C**, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, pero la hidrólisis ácida completa da como productos orgánicos (+) **D**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, y (-) **E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

C tiene un enlace β -glucosídico y da una prueba positiva con la disolución de Benedict o de Fehling. La metilación de **C** con $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ da $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, que por hidrólisis ácida produce 2,3,4-tri-O-metil-D-glucopiranos y 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucopiranos.

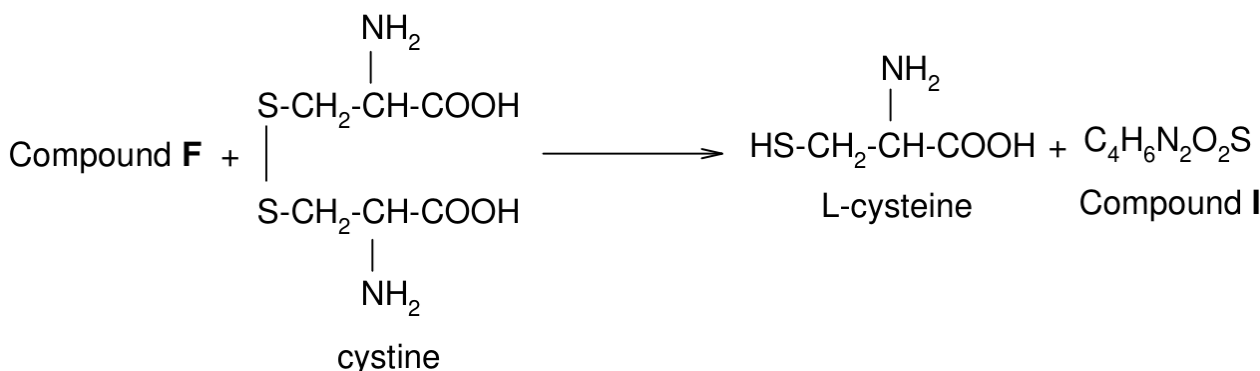
(±)**B** puede prepararse a partir de benzaldehído y NaHSO_3 , seguido de NaCN . La hidrólisis ácida de (±)**B** da (±)**E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

5.1 Escriba las estructuras de **A – D** con la estereoquímica apropiada en proyección de Haworth, excepto para **B**.

Se ha comprobado que el glucósido **A** es tóxico y se cree que su toxicidad se debe al compuesto extremadamente tóxico **F**, liberado en las condiciones de hidrólisis. La detoxificación del compuesto **F** en la planta puede ir acompañada de las siguientes reacciones (no se muestra la estereoquímica).



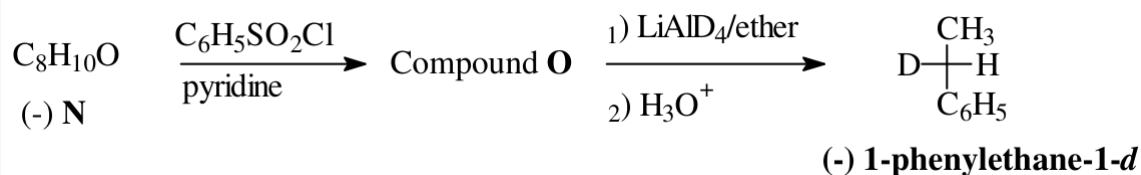
Se cree que, en el ser humano, una pequeña cantidad del compuesto **F** se detoxifica mediante una reacción directa con la cistina que da L-cisteína y el compuesto **I**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, que se excreta en la orina (no se muestra la estereoquímica).



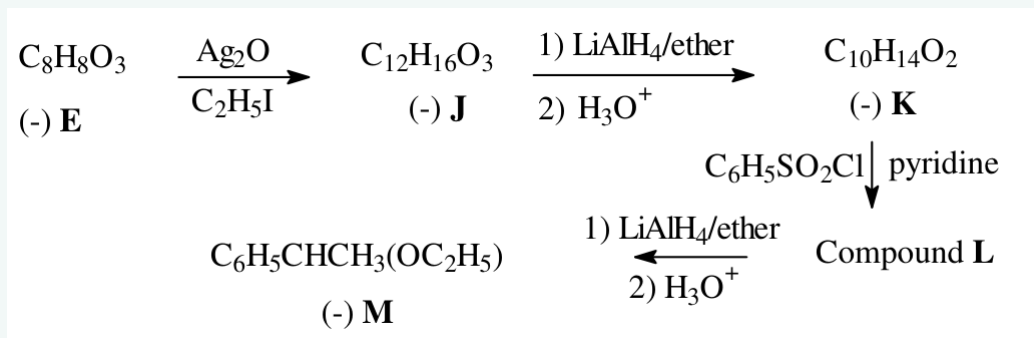
El compuesto **I** no presenta absorción a $2150\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ en su espectro IR, pero se observan una banda a 1640 cm^{-1} y las bandas del grupo carboxilo.

5.2 Escriba la fórmula molecular de los compuestos **F** y **G**, y la fórmula estructural de los compuestos **H** e **I**, e indique la estereoquímica de **H**. (La tabla 5.1 puede ser útil para identificar las estructuras.)

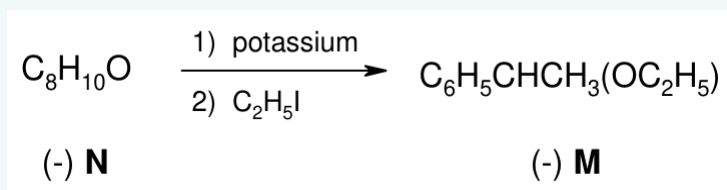
El (-)-1-feniletano-1-*d*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$, puede prepararse en forma ópticamente activa y la magnitud de su rotación tiene un valor relativamente alto: $[\alpha]_D$ es igual a -0.6.



La configuración absoluta del (-)-1-feniletano-1-*d* se relaciona con (-) **E** mediante las siguientes reacciones.



El compuesto (-) **M** también puede obtenerse a partir del compuesto **N** del siguiente modo.



5.3 Deduzca la configuración absoluta de (-) **E** y la estructura con su configuración de cada intermedio (**J – O**) de la secuencia, con la asignación *R*, *S* apropiada, tal como se indica en la hoja de respuestas.

5.4 Elija el mecanismo que interviene en la conversión del compuesto **O** en 1-feniletano-1-*d*.

Tabla 5.1 Absorciones infrarrojas características

Vibración de tensión	Región (cm ⁻¹)	Vibración de tensión	Región (cm ⁻¹)
C–H (alcano)	2850-2960	O–H (alcohol libre)	3400-3600
C–H (alqueno)	3020-3100	O–H (alcohol con enlaces de hidrógeno)	3300-3500
C=C	1650-1670	O–H (ácido)	2500-3100
C–H (alquino)	3300	C–O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C–H (aromáticos)	3030	C–N	1030, 1230
C=C (aromáticos)	1500-1600	C=N	1600-1700
C–H (aldehído)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** **A** se identifica convencionalmente como **amigdalina**, el β -D-gentiobiósido del (*R*)-mandelonitrilo. **B** es (*R*)-mandelonitrilo. **C** es **gentiobiosa**, β -D-glucopiranosil-(1 $\rightarrow$ 6)-D-glucopiranos. **D** es **D-glucosa**.
- **5.2:** **F** es cianuro de hidrógeno, HCN; **G** es sulfuro de hidrógeno, H₂S. **H** es **β -ciano-L-alanina**, de configuración *S*. **I** es el **ácido 2-amino-4,5-dihidro-1,3-tiazol-4-carboxílico**, o, de manera equivalente, su tautómero de 2-iminotiazolidina.
- **5.3:** Las configuraciones son $E : R, J : R, K : R, L : R, M : S, N : S, O : S$. Sus estructuras se especifican a continuación.
- **5.4:** El **desplazamiento S_N2 por deuterio**, con inversión en el carbono bencílico, da (*R*)-1-feniletano-1-*d*.

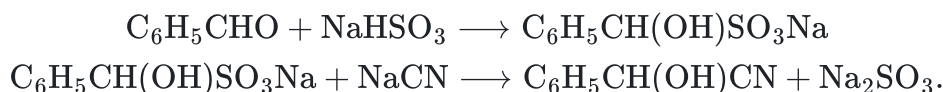
Los siguientes SMILES especifican las estructuras. Para los azúcares reductores **C** y **D**, se muestra el anómero β del extremo reductor; sus centros anoméricos libres pueden experimentar mutarrotación.

Compuesto	Nombre y SMILES estereoquímico
A	Amigdalina, β -D-gentiobiósido de (<i>R</i>)-mandelonitrilo: <chem>N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1</chem>
B	(<i>R</i>)-Mandelonitrilo: <chem>N#C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
C	Gentiobiosa: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
D	D-Glucosa, se muestra la β -D-glucopiranos: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
E	Ácido (<i>R</i>)-mandélico: <chem>O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
F	Cianuro de hidrógeno: <chem>C#N</chem>
G	Sulfuro de hidrógeno: <chem>s</chem>
H	β -Ciano-L-alanina, ácido (<i>S</i>)-2-amino-3-cianopropanoico: <chem>N[C@@H](CC#N)C(=O)O</chem>
I	Ácido (4 <i>R</i>)-2-amino-4,5-dihidro-1,3-tiazol-4-carboxílico: <chem>NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O</chem>
J	(<i>R</i>)-2-Etoxi-2-fenilacetato de etilo: <chem>CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
K	(<i>R</i>)-2-Etoxi-2-feniletano-1-ol: <chem>OC[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
L	Bencenosulfonato de (<i>R</i>)-2-etoxi-2-feniletano: <chem>CCO[C@@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
M	(<i>S</i>)-1-Etoxi-1-feniletano: <chem>C[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
N	(<i>S</i>)-1-Feniletanol: <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
O	Bencenosulfonato de (<i>S</i>)-1-feniletano: <chem>C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Producto isotópico	(<i>R</i>)-1-Feniletano-1- <i>d</i> : <chem>[2H][C@H](C)c1ccccc1</chem>

Solución

5.1 — Identificación de la aglicona y los azúcares

El benzaldehído, O=Cc1ccccc1, forma un compuesto de adición con bisulfito, que se convierte en su cianohidrina:



Las especies utilizadas aquí son hidrogenosulfito de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})\text{O}$, cianuro de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{C}^-]\text{N}$, hidroxifenilmetanosulfonato de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$ y sulfito de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

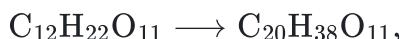
El ataque por cualquiera de las dos caras del carbonilo, inicialmente plano, da mandelonitrilo racémico, N#CC(O)c1ccccc1. Por tanto, **B** es mandelonitrilo. La hidrólisis de su grupo nitrilo da ácido mandélico:



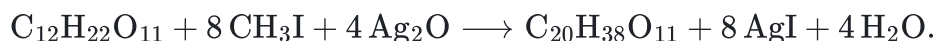
Esto convierte **B** racémico en ácido mandélico racémico, O=C(O)C(O)c1ccccc1. La configuración absoluta de **B** y **E** de origen natural se establece en **5.3**.

Los dos productos del análisis por metilación son derivados de la D-glucopiranososa. Por tanto, **C** contiene dos unidades de D-glucosa, y **D** es D-glucosa.

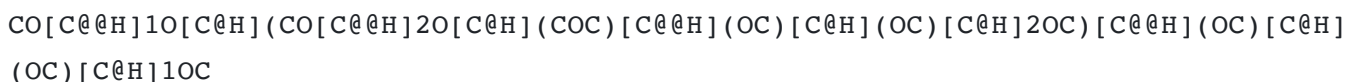
Durante la metilación, cada hidroxilo libre se convierte en un éter metílico. El cambio de fórmula es



lo que corresponde a ocho sustituciones de OH por OCH₃, cada una de las cuales añade CH₂. La ecuación ajustada de la metilación es



El producto metilado, la **octa-O-metilgentiobiosa**, representado con un extremo de metil β-glucósido, es:



La hidrólisis ácida da:

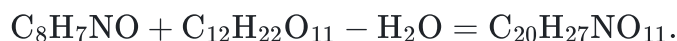
- **2,3,4-Tri-O-metil-D-glucopiranososa**, se muestra el anómero β: $\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}$.
- **2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-glucopiranososa**, se muestra el anómero β: $\text{O}[\text{C}@@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{COC})[\text{C}@@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}$.

El primer producto no está metilado en la posición 6 porque ese oxígeno participaba originalmente en el enlace entre los azúcares. La segunda glucosa tenía hidroxilos libres en las posiciones 2, 3, 4 y 6. Por tanto, el enlace es 1 → 6; la configuración β indicada permite identificar **C** como **gentiobiosa**.

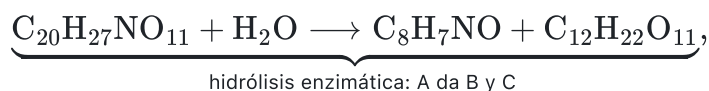
La hidrólisis también elimina el grupo metilo introducido en el hidroxilo anomérico originalmente libre, liberando metanol:



El comportamiento reductor de **C** muestra que un centro anomérico permanece como hemiacetal. En **A**, este centro se convierte en un acetal al unirse al oxígeno del hidroxilo del mandelonitrilo. Por consiguiente, **A** no es reductor. Su fórmula concuerda con la condensación de **B** y **C**:



Las ecuaciones ajustadas de las hidrólisis son las siguientes:



y, al incluir la hidrólisis del nitrilo,

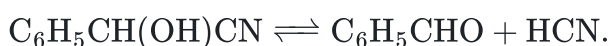


Descripciones de Haworth. Dibuje cada anillo de glucopiranososa con el oxígeno del anillo en la parte superior derecha y C1 a la derecha. Para cada unidad de D-glucosa, el sustituyente hidroximetilo de C5 apunta **hacia arriba**, mientras que los sustituyentes de C2, C3 y C4 apuntan **hacia abajo**, **hacia arriba** y **hacia abajo**, respectivamente.

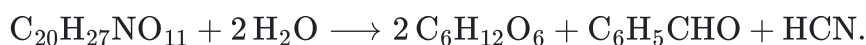
- En **C**, el enlace C1–O de la glucosa no reductora apunta **hacia arriba** y se une a O6 de la glucosa reductora. El C1–OH de la glucosa reductora puede apuntar hacia abajo, α , o hacia arriba, β .
- En la estructura convencional de **A**, el enlace C1–O de la unidad reductora también apunta **hacia arriba**, y este oxígeno se une al carbono del (*R*)-mandelonitrilo.
- En **D**, C1–OH puede apuntar hacia abajo o hacia arriba. La alternativa α -D-glucopiranososa es $\text{O}[\text{C}@\text{H}]\text{1O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]\text{1O}$.
- Para **B**, utilice una proyección de Fischer con CN arriba, fenilo abajo, H a la izquierda y OH a la derecha. Esta es la configuración *R*.

5.2 — Compuesto tóxico y productos de detoxificación

El mandelonitrilo puede disociarse en benzaldehído y cianuro de hidrógeno:



Por tanto, **F** = HCN. Al combinar la hidrólisis del glucósido con esta disociación se obtiene



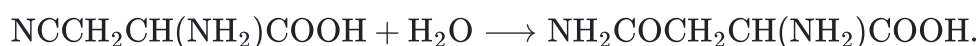
La reacción en la planta sustituye el grupo sulfhidrilo de la L-cisteína por un grupo ciano:



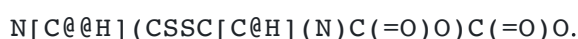
Aquí, NCCH₂ representa N≡C–CH₂. Así, **G** = H₂S, y **H** es β -ciano-L-alanina.

La L-cisteína es $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CS})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. Su carbono α conserva su disposición espacial durante la sustitución en la cadena lateral. Por consiguiente, **H** es el aminoácido **L**, o *S*. Su proyección de Fischer tiene COOH arriba, CH₂CN abajo, NH₂ a la izquierda y H a la derecha.

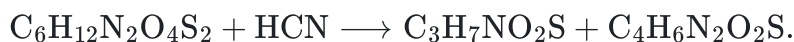
La hidratación del nitrilo da L-asparagina, $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CC}(\text{N})=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



Para la reacción de detoxificación en el ser humano, la L-cistina es



El balance global es



El cianuro ataca un átomo de azufre del disulfuro y produce cisteína y **S-ciano-L-cisteína**, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CSC}\# \text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. A continuación, el grupo amino puede atacar intramolecularmente al carbono del grupo ciano y formar un anillo de cinco miembros.

Para **I**,

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

Estos tres grados de insaturación corresponden a un carbonilo carboxílico, un anillo y un enlace $\text{C}=\text{N}$. La ausencia de absorción de nitrilo y la banda a 1640 cm^{-1} , dentro del intervalo de iminas indicado, $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, respaldan esta amidina cíclica.

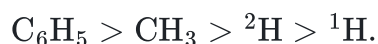
La secuencia del anillo es azufre-carbono amidínico-nitrógeno-carbono portador del carboxilo-metileno. **I** puede escribirse de cualquiera de las dos formas siguientes:

- **Ácido 2-amino-4,5-dihidro-1,3-tiazol-4-carboxílico**: $\text{NC1}=\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- Su tautómero, el **ácido 2-iminotiazolidina-4-carboxílico**: $\text{N}=\text{C1N}[\text{C}@\text{H}](\text{CS1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

El estereocentro conservado de la cisteína es *R*, aunque la pregunta solo exige explícitamente la estereoquímica de **H**.

5.3 — Configuraciones absolutas e intermedios

En primer lugar, asigne la configuración del producto deuterado representado. Sus prioridades CIP son



El fenilo tiene mayor prioridad que el metilo porque el carbono unido al centro se compara con átomos de carbono vecinos, mientras que el metilo tiene átomos de hidrógeno vecinos. El deuterio tiene mayor prioridad que el protio por su masa isotópica.

En la proyección de Fischer proporcionada, el metilo está arriba, el fenilo abajo, D a la izquierda y H a la derecha. Como H, de menor prioridad, apunta hacia el observador, al invertir el sentido aparente se obtiene *R*.

El deuterio desplaza al grupo sulfonato de **O** con inversión. Por tanto, **O** es *S*. La sulfonilación de **N** modifica el oxígeno sin romper el enlace entre el carbono estereogénico y el oxígeno, por lo que **N** también es *S*.

La ruta de **N** a **M** es una alquilación del oxígeno. También conserva el estereocentro:

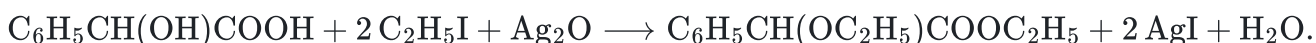


Así, **M** es *S*.

Sigamos ahora la otra ruta.

1. **E → J: etilación de ambos grupos O–H ácidos**

El alcohol se convierte en un éter etílico y el ácido carboxílico en un éster etílico:



No se desplaza ningún enlace del carbono estereogénico.

2. J → K: reducción del éster

El grupo éster se convierte en CH₂OH, mientras que el éter etílico permanece intacto. Una ecuación neta ajustada de la reducción y del tratamiento posterior es

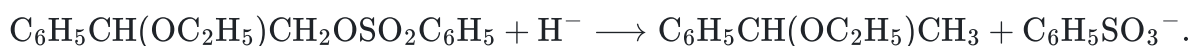


El hidruro y el ácido se añaden en etapas separadas.

3. K → L: sulfonilación del alcohol primario



4. L → M: sustitución del sulfonato primario por hidrógeno



La sustitución ocurre en el carbono primario vecino, de modo que la disposición espacial del estereocentro original permanece inalterada.

Sin embargo, los descriptores de configuración cambian entre **L** y **M**, porque cambian las prioridades:

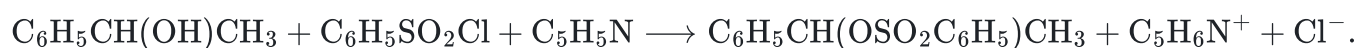
Compuestos	Orden CIP en el carbono estereogénico
E	OH > COOH > C ₆ H ₅ > H
J	OC ₂ H ₅ > COOC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
K	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OH > C ₆ H ₅ > H
L	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
M	OC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > CH ₃ > H

Las prioridades segunda y tercera se intercambian cuando el grupo hidroximetilo sustituido se convierte en metilo. Por consiguiente, **E**, **J**, **K** y **L** son *R*, aunque **M** es *S*. Este cambio de descriptor **no** representa una inversión del estereocentro.

Para dibujar proyecciones de Fischer precisas, coloque **el fenilo abajo y H a la izquierda** en todas las estructuras siguientes. Coloque los grupos indicados arriba y a la derecha; los enlaces horizontales se proyectan hacia el observador.

Compuesto	Grupo superior	Grupo de la derecha	Configuración
E	COOH	OH	<i>R</i>
J	COOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
K	CH ₂ OH	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
L	CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
M	CH ₃	OC ₂ H ₅	<i>S</i>
N	CH ₃	OH	<i>S</i>
O	CH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	<i>S</i>

La ecuación ajustada de la formación de **O** es

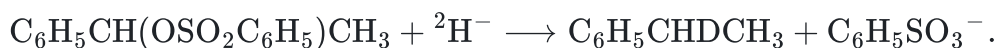


Por último, la hidrólisis del nitrilo de **B** no altera su carbono estereogénico. Su secuencia de prioridades es $\text{OH} > \text{CN} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$, que corresponde al mismo orden que en **E**. Por tanto, **B**, y el centro del mandelonitrilo de **A**, también son *R*.

Los signos de la rotación óptica por sí solos no determinan ninguna de estas asignaciones *R/S*.

5.4 — Mecanismo de $\text{O} \rightarrow 1$ -feniletano-1-d

El mecanismo es una **sustitución S_N2** concertada:



El deuterio ataca al carbono bencílico desde el lado opuesto al enlace carbono–oxígeno. Simultáneamente, el par de electrones de ese enlace se desplaza hacia el oxígeno y se libera bencenosulfonato. El centro tetraédrico experimenta una **inversión de Walden**, que da el producto *R* representado a partir de *S*-**O**.

La sustitución cambia el orden de prioridades de oxígeno–fenilo–metilo a fenilo–metilo–deuterio. Esta es una permutación cíclica par, de modo que la inversión física también cambia el descriptor de *S* a *R*.

Para completar la información, los demás reactivos y productos pequeños que aparecen en las ecuaciones son:

Especie	SMILES
Agua; metanol; etanol	O; CO; CCO
Protón; amonio; hidrógeno	[H+]; [NH4+]; [H][H]
Hidruro; deuterio	[H-]; [2H-]
Yoduro de metilo; yoduro de etilo	CI; CCI
Óxido de plata(I); yoduro de plata	[Ag+] . [Ag+] . [O-2]; [Ag+] . [I-]
Potasio; yoduro de potasio	[K]; [K+] . [I-]
Piridina; piridinio; cloruro	n1ccccc1; [nH+]1ccccc1; [Cl-]
Cloruro de bencenosulfonilo; bencenosulfonato	O=S(=O)(Cl)c1ccccc1; O=S(=O)([O-])c1ccccc1
Hidruro de litio y aluminio	[Li+] . [AlH4-]
Deuterio de litio y aluminio	[Li+] . [2H][Al-]([2H])([2H])[2H]
Éter dietílico; hidronio	CCOCC; [OH3+]

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Secuencia del péptido A

El péptido **A** tiene un peso molecular de 1007. Su hidrólisis ácida completa da los siguientes aminoácidos en cantidades equimolares: Asp, cistina, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro y Tyr (véase la Tabla 1). La oxidación de **A** con HCO_2OH da únicamente **B**, que contiene dos residuos de ácido cisteico (**Cya**, que es un derivado de la cisteína cuyo grupo tiol se ha oxidado a ácido sulfónico).

6.1 ¿Cuántos grupos de ácido sulfónico se forman por oxidación de un enlace disulfuro?

La hidrólisis parcial de **B** da una serie de dipéptidos y tripéptidos (B1-B6). La secuencia de cada producto de hidrólisis se determina de las siguientes maneras.

El aminoácido N-terminal se identifica tratando el péptido con 2,4-dinitrofluorobenceno (DNFB) para obtener el DNP-péptido. Tras la hidrólisis ácida completa del DNP-péptido, se obtiene un DNP-aminoácido que puede identificarse fácilmente por comparación con DNP-aminoácidos de referencia.

6.2 B1, al tratarse con DNFB y someterse después a hidrólisis ácida, da un producto, DNP-Asp. Esto sugiere que B1 tiene ácido aspártico en el extremo N-terminal. Escriba la estructura completa del DNP-Asp en su punto isoelectrico (no se requiere indicar la estereoquímica).

A continuación, el aminoácido C-terminal se identifica calentando el péptido a 100 °C con hidrazina, que rompe todos los enlaces peptídicos y convierte todos los aminoácidos, excepto el C-terminal, en hidrazidas de aminoácidos, dejando intacto el grupo carboxilo C-terminal.

De esta manera se identifican los aminoácidos N- y C-terminales, y las secuencias completas de B1-B6 son las siguientes:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

La hidrólisis de **B** con una enzima de *Bacillus subtilis* da B7-B9 con las siguientes composiciones:

B7	Gly-NH ₂ (glicinamida)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6.3 Escriba la secuencia de B8 si se obtiene DNP-Cya al tratar B8 con DNFB y someterlo después a hidrólisis ácida completa.

6.4 Si los aminoácidos N- y C-terminales de B9 se identifican como Asp y Leu, respectivamente, escriba la secuencia de B9.

6.5 Escriba la estructura completa de **A** utilizando las abreviaturas de la Tabla 1 e indicando la posición del enlace disulfuro.

Sin embargo, el peso molecular de **A** calculado a partir de la secuencia anterior es 2 unidades de masa superior al valor experimental. Al examinar cuidadosamente la mezcla obtenida por hidrólisis ácida completa de **A**, se observa que también se producen 3 equivalentes molares de amoníaco, además de los aminoácidos detectados inicialmente.

6.6 Proponga la estructura revisada de **A** y rodee con un círculo los sitios de la estructura que indiquen todas las posibles fuentes de amoníaco.

6.7 Utilizando la información de la Tabla 2, calcule el punto isoelectrico de **A**.

Tabla 1: Fórmulas y símbolos de aminoácidos comunes en el punto isoelectrico

Nombre	Fórmula	Símbolo de tres letras
Alanina	CH ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ala

Nombre	Fórmula	Símbolo de tres letras
Arginina	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Asparagina	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Ácido aspártico	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
Cisteína	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Cistina	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	–
Ácido glutámico	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Glutamina	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Glicina	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Histidina	(figura de abajo)	His
Isoleucina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lisina	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys

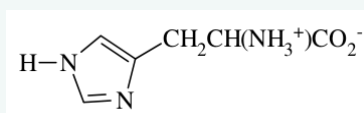


Tabla 1 (continuación)

Nombre	Fórmula	Símbolo de tres letras
Metionina	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Fenilalanina	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Prolina	(primera figura de abajo)	Pro
Serina	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Treonina	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Triptófano	(segunda figura de abajo)	Trp
Tirosina	(tercera figura de abajo)	Tyr
Valina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

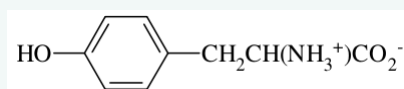
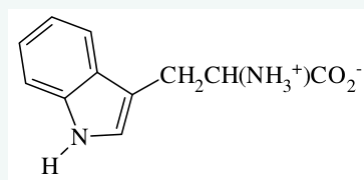
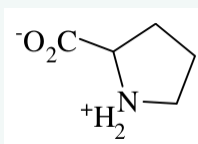


Tabla 2: pK_a de algunos grupos importantes de los aminoácidos

Grupos	Equilibrio	pK _a
Carboxilo terminal	(primera figura de abajo)	3.1
Carboxilo de la cadena lateral de Asp o Glu	(segunda figura de abajo)	4.4
Cadena lateral de His	(tercera figura de abajo)	6.5
Amino terminal	(cuarta figura de abajo)	8.0
Cadena lateral de Cys	(quinta figura de abajo)	8.5

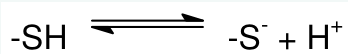
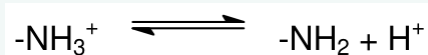
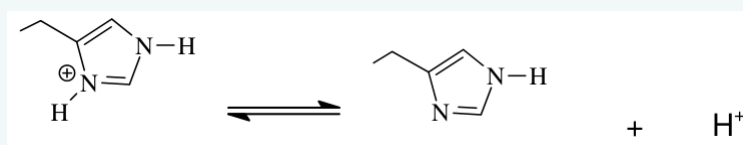
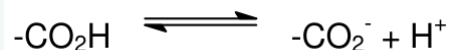
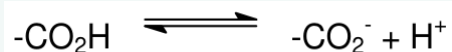
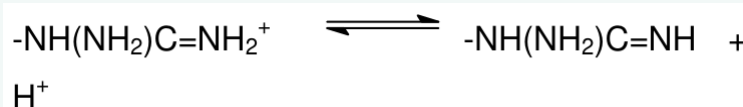
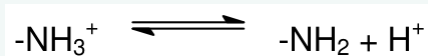
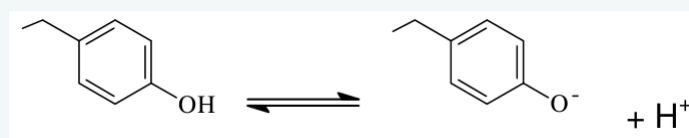


Tabla 2 (continuación)

Grupos	Equilibrio	pK _a
Cadena lateral de Tyr	(primera figura de abajo)	10.0
Amino de la cadena lateral de Lys	(segunda figura de abajo)	10.0
Cadena lateral de Arg	(tercera figura de abajo)	12.0



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los SMILES de los péptidos que se muestran a continuación utilizan la estequímica convencional de los residuos L naturales y representaciones neutras de los grupos funcionales.

- **6.1: Dos** grupos de ácido sulfónico, $-\text{SO}_3\text{H}$, por enlace disulfuro.

- **6.2: Ácido N-(2,4-dinitrofenil)aspártico**, representado en su forma neutra, no zwitteriónica:



con los grupos nitro en las posiciones 2 y 4 respecto al punto de unión del nitrógeno.

SMILES: O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O

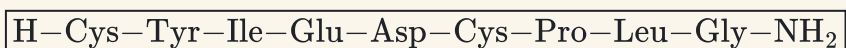
- **6.3: Péptido B8:** Cya-Tyr-Ile-Glu, escrito desde el extremo N-terminal hasta el C-terminal.

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

- **6.4: Péptido B9:** Asp-Cya-Pro-Leu.

SMILES: N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

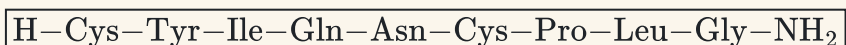
- **6.5: Péptido A provisional:**



con un enlace disulfuro entre **Cys¹** y **Cys⁶**, un grupo amino N-terminal libre y una carboxamida C-terminal.

SMILES: N[C@@H](C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

- **6.6: Péptido A revisado:**



conservando el **enlace disulfuro Cys¹-Cys⁶**. Rodee con un círculo los tres grupos $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$: la **amida de la cadena lateral de Gln⁴**, la **amida de la cadena lateral de Asn⁵** y la **amida terminal de Gly⁹**.

SMILES: N[C@@H](C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N[C@@H](C(=O)N)C(=O)N[C@@H](C(=O)O)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

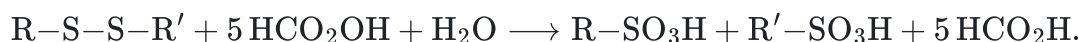
- **6.7:** $\text{pI} = 9.0$.

Solución

6.1

La oxidación convierte cada átomo de azufre de un enlace disulfuro en un grupo de ácido sulfónico. Por tanto, un enlace disulfuro produce **dos** de estos grupos.

Una ecuación ajustada que utiliza el oxidante especificado es



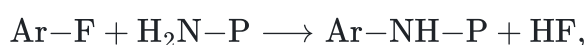
Aquí, el ácido perfoómico es $O=COO$, el ácido fórmico es $O=CO$ y el agua es O .

Por consiguiente, cada átomo de azufre del péptido procedente de la cisteína pasa a formar parte de un residuo de ácido cisteico. El ácido L-cisteico libre, **Cya**, tiene el SMILES N[C@@H](CS(=O)O)C(=O)O.

Una molécula de cistina contiene dos unidades de aminoácido. La L-cistina tiene el SMILES N[C@@H](CSSC[C@@H](N)C(=O)O)C(=O)O. Así, los productos de hidrólisis equimolares indicados corresponden a **nueve residuos**: dos residuos de cisteína y uno de cada uno de los otros siete aminoácidos.

6.2

El DNFB marca el grupo amino N-terminal libre mediante sustitución nucleófila aromática. Para un grupo N-terminal representado por H_2N-P , la reacción formal de sustitución ajustada es



donde Ar es el grupo 2,4-dinitrofenilo. El DNFB es **1-fluoro-2,4-dinitrobenzono**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]; el fluoruro de hidrógeno es F . En el medio de marcaje, la base neutraliza el ácido producido.

La posterior hidrólisis de los enlaces peptídicos deja intacto el enlace arilo-nitrógeno. Por tanto, la obtención de DNP-Asp identifica **Asp como el residuo N-terminal de B1**.

El producto es el **ácido N-(2,4-dinitrofenil)aspártico**, cuyo SMILES se indica en las respuestas. Para dibujarlo por completo:

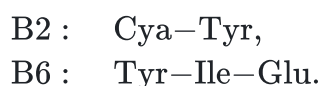
- Dibuje un anillo bencénico unido al nitrógeno del aminoácido en la posición 1.
- Una un grupo nitro a cada una de las posiciones 2 y 4.
- Conecte el nitrógeno, que lleva un hidrógeno, al carbono α del ácido aspártico.
- Una $-COOH$, $-CH_2COOH$ y un hidrógeno a ese carbono α .

Los dos grupos nitro reducen considerablemente la basicidad del nitrógeno sustituido por el grupo arilo. Por ello, la forma representada, de carga neta nula, tiene un grupo $-NH-$ sin carga y dos grupos carboxilo protonados. No se asigna estereoquímica a esta estructura, tal como se solicita.

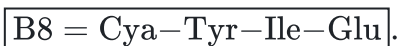
6.3

La composición de B8 es Cya, Tyr, Ile y Glu. Su derivado DNP identifica **Cya como su residuo N-terminal**.

Los fragmentos que se solapan son



El residuo Tyr que tienen en común permite unirlos de forma unívoca:

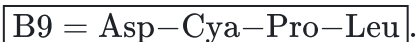


B4, Ile-Glu, confirma de manera independiente los dos últimos residuos.

6.4

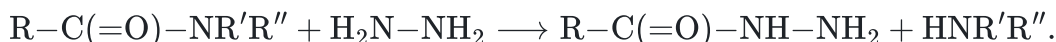
B9 contiene Asp, Cya, Pro y Leu, con Asp en su extremo N-terminal y Leu en su extremo C-terminal.

B1 aporta Asp–Cya, mientras que B5 aporta Cya–Pro–Leu. Al unirlos por el residuo Cya que tienen en común se obtiene



Esta secuencia es compatible con ambas identificaciones de los extremos.

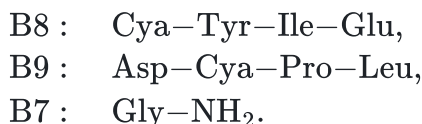
La hidrazinólisis utilizada para la identificación del extremo C-terminal es una sustitución acídica. Su forma general ajustada es



La hidrazina tiene el SMILES `NN`. En el procedimiento de identificación descrito en el problema, el aminoácido C-terminal conserva su grupo carboxilo y se distingue de las hidrazidas de aminoácidos.

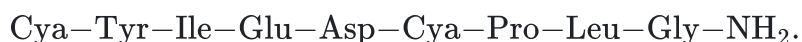
6.5

Los tres fragmentos enzimáticos contienen los nueve residuos:

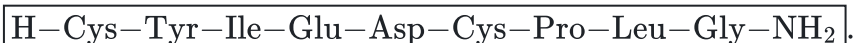


B7 es **glicinamida**, $\text{NCC}(\text{N})=\text{O}$, por lo que establece que el extremo C-terminal está amidado.

El fragmento B3, Leu–Gly, une el final de B9 con B7. En consecuencia, B9–B7 forma el segmento C-terminal de cinco residuos. B8 aporta los cuatro residuos N-terminales restantes, lo que da la secuencia oxidada provisional



Al revertir la consecuencia estructural de la oxidación, los residuos Cya de las posiciones 1 y 6 se sustituyen por residuos de cisteína unidos mediante un enlace disulfuro. Por tanto,



Para indicar con precisión el enlace disulfuro, conecte los átomos de azufre de las dos cadenas laterales de cisteína, dando lugar a una unión entre cadenas laterales



entre los residuos **1 y 6**. El grupo amino N-terminal permanece libre. El SMILES de la respuesta 6.5 codifica explícitamente este enlace intramolecular.

6.6

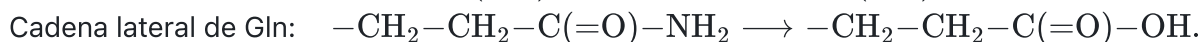
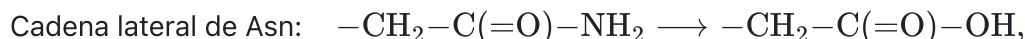
La hidrólisis ácida convierte una carboxamida primaria en un ácido carboxílico y amoníaco. La ecuación formal ajustada es



El fragmento de amida primaria es $\text{*C}(\text{N})=\text{O}$, el fragmento de ácido carboxílico es $\text{*C}(=\text{O})\text{O}$ y el amoníaco es N ; el asterisco representa el resto de la estructura. En el hidrolizado ácido, el amoníaco liberado se protona para formar **amonio**, $[\text{NH}_4^+]$.

La glicinamida terminal ya identificada explica **un equivalente** de amoníaco. Los dos equivalentes restantes requieren **dos amidas primarias adicionales**.

Asp y Glu en un hidrolizado ácido pueden proceder de la hidrólisis de las amidas de las cadenas laterales correspondientes:



Estas transformaciones siguen la ecuación de hidrólisis ajustada anterior. Por tanto, los residuos originales eran **Gln⁴ y Asn⁵**.

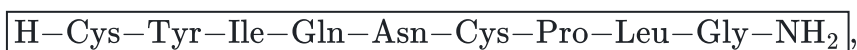
La diferencia de masa respalda exactamente estas dos sustituciones. Al sustituir $-\text{COOH}$ por $-\text{CONH}_2$, se sustituye OH por NH_2 , lo que reduce la masa molar en aproximadamente

$$(14 + 2) - (16 + 1) = -1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dos sustituciones reducen la masa molar en aproximadamente 2 g mol^{-1} , en concordancia con la diferencia indicada:

$$M_r(\text{A revisado}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

Por consiguiente, la estructura revisada es



con el mismo enlace disulfuro $\text{Cys}^1-\text{Cys}^6$.

Los tres sitios que deben rodearse con un círculo son:

1. **Gln⁴**: el grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ de la cadena lateral.
2. **Asn⁵**: el grupo $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ de la cadena lateral.
3. **Gly⁹**: el grupo terminal $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.

Cada uno produce un equivalente de amoníaco. Los nitrógenos peptídicos de la cadena principal permanecen unidos a sus respectivos aminoácidos producto durante la hidrólisis.

6.7

En la estructura revisada, los grupos ionizables pertinentes de la Tabla 2 son:

Grupo en A	$\text{p}K_a$	Cambio de carga al desprotonarse
Grupo amino N-terminal libre	8.0	$+1 \rightarrow 0$
Grupo fenólico de Tyr	10.0	$0 \rightarrow -1$

El extremo C-terminal está amidado, y las cadenas laterales de Gln y Asn son amidas. Los dos átomos de azufre de las cisteínas forman un enlace disulfuro, por lo que no hay grupos tiol libres.

La forma eléctricamente neutra se encuentra entre la pérdida del protón del grupo amonio N-terminal y la pérdida del protón fenólico de Tyr. Por tanto,

$$\boxed{\text{pI} = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0}.$$

De forma más explícita, la carga media según el modelo de ionización proporcionado es

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0-\text{pH}}}.$$

A $\text{pH} = 9.0$, las contribuciones positiva y negativa tienen ambas una magnitud de $1/11$, por lo que $\bar{z} = 0$.

La solución se comprobó con la solución oficial.