

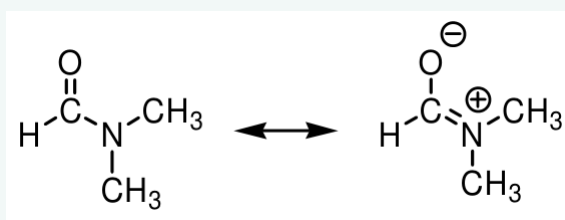
IChO 2005

Problemas teóricos y soluciones · Taipéi, Taiwán · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2005/

Problema 1: Química de las amidas y los fenoles

La condensación de un ácido carboxílico con una amina da lugar a una amida. Por ejemplo, la condensación del ácido fórmico con dimetilamina forma N,N-dimetilformamida (DMF), que puede describirse mediante las siguientes estructuras de resonancia.



1.1 Prediga el orden de los puntos de fusión de la N,N-dimetilformamida (compuesto **A**), la N-metilacetamida ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, compuesto **B**) y la propionamida (compuesto **C**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$). Exprese su respuesta de mayor a menor punto de fusión de la siguiente manera:

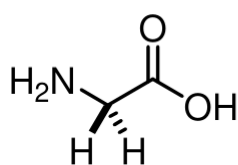
____ > ____ > ____ (Inserte los códigos de los compuestos **A**, **B**, **C**)

1.2 Los grupos carbonilo suelen identificarse por sus absorciones intensas características en los espectros infrarrojos. La posición de la absorción depende de la fuerza del enlace $\text{C}=\text{O}$, que a su vez se refleja en su longitud de enlace. En las amidas, la fuerza del enlace del grupo carbonilo puede representarse mediante la estructura de resonancia indicada anteriormente. Por ejemplo, la ciclohexanona presenta una absorción a 1715 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). En comparación con la ciclohexanona, prediga la banda de absorción del grupo carbonilo en la propionamida. Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

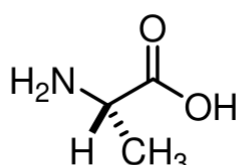
- (a) 1660 cm^{-1} debido a la menor longitud del enlace carbonilo.
- (b) 1660 cm^{-1} debido a la mayor longitud del enlace carbonilo.
- (c) 1740 cm^{-1} debido a la menor longitud del enlace carbonilo.
- (d) 1740 cm^{-1} debido a la mayor longitud del enlace carbonilo.

1.3 La glicina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) es un α -aminoácido. Tres moléculas de glicina pueden formar un tripéptido Gly-Gly-Gly mediante enlaces amida, con la eliminación de dos moléculas de agua. Dibuje la fórmula estructural de este tripéptido.

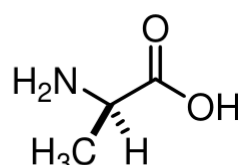
1.4 Cuando un α -aminoácido contiene un sustituyente, existe la posibilidad de que haya isómeros ópticos. Por ejemplo, la L-alanina y la D-alanina son dos enantiómeros. ¿Cuál es el número total de tripéptidos lineales posibles que pueden formarse a partir de los tres aminoácidos siguientes: glicina, L-alanina y D-alanina, como sustancias de partida en la reacción de condensación?



Glycine (Gly)



L-Alanine (L-Ala)



D-Alanine (D-Ala)

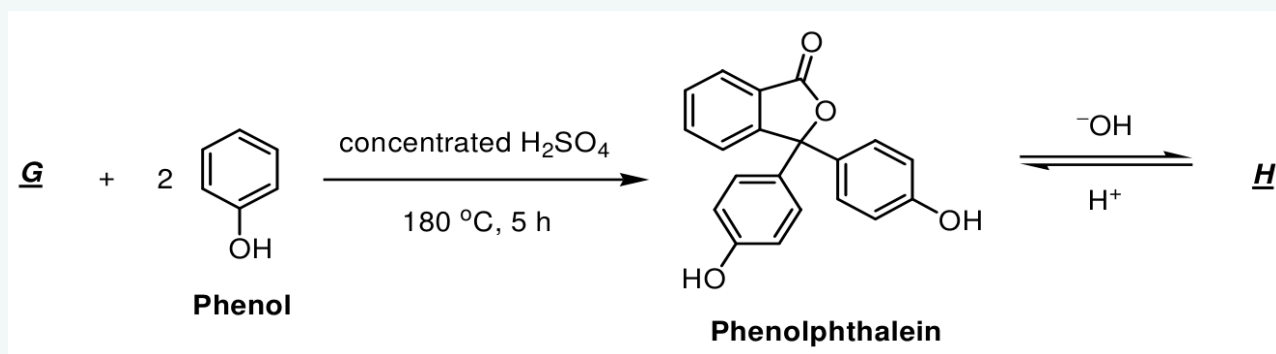
1.5 Entre los tripéptidos sintetizados en 1-4, ¿cuántos son ópticamente activos?

En la actualidad, el gel de poliacrilamida asociado a la electroforesis (PAGE) se utiliza ampliamente en el análisis de proteínas y ácidos nucleicos. Sin embargo, una de las primeras aplicaciones del gel de poliamida es la separación de compuestos fenólicos mediante cromatografía en capa fina. Los compuestos fenólicos con distintos sustituyentes presentan diferentes acidez. Una mayor acidez da lugar a una unión más fuerte al gel de PAGE.

1.6 Prediga la afinidad de unión del fenol (compuesto **D**), el 4-metilfenol (compuesto **E**) y el 4-nitrofenol (compuesto **F**) a un gel de poliamida. Expresé su respuesta de mayor a menor afinidad de unión de la siguiente manera:

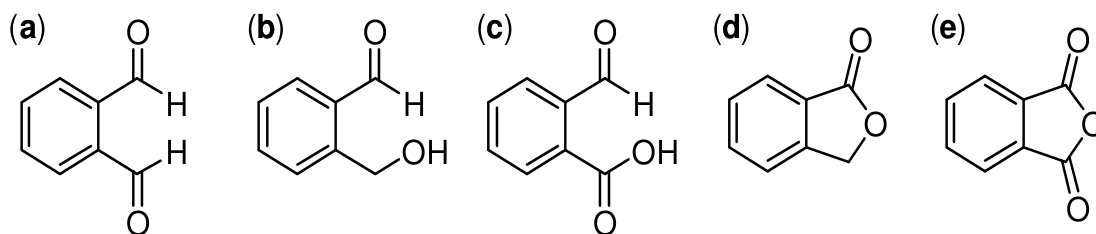
____ > ____ > ____ (Inserte los códigos de los compuestos **D**, **E** y **F**)

El máximo de absorción de una molécula en su espectro ultravioleta y visible (espectro UV-vis) está relacionado con el número de dobles enlaces conjugados en una cadena. Un compuesto que contiene más de 5 dobles enlaces conjugados tiende a absorber luz visible y, por tanto, presenta el color complementario. Por ejemplo, la fenolftaleína es un indicador ácido-base de uso habitual, que es incoloro en disoluciones ácidas y neutras, pero de color rosa rojizo en disoluciones básicas (*pH* 8.3–10.0).



1.7 Dibuje la fórmula estructural de **H**, derivado de la fenolftaleína responsable del color rosa rojizo en disolución acuosa de NaOH.

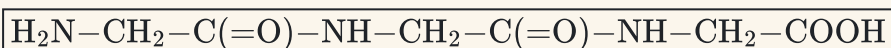
1.8 Una forma sencilla de preparar fenolftaleína es mediante la condensación del compuesto **G** con 2 equivalentes de fenol. ¿Cuál es el reactivo más eficaz como **G** para llevar a cabo esta transformación? Seleccione su respuesta entre los siguientes compuestos.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1 $C > B > A$: propionamida CCC(=O)N > N-metilacetamida CC(=O)NC > N,N-dimetilformamida CN(C)C=O.
- 1.2 (b): 1660 cm^{-1} , porque el enlace carbonilo es más largo.
- 1.3 Glicilglicilglicina (triglicina), NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O:



- 1.4 27 tripéptidos lineales.
- 1.5 26 tripéptidos ópticamente activos, que constituyen 13 pares de enantiómeros.
- 1.6 $F > D > E$: 4-nitrofenol Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 > fenol Oc1ccccc1 > 4-metilfenol (p-cresol) Cc1ccc(O)cc1.
- 1.7 H es el dianión quinonoide de la fenolftaleína con el anillo abierto, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$. Una de sus estructuras contribuyentes de resonancia es O=C([O-])c1ccccc1C(=C1C=CC(=O)C=C1)c1ccc([O-])cc1.
- 1.8 (e): G es el anhídrido ftálico, O=C1OC(=O)c2ccccc21.

Solución

1.1

Estas tres amidas son isómeros constitucionales con la misma fórmula molecular, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Sus diferentes capacidades para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares constituyen la base principal de la predicción.

Compuesto	Tipo de amida	Número de enlaces N–H por molécula
A, N,N-dimetilformamida	Terciaria	0
B, N-metilacetamida	Secundaria	1
C, propionamida	Primaria	2

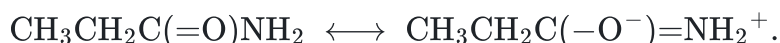
Las tres tienen un oxígeno carbonílico que puede aceptar enlaces de hidrógeno. La propionamida tiene dos hidrógenos donadores de enlaces de hidrógeno y puede formar una extensa red intermolecular. La N-metilacetamida tiene uno, mientras que la N,N-dimetilformamida no tiene ninguno.

Por tanto, la fuerza esperada de la red cristalina unida por enlaces de hidrógeno aumenta de A a B y a C, lo que da

$$\boxed{C > B > A}.$$

1.2

El par de electrones no enlazantes del nitrógeno de la propionamida se deslocaliza hacia el grupo carbonilo:



La estructura contribuyente de resonancia de la propionamida con separación de cargas tiene el SMILES CCC([O-])=[NH2+].

Esta contribución confiere al enlace carbonilo cierto carácter de enlace sencillo. En consecuencia, en comparación con el enlace carbonilo de la ciclohexanona, O=C1CCCCC1, el enlace carbonilo de la amida es más largo y tiene una constante de fuerza de estiramiento menor.

En la aproximación del oscilador armónico,

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

donde k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida efectiva. La menor constante de fuerza reduce el número de onda de absorción respecto a 1715 cm^{-1} .

Por tanto, la opción correcta es

(b): 1660 cm^{-1} , debido a la mayor longitud del enlace carbonilo.

1.3

La glicina es NCC(=O)O. La unión de tres moléculas de glicina requiere dos enlaces peptídicos, cada uno de los cuales se forma con la eliminación de una molécula de agua, o:



El producto es la **glicilglicilglicina**, también llamada **triglicina**, NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O.

El dibujo solicitado es una cadena lineal con un grupo amino libre en un extremo, un grupo carboxilo libre en el otro y dos enlaces peptídicos $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ entre ambos. Cada residuo de aminoácido tiene un grupo CH_2 en su carbono α .

1.4

Los residuos disponibles son:

Aminoácido	Configuración	SMILES
Glicina	Aquiral	<chem>NCC(=O)O</chem>
L-alanina	<i>S</i>	<chem>N[C@H](C)C(=O)O</chem>
D-alanina	<i>R</i>	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>

Cada una de las tres posiciones puede contener, de forma independiente, cualquiera de estos tres residuos. Se permite la repetición, como ilustra Gly-Gly-Gly en 1.3.

Las secuencias peptídicas se leen desde el extremo amino hasta el extremo carboxilo. Como estos extremos son diferentes, invertir una secuencia generalmente da lugar a un péptido distinto.

Por tanto,

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

Gly-Gly-Gly no contiene ningún centro estereogénico y es aquiral. Todos los demás péptidos contienen al menos un residuo de alanina.

La obtención de la imagen especular intercambia la L-alanina y la D-alanina en cada posición ocupada, mientras que la glicina permanece inalterada. La diferencia entre los extremos amino y carboxilo impide que una operación de simetría invierta la cadena y haga equivalentes distintas posiciones de los residuos. Por tanto, las secuencias mixtas L/D no producen péptidos meso.

Solo Gly-Gly-Gly es idéntico a su imagen especular. Por consiguiente,

$$N_{\text{ópticamente activos}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

Estos constituyen

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

pares de enantiómeros. Este recuento corresponde a especies peptídicas individuales; una mezcla equimolar de un par de enantiómeros tendría una rotación óptica neta nula.

1.6

El problema establece que una mayor acidez del fenol da lugar a una unión más fuerte al gel. El orden de acidez se deduce de la estabilización de las bases conjugadas:

Compuesto de origen	Base conjugada	SMILES de la base conjugada
D, fenol	Fenóxido	<chem>[O-]c1ccccc1</chem>
E, 4-metilfenol	4-Metilfenóxido	<chem>Cc1ccc([O-])cc1</chem>
F, 4-nitrofenol	4-Nitrofenóxido	<chem>[O-]c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>

El grupo nitro en posición para atrae densidad electrónica tanto por inducción como por resonancia, estabilizando la base conjugada y aumentando la acidez. El grupo metilo cede densidad electrónica, haciendo que el fenol correspondiente sea menos ácido que el fenol no sustituido.

Por tanto,

$$\text{acidez: } F > D > E.$$

De acuerdo con la relación indicada entre la acidez y la unión al gel,

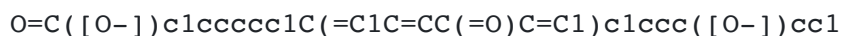
$$\boxed{\text{afinidad de unión: } F > D > E}.$$

El hidrógeno fenólico puede formar un enlace de hidrógeno con un oxígeno carbonílico de una amida del gel; los fenoles más ácidos son donadores más fuertes en esta interacción.

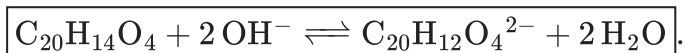
1.7

La **fenolftaleína** neutra, O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21, contiene un anillo de lactona cerrado y un carbono central tetraédrico. Ese carbono interrumpe la conjugación entre los anillos derivados del fenol.

En el intervalo básico indicado para el indicador, la pérdida de dos protones y la apertura del anillo de lactona dan lugar al **dianión quinonoide de la fenolftaleína H**:



La ecuación iónica neta ajustada es



Aquí, el hidróxido, $[\text{OH}^-]$, procede del hidróxido de sodio acuoso, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Para dibujar con precisión la estructura contribuyente de resonancia mostrada:

- Abra la lactona rompiendo el enlace entre el oxígeno de su anillo y el carbono central. El grupo carboxilato resultante está en posición orto respecto al sustituyente del carbono central en el anillo de benceno fusionado original.
- Una el carbono central mediante enlaces sencillos a ese anillo de benceno y a un anillo de fenóxido en posición para.
- Una el carbono central mediante un doble enlace al segundo anillo derivado del fenol. Dibuje este anillo en forma quinonoide, con un grupo carbonilo en posición para respecto al doble enlace exocíclico y dos enlaces $\text{C}=\text{C}$ internos.
- Coloque una carga negativa en el oxígeno del fenóxido y otra en un oxígeno del carboxilato, de modo que la carga total sea 2^- .

La cesión de electrones por parte de un oxígeno fenólico desprotonado, acompañada del desplazamiento de los enlaces π del anillo y de la ruptura del enlace de la lactona, produce esta disposición conjugada. Una estructura contribuyente de resonancia equivalente intercambia las funciones de carbonilo y fenóxido de los dos anillos derivados del fenol.

El SMILES representa una estructura contribuyente; la estructura electrónica real presenta enlaces y carga deslocalizados. El carbono central tiene ahora geometría trigonal plana, lo que permite una conjugación extendida que desplaza la absorción hacia la región visible y produce el color rosa rojizo.

1.8

El reactivo correcto es el **anhídrido ftálico**, O=C1OC(=O)c2ccccc21, correspondiente a **(e)**.

Su grupo anhídrido cíclico aporta los dos átomos de carbono adyacentes derivados de grupos carbonilo que se requieren para la estructura de la lactona. La activación ácida permite la condensación con el fenol, cuyo grupo hidroxilo dirige la sustitución a la posición para. La incorporación de dos moléculas de fenol y la formación de la lactona dan lugar a la fenolftaleína.

La reacción global ajustada es



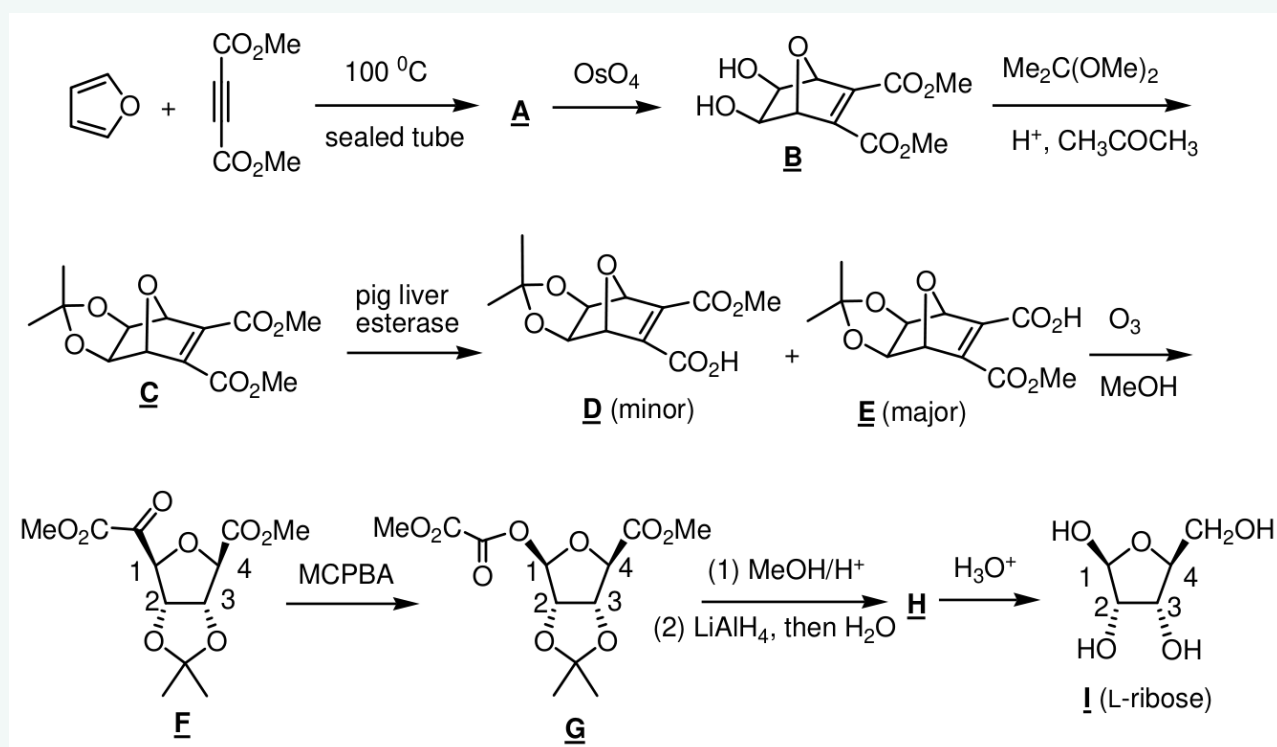
Los reactivos y el producto son el anhídrido ftálico, el fenol Oc1ccccc1 y la fenolftaleína O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21, respectivamente.

Las condiciones indicadas son ácido sulfúrico concentrado, OS (=O) (=O)O, a 180 °C durante 5 h. El ácido promueve la condensación y no se consume en la ecuación neta. Partir del anhídrido da lugar a **una molécula de agua** como subproducto neto.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Síntesis orgánica y estereoquímica

Los carbohidratos naturales se producen generalmente mediante la fotosíntesis en las plantas. Sin embargo, los carbohidratos no naturales pueden prepararse mediante síntesis orgánica. El siguiente esquema muestra una ruta sintética para obtener la L-ribosa no natural (compuesto **I**).



2.1 El compuesto **A** tiene la fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Dibuje la fórmula estructural de **A**.

2.2 A partir de las transformaciones químicas descritas para la secuencia de reacciones de **A** a **C**, indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas (utilice T para verdadero y F para falso).

- ___ (a) OsO_4 es un agente oxidante en la reacción de **A** a **B**.
- ___ (b) Se genera MeOH como subproducto en la reacción de **B** a **C**.
- ___ (c) Los protones actúan como catalizador en la transformación de **B** a **C**.
- ___ (d) **C** seguirá formándose, aunque con menor rendimiento, en ausencia de $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$.

La esterasa de hígado de cerdo es una enzima que puede hidrolizar ésteres a ácidos carboxílicos. La hidrólisis de **C** mediante la esterasa de hígado de cerdo produjo una mezcla enantiomérica de **D** y **E**, en la que **E** era el componente mayoritario. La rotación óptica de la mezcla era $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$. Una purificación posterior por recristalización proporcionó **E** puro, con una rotación óptica de $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$.

2.3 ¿Cuál es la relación molar **D/E** en la mezcla de productos antes de la recrystalización? Muestre sus cálculos.

2.4 La reacción de **F** con ácido meta-cloroperbenzoico (MCPBA) proporcionó **G** como producto. Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas (utilice T para verdadero y F para falso).

___ (a) La reacción consistió en oxidar el compuesto **F**.

___ (b) El átomo de oxígeno insertado procedía del MCPBA.

___ (c) La notación *R/S* de C-1 permaneció inalterada antes y después de la reacción.

La fórmula molecular de **H** es $C_9H_{16}O_5$. Los datos de RMN de protón de **H** se indican a continuación:

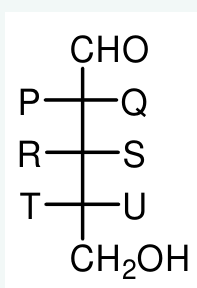
RMN de ^1H ($CDCl_3$) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

2.5 Dibuje la fórmula configuracional de **H**.

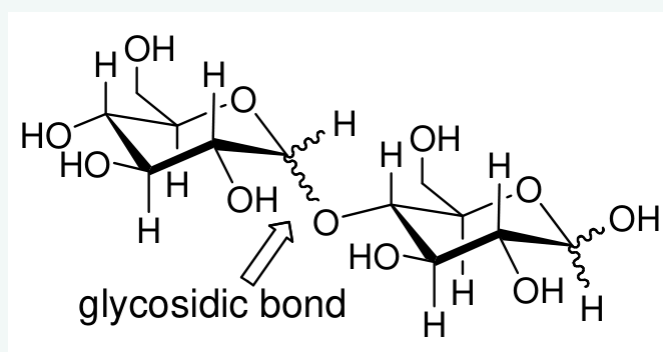
2.6 Asigne las notaciones R/S al compuesto **I** en C-1, C-2, C-3 y C-4. Dé sus respuestas de la siguiente forma:

C-1: _; **C-2:** _; C-3: _; **C-4:** _.

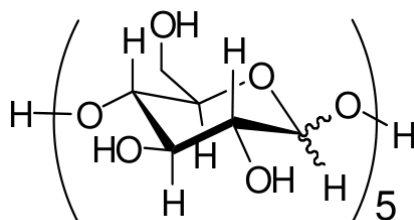
2.7 ¿Cuáles son las identidades de P, Q, R, S, T y U en la proyección de Fischer del compuesto **I** (L-ribosa)?



Los disacáridos son compuestos con dos subunidades de monosacárido unidas mediante un enlace glucosídico. Los polisacáridos contienen desde tan solo diez hasta miles de subunidades de monosacárido. A continuación se muestra un ejemplo de disacárido:



2.8 ¿Cuántos diastereoisómeros se obtendrían para el pentasacárido **J**, si se deriva de cinco unidades de D-glucosa?



pentasacárido **J** derivado de D-glucosa

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1 A es 7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno-2,3-dicarboxilato de dimetilo:**
COC(=O)C1=C(C(=O)OC)[C@H]2C=C[C@@H]1O2
- **2.2** (a) **T**; (b) **T**; (c) **T**; (d) **T**.
- **2.3** $D/E = 0.138$, o $D : E = 1 : 7.24$. La mezcla contiene aproximadamente **12.1 mol% de D** y **87.9 mol% de E**.
- **2.4** (a) **T**; (b) **T**; (c) **F**. C-1 cambia de *S* en **F** a *R* en **G**, pese a la retención de su configuración espacial.
- **2.5 H es 2,3-O-isopropiliden-β-L-ribofuranósido de metilo:**
CO[C@H]1O[C@@H](CO)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12
 En la orientación utilizada para **G**, dibuje el grupo metoxi de C-1 y el grupo hidroximetilo de C-4 con cuñas sólidas; mantenga los enlaces discontinuos de C-2 y C-3 a los oxígenos del acetónido.
- **2.6** $C-1: S; \quad C-2: S; \quad C-3: R; \quad C-4: S$.
 El compuesto **I** representado es **β-L-ribofuranosa**:
O[C@H]1O[C@@H](CO)[C@H](O)[C@@H]1O
- **2.7** $P = R = T = OH; \quad Q = S = U = H$. Los tres grupos hidroxilo están a la izquierda en la proyección de Fischer.
- **2.8** $2^5 = 32$ configuraciones diastereoisoméricas.

Solución

2.1 — Identificación de A

El furano, c1ccoc1, reacciona con el acetilenodicarboxilato de dimetilo, COC(=O)C#CC(=O)OC, mediante una **cicloadición de Diels–Alder**. El furano aporta el dieno de cuatro electrones y el alquino aporta el dienófilo de dos electrones.

La reacción ajustada en cuanto a átomos es



No se elimina ningún átomo. Un enlace π permanece entre los dos carbonos que pertenecían al alquino, y otro permanece entre los dos carbonos internos del dieno del furano. El oxígeno original del furano se convierte en el puente del producto bicíclico.

Para dibujar **A**, tome la estructura de **B**, elimine sus dos grupos hidroxilo y restablezca un doble enlace entre los carbonos que los portaban. Los dos grupos éster metílico permanecen unidos al otro doble enlace. Así se obtiene la estructura bicíclica cuyo nombre y código se indican en la respuesta 2.1.

2.2 — Oxidación y protección del diol

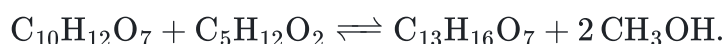
(a) Verdadero. El tetróxido de osmio, $O=[Os](=O)(=O)=O$, lleva a cabo la **dihidroxilación syn** del doble enlace no sustituido de **A**, produciendo el diol vecinal cis **B**. El sustrato orgánico experimenta una oxidación de dos electrones.

Una semirreacción de oxidación ajustada es



(b) Verdadero. Los dos grupos hidroxilo de **B** reaccionan con **2,2-dimetoxipropano**, $CO_2C(CH_3)_2$, para formar el cetal cíclico de isopropilideno, o **acetónido**, de **C**. Ambos grupos metoxi del reactivo pueden salir como **metanol**, CO .

La ecuación neta ajustada es



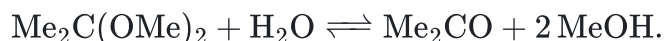
Por tanto, se forman dos moléculas de metanol por cada acetónido formado mediante esta reacción neta.

(c) Verdadero. La protonación facilita la escisión de un grupo metoxi y su posterior sustitución por los oxígenos del diol. La desprotonación regenera el catalizador ácido. Por tanto, los protones actúan catalíticamente, en lugar de consumirse estequiométricamente.

(d) Verdadero. También está presente la **acetona**, $CC(=O)C$, que puede reaccionar por sí misma con el diol bajo catálisis ácida:



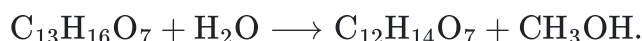
Este equilibrio produce agua, O , que favorece la reacción inversa. El reactivo dimetoxilado ayuda a favorecer la formación del acetónido; también puede consumir agua según



En consecuencia, la acetona y el ácido pueden seguir produciendo **C** sin 2,2-dimetoxipropano, pero con menor eficiencia en las condiciones indicadas.

2.3 — Composición enantiomérica

La esterasa hidroliza un grupo éster metílico:



Como **D** y **E** son enantiómeros, sus rotaciones específicas en condiciones idénticas tienen la misma magnitud y signos opuestos:

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

Sean x_D y x_E sus fracciones molares. Sus masas molares son idénticas, por lo que la rotación específica se pondera con esas mismas fracciones:

$$x_D + x_E = 1,$$

$$-37.1^\circ = x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ).$$

Por tanto,

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

El exceso enantiomérico a favor de **E** es, en consecuencia, 75.7%, y

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

De ahí que

$$\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138$$

o bien

$$D : E = 1 : 7.24.$$

2.4 — Oxidación de Baeyer–Villiger y configuración de C-1

Las estructuras pertinentes son:

Compuesto	Descripción estructural	SMILES estereoquímico
F	α -Cetoéster de ribofuranosilo protegido	<chem>COC(=O)C(=O)[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>
G	Oxalato de metilo y ribofuranosilo protegido correspondiente	<chem>COC(=O)C(=O)O[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>

El reactivo es el **ácido 3-cloroperoxibenzoico**, O=C(O)Oc1cccc(Cl)c1. Su producto de reducción es el **ácido 3-clorobenzoico**, O=C(O)c1cccc(Cl)c1.

Si se escribe *R* para representar el residuo de azúcar protegido unido a través de C-1, la transformación ajustada es



(a) Verdadero. Se trata de una **oxidación de Baeyer–Villiger**: se inserta oxígeno entre C-1 del azúcar y el carbono carbonílico de la cetona adyacente.

(b) Verdadero. El oxígeno insertado procede del oxígeno peroxídico terminal del MCPBA. Desde el punto de vista del mecanismo, la adición del perácido genera un intermedio de Criegee; la migración del grupo de azúcar va acompañada de la escisión del enlace peroxídico.

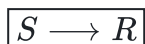
(c) Falso. La migración ocurre con **retención de la configuración espacial** en el C-1 que migra, pero sus prioridades CIP cambian.

Compuesto	Prioridades en C-1, de mayor a menor	Configuración
F	Oxígeno del anillo > carbono del acilo > C-2 > H	<i>S</i>
G	Oxígeno exocíclico del oxalato > oxígeno del anillo > C-2 > H	<i>R</i>

En **F**, el carbono del acilo tiene mayor prioridad que C-2 porque su siguiente lista de átomos unidos es (O, O, C), frente a (O, C, H) para C-2.

En **G**, ambos sustituyentes de mayor prioridad comienzan por oxígeno. El oxígeno exocíclico conduce a un carbono carbonílico y tiene mayor prioridad que el oxígeno del anillo, que conduce al C-4 saturado.

Así, las dos prioridades más altas intercambian sus posiciones espaciales:



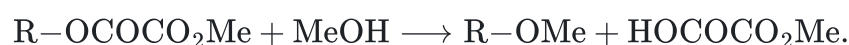
sin inversión del estereocentro.

2.5 — Identificación y configuración de H

Las dos operaciones transforman los sustituyentes de **G** de la siguiente manera:

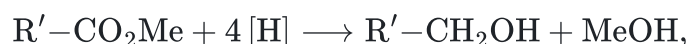
1. El metanol en medio ácido convierte el éster oxálico anomérico en un **glucósido de metilo**.
2. El **hidruro de litio y aluminio**, $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$, reduce el éster metílico unido a C-4 a un grupo hidroximetilo. El acetónido permanece intacto.

Una representación neta ajustada del primer cambio de grupo funcional es



Aquí, el coproducto derivado del oxalato es el **hidrogenooxalato de metilo**, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

La reducción del éster puede representarse mediante



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

Estas transformaciones dan **2,3-O-isopropiliden-β-L-ribofuranósido de metilo**, la estructura de la respuesta 2.5. Su fórmula se deduce directamente de sus grupos:

- Cinco carbonos en el esqueleto del azúcar.
- Tres carbonos en el acetónido.
- Un carbono en el grupo metoxi.
- Cinco oxígenos: un oxígeno del anillo, dos oxígenos del acetónido, un oxígeno del metoxi y un oxígeno del alcohol.

Por tanto, su fórmula molecular es $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$, como se requiere.

Los datos de RMN de protón respaldan esta asignación:

δ / ppm	Integral y multiplicidad	Asignación
1.24, 1.40	Dos singletes, 3H cada uno	Los dos grupos metilo no equivalentes del acetónido
3.24	Multiplete, 1H	Protón del OH del alcohol
3.35	Singlete, 3H	Grupo metoxi anomérico
3.58	Multiplete, 2H	CH_2OH
4.33	Multiplete, 1H	H-4
4.50, 4.74	Dos dobletes, $J = 6$ Hz, 1H cada uno	H-2 y H-3 acoplados entre sí
4.89	Singlete, 1H	H-1 anomérico

Las integrales suman un total de 16 hidrógenos. El singlete anomérico es compatible con el acoplamiento H-1/H-2 muy pequeño del anómero β en esta furanosa cuya conformación está restringida por el acetónido. La estereoquímica absoluta viene dada por la secuencia sintética.

Para el dibujo solicitado, mantenga el anillo de cinco miembros del azúcar y el 2,3-acetonido de **G**. Sustituya el sustituyente oxalato de C-1 por un **grupo metoxi con enlace en cuña sólida**, y sustituya el éster metílico de C-4 por un **grupo hidroximetilo con enlace en cuña sólida**. Los dos enlaces de C-2 y C-3 a los oxígenos del acetónido permanecen discontinuos.

La hidrólisis ácida posterior elimina ambos grupos protectores:



2.6 — Configuraciones absolutas de I

Aplice las reglas CIP a la **estructura cíclica tal como está dibujada**.

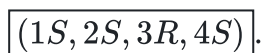
Centro	Prioridades, de mayor a menor	Resultado
C-1	Oxígeno del anillo > oxígeno del hidroxilo > C-2 > H	<i>S</i>
C-2	Oxígeno del hidroxilo > C-1 > C-3 > H	<i>S</i>
C-3	Oxígeno del hidroxilo > C-4 > C-2 > H	<i>R</i>
C-4	Oxígeno del anillo > C-3 > carbono del hidroximetilo > H	<i>S</i>

La distinción en **C-3** merece atención. Ambos carbonos adyacentes presentan inicialmente la lista (O, C, H). Seguir sus ramificaciones a través del oxígeno permite resolver el empate:

- El oxígeno al que se llega a través de C-4 está unido a continuación a un carbono.
- El oxígeno del hidroxilo al que se llega a través de C-2 está unido a un hidrógeno.

Por tanto, C-4 tiene mayor prioridad que C-2.

La respuesta para la β-L-ribofuranosa representada es



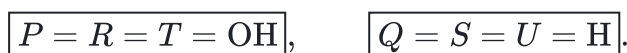
La L-ribosa libre puede establecer un equilibrio entre distintas formas en disolución; estas asignaciones se refieren específicamente a **I tal como está dibujado**.

2.7 — Proyección de Fischer de la L-ribosa

La **L-ribosa** de cadena abierta, cuyo nombre sistemático es **(2S,3S,4S)-2,3,4,5-tetrahidroxipentanal**, tiene el SMILES



Con el grupo aldehído en la parte superior y el grupo hidroximetilo en la parte inferior, **los tres grupos hidroxilo se sitúan a la izquierda**, y los tres hidrógenos se sitúan a la derecha. En consecuencia,



Aquí, un sustituyente hidroxilo puede representarse como $[\ast]\text{O}$, donde $\ast$ denota su punto de unión al esqueleto carbonado; el hidrógeno es $[\text{H}]$.

El descriptor de C-3 en la cadena abierta es *S*, mientras que en **I** cíclico C-3 es *R*. El cierre del anillo cambia el orden de prioridad CIP de las dos rutas a través de carbonos; no requiere una inversión en ese carbono.

2.8 — Número de diastereoisómeros del pentasacárido

Las unidades de D-glucosa fijan las configuraciones de sus estereocentros no anoméricos. Cada uno de los cinco carbonos anoméricos puede presentar independientemente cualquiera de las dos configuraciones:

- Cuatro se encuentran en enlaces glucosídicos.
- El quinto es el centro anomérico libre del extremo reductor.

El patrón de enlaces queda fijado por el dibujo. Los extremos de la cadena son diferentes, por lo que invertir la secuencia no hace equivalentes configuraciones que, de otro modo, son distintas.

Por tanto,

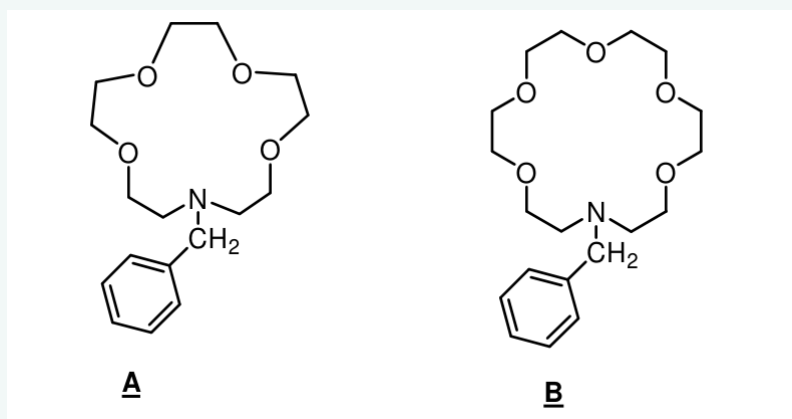
$$N = 2^4 \times 2 = \boxed{32}.$$

Son diastereoisómeros porque cambiar estas configuraciones anoméricas deja inalterados los demás estereocentros de la D-glucosa.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Fotoquímica y fotofísica orgánicas

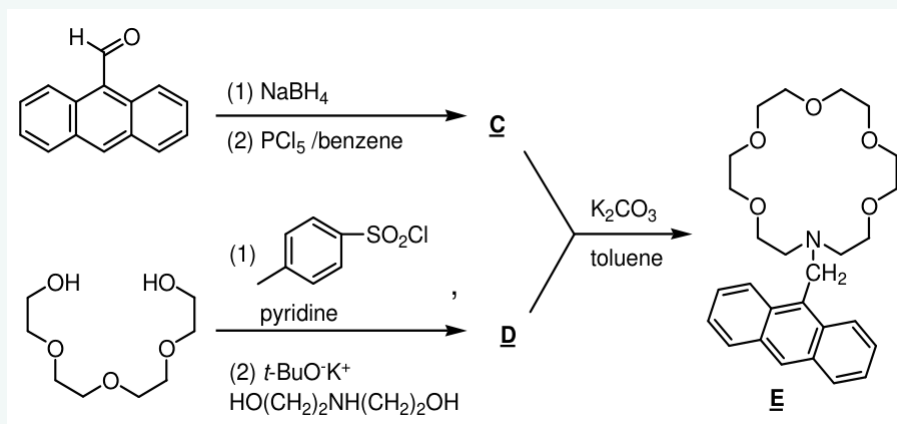
Los éteres corona muestran una capacidad de unión a los iones de metales alcalinos que depende del tamaño. Por ejemplo, las azacoronas **A** y **B** presentan diferentes constantes de unión para Na^+ , K^+ y Cs^+ .



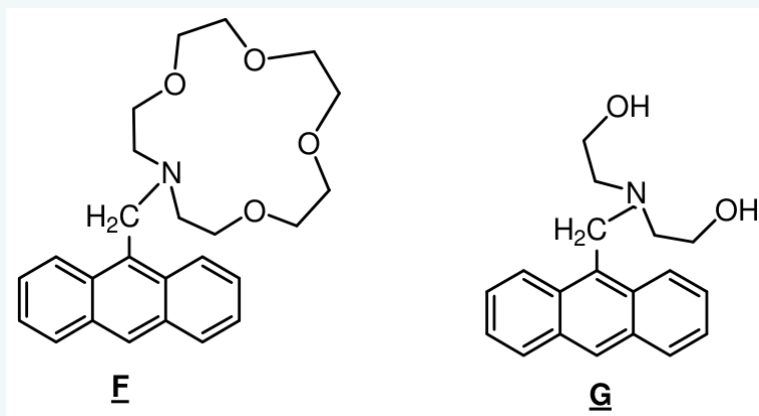
		Constante de unión ($\log_{10} K$)	
Ion metálico	Radio (pm)	Compuesto A	Compuesto B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

El antraceno presenta una intensa fluorescencia con una longitud de onda de emisión centrada en 325 nm. Combinando la selectividad de unión de las azacoronas por los iones de metales alcalinos y la intensa fluorescencia del antraceno, se ha desarrollado un sensor fluorescente **E** selectivo para iones metálicos.

3.1 Proporcione las fórmulas estructurales de **C** y **D** en la siguiente síntesis.



Para realizar estudios comparativos, también se sintetizaron los derivados del antraceno **F** y **G** que se muestran a continuación. Estos compuestos **E**, **F** y **G** son prácticamente no fluorescentes en condiciones neutras debido al intenso proceso de desactivación por transferencia electrónica fotoinducida (PET), que se produce por la donación de un electrón del par solitario del nitrógeno al estado excitado del antraceno.



3.2 Al añadir HCl acuoso, ¿qué compuesto presentará una intensa fluorescencia? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) ninguno de ellos (b) solo **E** y **F** (c) solo **G** (d) todos ellos

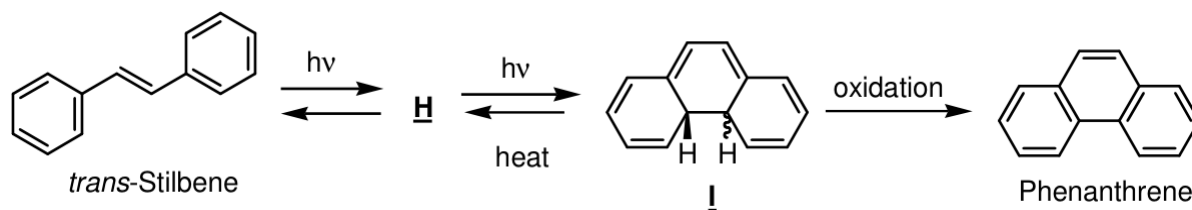
3.3 Al añadir un equivalente de acetato de potasio a sendas disoluciones diluidas ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) de **E**, **F** y **G** en metanol, ¿qué compuesto mostrará la fluorescencia más intensa? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3.4 Al añadir un equivalente de un acetato metálico a una disolución diluida de **F**, ¿qué acetato metálico producirá la fluorescencia más intensa? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) acetato de sodio (b) acetato de potasio (c) acetato de cesio (d) no hay ninguna diferencia

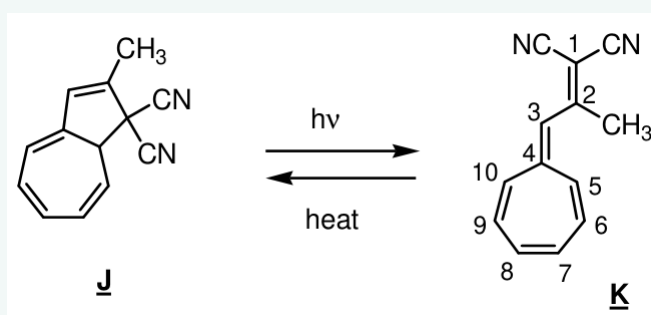
Al irradiarlo con luz ultravioleta, el *trans*-estilbeno se transforma en un intermedio **H**, que experimenta una fotociclación para formar el dihidrofenantreno **I**. La posterior oxidación de **I** da fenantreno.



3.5 Dibuje la fórmula estructural del compuesto **H**.

3.6 ¿Cuál es la estereoquímica relativa de los dos átomos de H indicados (cis o trans) en el compuesto **I**?

El derivado del dihidroazuleno **J** presenta un interesante comportamiento fotocromático. Al irradiarlo, el dihidroazuleno incoloro **J** experimenta un reordenamiento fotoinducido que da lugar al vinilheptafulveno **K** correspondiente. El vinilheptafulveno experimenta una reversión térmica a dihidroazuleno.



3.7 ¿Qué compuesto absorberá luz de mayor longitud de onda? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones: (a) **J** (b) **K**

3.8 El compuesto **K** puede reaccionar con un equivalente de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ para generar una sal aromática estable. ¿Qué posición de **K** es más probable que se protone? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** **C** es 9-(clorometil)antraceno; **D** es 1-aza-18-corona-6.
- **3.2:** (d) Todos ellos: E, F y G.
- **3.3:** (a) E.
- **3.4:** (a) Acetato de sodio.
- **3.5:** **H** es **cis-estilbeno**, o (Z)-1,2-difeniletano.
- **3.6:** **trans**.
- **3.7:** (b) **K**.
- **3.8:** (b) **C-3**, dando una sal de tropilio sustituido.

Solución

3.1 — Identificación de C y D

C es **9-(clorometil)antraceno**, SMILES C1Cc1c2ccccc2cc2ccccc12.

El aldehído de partida es **antraceno-9-carbaldehído**, O=Cc1c2ccccc2cc2ccccc12. El borohidruro de sodio reduce su grupo aldehído a un alcohol primario, dando **(antraceno-9-il)metanol**, OCc1c2ccccc2cc2ccccc12. A continuación, el pentacloruro de fósforo sustituye el grupo hidroxilo por cloro.

Sea **R** el grupo antraceno-9-ilo. Incluyendo la hidrólisis durante el tratamiento de la mezcla de reacción, una ecuación neta ajustada de la reducción es



La cloración es



Por tanto, el dibujo de **C** debe mostrar tres anillos aromáticos fusionados linealmente, con un sustituyente $-\text{CH}_2\text{Cl}$ en el carbono 9 del antraceno.

D es **1-aza-18-corona-6**, SMILES [NH]1CCOCCOCCOCCOCCOCC1.

El poliéter de partida es **tetraetilenglicol**, OCCOCCOCCOCCO. Sus dos grupos hidroxilo terminales se convierten en tosيلات mediante **cloruro de p-toluenosulfonilo**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, en piridina.

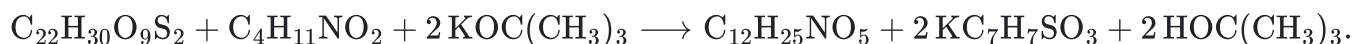
El **ditosilato de tetraetilenglicol** resultante tiene el SMILES

Cc1ccc(S(=O)(=O)OCCOCCOCCOCCOS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)cc1.

Con la piridina captando el cloruro de hidrógeno, la reacción ajustada es



El terc-butóxido de potasio genera grupos alcóxido a partir de los dos grupos hidroxilo de la **dietanolamina**, OCCNCCO. Estos desplazan los dos grupos tosيلات terminales, formando dos nuevos enlaces carbono-oxígeno y cerrando el macrociclo:

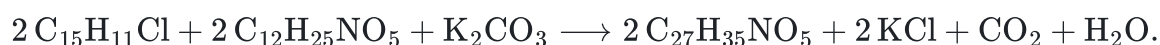


El producto C_{12}H_{25}NO_5 es **D**. Dibuje un **anillo de 18 miembros que contenga cinco átomos de oxígeno y un grupo NH**, con cada par de heteroátomos consecutivos separado por dos grupos metileno. El nitrógeno conserva su hidrógeno durante esta ciclación.

Finalmente, la amina secundaria **D** ataca el carbono del grupo clorometilo de **C**. El carbonato elimina el protón del nitrógeno, produciendo la amina terciaria **E**, **N-(antraceno-9-ilmetil)-1-aza-18-corona-6**:

N1(CC2c3ccccc3cc3ccccc23)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

Una ecuación global ajustada, que incluye la neutralización con carbonato, es



Aquí, los reactivos orgánicos son **C** y **D**, y el producto orgánico es **E**.

3.2 — Fluorescencia tras añadir ácido clorhídrico

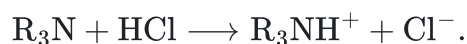
La respuesta es **(d)**, los tres compuestos.

Además de **E**, los compuestos son:

- **F: N-(antracen-9-ilmetil)-1-aza-15-corona-5**,
N1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1
- **G: N-(antracen-9-ilmetil)dietanolamina**,
OCCN(Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO

En cada compuesto neutro, el nitrógeno de la amina terciaria tiene un par solitario que puede donar un electrón al antraceno excitado. Este proceso PET compite con la fluorescencia y la desactiva.

El ácido clorhídrico protona el nitrógeno:



Los productos protonados en el nitrógeno son:

Ion	Nombre	SMILES
EH^+	E protonado en N	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1</chem>
FH^+	F protonado en N	<chem>[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1</chem>
GH^+	G protonado en N	<chem>OCC[NH+](Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO</chem>

La protonación utiliza el par solitario del nitrógeno para formar el nuevo enlace nitrógeno–hidrógeno. Por tanto, el nitrógeno ya no puede actuar como el mismo donador de electrones, se suprime la PET y se restablece la intensa fluorescencia del antraceno en **E**, **F** y **G**.

3.3 — Fluorescencia tras añadir acetato de potasio

La respuesta es **(a)**, **E**.

Los receptores de referencia son:

- **A: N-bencil-1-aza-15-corona-5**, N1(Cc2cccc2)CCOCCOCCOCCOCC1
- **B: N-bencil-1-aza-18-corona-6**, N1(Cc2cccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

E contiene la misma unidad de unión aza-18-corona-6 que **B**, mientras que **F** contiene la unidad aza-15-corona-5, más pequeña, de **A**. Para la unión del potasio a estos receptores de referencia,

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

por lo que

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

Así, la corona más grande proporciona un sitio de unión mucho más favorable para el **potasio(II)**, $[K^+]$. **G** carece de la cavidad macrocíclica preorganizada.

La unión del potasio involucra a los átomos donadores de nitrógeno y oxígeno de la corona y reduce la capacidad del par solitario del nitrógeno para participar en la PET. En consecuencia, **E** muestra el mayor aumento de fluorescencia. Los contactos de coordinación y la conformación plegada de la corona se describen aquí con palabras; no están codificados en el SMILES del ligando neutro.

La relación numérica anterior se aplica a **A** y **B** tal como figuran en la tabla. Respalda la comparación de los receptores sin suponer constantes de unión exactas para **E** y **F**.

3.4 — Selectividad de F por los iones metálicos

La respuesta es **(a), acetato de sodio**, SMILES CC(=O)[O-].[Na+].

F tiene el receptor aza-15-corona-5, más pequeño, de **A**. Las constantes de unión dadas para **A** siguen el orden

$$\log_{10} K(\text{Na}^+) = 2.49 > \log_{10} K(\text{K}^+) = 1.83 > \log_{10} K(\text{Cs}^+) = 1.37.$$

El ion sodio, más pequeño, con un radio de 98 pm, encaja de la manera más favorable en este receptor. Por tanto, entre las tres sales, la unión del sodio produce la mayor supresión de la PET y, en consecuencia, la fluorescencia más intensa.

3.5 — Estructura de H

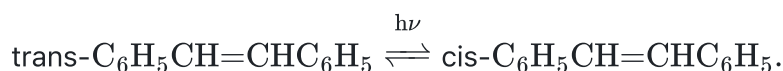
H es **cis-estilbeno**, también llamado **(Z)-1,2-difeniletano**:

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1

El **trans-estilbeno** de partida, o **(E)-1,2-difeniletano**, tiene el SMILES

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1.

La luz permite la isomerización en torno al alqueno central:



Dibuje **H** con los dos grupos fenilo en el **mismo lado** del doble enlace carbono-carbono. Esta configuración permite que las dos posiciones orto que formarán el nuevo enlace se aproximen entre sí en la conformación reactiva.

3.6 — Estereoquímica relativa en I

Los dos hidrógenos indicados son **trans**.

El cierre del anillo utiliza un **sistema conjugado de seis electrones π** . Una electrociclación fotoquímica 6π es **conrotatoria**: los dos sistemas orbitales terminales giran en el mismo sentido. Aplicado a la conformación reactiva del cis-estilbeno, esto sitúa los dos hidrógenos de la unión de los anillos en caras opuestas.

El producto es **trans-4a,4b-dihidrofenantreno**. Un SMILES estereoquímico de uno de los enantiómeros es

C1=CC=C[C@H]2C1=CC=C1C=CC=C[C@@H]12.

La conrotación en sentido opuesto da su imagen especular. En el dibujo solicitado, muestre **uno de los hidrógenos indicados mediante una cuña sólida y el otro mediante una cuña discontinua**.

La fotociclación conserva la fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. La oxidación posterior elimina los dos hidrógenos de la unión de los anillos y da **fenantreno**, c1ccc2c(c1)ccc1ccccc12. Como no se especifica ningún oxidante, su semirreacción de oxidación ajustada es



3.7 — Absorción a mayor longitud de onda

La respuesta es **(b), K**.

Las estructuras son:

- **J: 1,1-diciano-2-metil-1,8a-dihidroazuleno**,
CC1=CC2=CC=CC=CC2C1(C#N)C#N
- **K: el vinilheptafulveno**, denominado sistemáticamente **2-[1-(ciclohepta-2,4,6-trien-1-iliden)propan-2-iliden]propanodinitrilo**,
N#CC(C#N)=C(C)C=C1C=CC=CC=C1

La configuración absoluta de **J** no se especifica en el dibujo y, por tanto, tampoco se especifica en su SMILES.

En **J**, el carbono tetraédrico sustituido por dos grupos ciano y el carbono saturado de la unión de los anillos interrumpen la conjugación. La apertura del anillo da **K**, con un sistema conjugado más extenso que incluye el extremo de la molécula sustituido por dos grupos ciano.

Esto reduce la energía de excitación electrónica pertinente. Puesto que

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

la menor energía de excitación corresponde a una mayor longitud de onda de absorción:

$$\lambda_{\max,K} > \lambda_{\max,J}.$$

3.8 — Protonación de K

La respuesta es **(b), C-3**.

La conectividad pertinente en **K** es



donde el CH de la cadena es **C-3** y el carbono del anillo unido a él es **C-4**.

Los electrones del enlace $\text{C}_3=\text{C}_4$ forman un enlace entre **C-3** y el protón. En consecuencia:

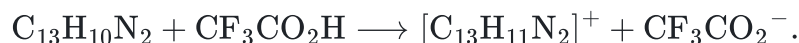
- C-3 se convierte en CH_2 .
- El enlace C-3–C-4 se convierte en un enlace sencillo.
- Una carga positiva se sitúa inicialmente en C-4.

El anillo de siete miembros tiene ahora tres dobles enlaces y un orbital p vacío en C-4. Los siete átomos del anillo participan en un sistema conjugado cíclico continuo que contiene **seis electrones π** :

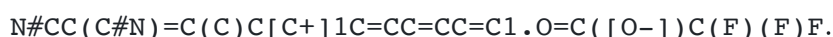
$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Por tanto, el producto es un **ion tropilio sustituido** aromático.

Con **ácido trifluoroacético**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, la reacción ajustada es



El **trifluoroacetato de K protonado en C-3** resultante, una sal de tropilio sustituido, tiene el SMILES



Este SMILES representa una forma resonante localizada. En el catión aromático real, la carga positiva está deslocalizada por todo el anillo de siete miembros. El dibujo debe mostrar la cadena lateral unida mediante un enlace sencillo a ese anillo, con C-3 portando ahora dos hidrógenos.

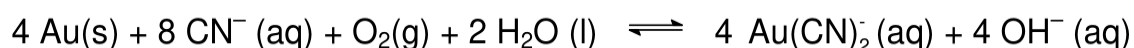
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Capital del oro de Asia

A

Capital del oro de Asia

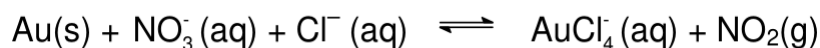
Chiufen, la antigua localidad minera situada entre las colinas del noreste de Taiwán, es un lugar donde se puede experimentar de verdad el legado histórico de Taiwán. Allí se encontraba una de las mayores minas de oro de Asia. Por ello, a Chiufen se la suele llamar la capital del oro de Asia. El compuesto KCN se utiliza tradicionalmente para extraer oro del mineral. El oro se disuelve en disoluciones de cianuro (CN^-) en presencia de aire para formar $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, que es estable en disolución acuosa.



4.A-1 Dibuje una estructura de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ que muestre la disposición espacial de los átomos.

4.A-2 ¿Cuántos gramos de KCN se necesitan para extraer 20 g de oro del mineral? Muestre los cálculos.

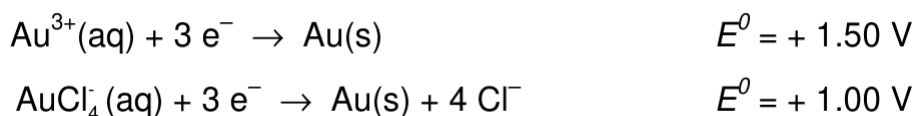
El agua regia, una mezcla 3 : 1 (en volumen) de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado, fue desarrollada por los alquimistas como medio para «disolver» el oro. El proceso es, en realidad, una reacción de oxidación-reducción con la siguiente ecuación química simplificada:



4.A-3 Escriba las semirreacciones y utilícelas para obtener una reacción de oxidación-reducción ajustada para este proceso.

4.A-4 ¿Cuáles son los agentes oxidante y reductor del proceso 4.A-3?

El oro es demasiado noble para reaccionar con el ácido nítrico. Sin embargo, el oro sí reacciona con el agua regia porque se forma el ion complejo AuCl_4^- . Considere las siguientes semirreacciones:



Se puede formar una celda electroquímica a partir de estos dos pares redox.

4.A-5 Calcule la constante de formación de AuCl_4^- a 25 °C:

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

4.A-6 La función del HCl es proporcionar Cl^- . ¿Cuál es la función del Cl^- en la reacción anterior? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) El Cl^- es un agente oxidante
- (b) El Cl^- es un agente reductor
- (c) El Cl^- es un agente complejante
- (d) El Cl^- es un catalizador

B

Nanopartículas de oro

La síntesis y la caracterización de nanopartículas de oro constituyen actualmente un campo de investigación activo. El método de Brust-Schiffrin para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNP) permite preparar fácilmente AuNP estables térmicamente y al aire, de baja polidispersidad y con una distribución controlada de tamaños cuyos diámetros oscilan entre 1.5 y 5.2 nm. El procedimiento de preparación se describe brevemente a continuación. Se mezcla una disolución acuosa de HAuCl_4 con una disolución de bromuro de tetra-n-octilamonio en tolueno. La disolución se mezcla con dodecanotiol y se trata con un exceso de NaBH_4 . La formación de las AuNP se manifiesta por el oscurecimiento inmediato y pronunciado de la fase de tolueno. Al cabo de unas 24 h, se elimina el disolvente tolueno con un evaporador rotatorio y se lava el sólido resultante sobre un filtro de vidrio sinterizado con etanol y hexano para eliminar el exceso de tiol. Estas AuNP pueden aislarse y volver a disolverse repetidamente en disolventes orgánicos habituales sin agregación irreversible ni descomposición.

4.B-1 ¿La metodología de esta fabricación se denomina enfoque descendente o ascendente? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) enfoque descendente, que consiste en reducir el tamaño de las estructuras más pequeñas hasta la escala nanométrica
- (b) enfoque ascendente, que consiste en manipular átomos y moléculas individuales para formar nanoestructuras

4.B-2 El bromuro de trimetil-n-octilamonio también puede utilizarse como reactivo de transferencia de fase. Puede transportar AlCl_4^- de una fase acuosa a una fase orgánica. ¿Qué propiedad posee el bromuro de trimetil-n-octilamonio que le permite funcionar como un reactivo eficaz de transferencia de fase? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) un extremo de la molécula es electropositivo y el otro es electronegativo.
- (b) un extremo de la molécula es hidrófilo y el otro es hidrófobo.
- (c) un extremo de la molécula es ácido y el otro es básico.

4.B-3 ¿Cuál es la función del NaBH_4 en esta preparación? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- (a) agente reductor
- (b) agente oxidante
- (c) agente neutralizante
- (d) agente complejante

4.B-4 Si el diámetro medio de una nanopartícula de oro es de 3 nm, ¿cuál es el número estimado de átomos de Au en cada nanopartícula? (El radio atómico del Au es de 0.144 nm). Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones y muestre los cálculos.

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

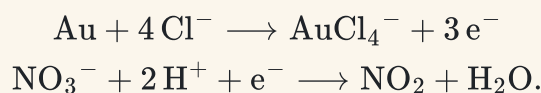
4.B-5 ¿Cuál es el porcentaje estimado de átomos de Au en la superficie de una nanopartícula? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones y muestre los cálculos.

- (a) 20 – 30 %
- (b) 40 – 50 %
- (c) 60 – 70 %
- (d) 80 – 90 %

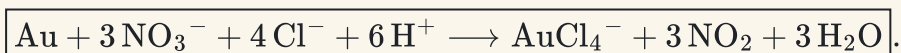
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.A-1:** Dicianidoaurato(I), $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, SMILES $\text{N}\# \text{C}[\text{Au}-]\text{C}\# \text{N}$. Los cinco átomos se encuentran en una línea recta en el orden nitrógeno-carbono-oro-carbono-nitrógeno; el ángulo carbono-oro-carbono es de 180° .
- **4.A-2:** 13.2 g de cianuro de potasio, KCN , $[\text{K}^+].[\text{C}-]\# \text{N}$; aproximadamente 13 g con dos cifras significativas.
- **4.A-3:** Las semirreacciones son



Su suma ajustada es



- **4.A-4:** Agente oxidante: ion nitrato, NO_3^- , $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Agente reductor: oro elemental, $\text{Au}(\text{s})$; $[\text{Au}]$ representa un átomo individual de oro.
- **4.A-5:** $K \approx 2.3 \times 10^{25}$ para la formación de tetracloridoaurato(III), AuCl_4^- , $[\text{Au}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **4.A-6: (c)** — el ion cloruro, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, es un agente complejante.
- **4.B-1: (b)** — enfoque ascendente.
- **4.B-2: (b)** — una cabeza cargada hidrófila y una cola hidrocarbonada hidrófoba.
- **4.B-3: (a)** — el borohidruro de sodio, NaBH_4 , $[\text{Na}+].[\text{BH}_4-]$, es un agente reductor.
- **4.B-4: (b)** — aproximadamente 10^3 átomos de oro por nanopartícula.
- **4.B-5: (b)** — 40–50%; la estimación de la capa externa da aproximadamente un 47%.

Solución

Los SMILES que aparecen a continuación especifican la conectividad y la carga formal. Las cargas formales asignadas a los metales en estas representaciones SMILES covalentes no son sus estados de oxidación; las geometrías de coordinación se indican por separado.

4.A-1

Cada ion cianuro, CN^- , $[\text{C}-]\#\text{N}$, tiene carga -1 . Por tanto, el estado de oxidación x del oro satisface

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

El centro de oro(I), con número de coordinación dos, tiene una configuración electrónica d^{10} y una coordinación lineal. Ambos ligandos cianuro se unen a través de sus átomos de carbono.

Por tanto, el dibujo debe mostrar el **ion dicianidoaurato(I)**, $\text{N}\#\text{C}[\text{Au}-]\text{C}\#\text{N}$, como



Dibuje los cinco átomos en una misma línea recta, con dos enlaces triples carbono–nitrógeno y dos enlaces oro–carbono. Encierre la estructura completa entre corchetes con una carga global de -1 .

4.A-2

La ecuación de disolución dada es



Así, cada mol de oro requiere dos moles de cianuro, aportados por dos moles de cianuro de potasio, $[\text{K}+].[\text{C}-]\#\text{N}$.

Utilizando las masas molares estándar,

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$
$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

y

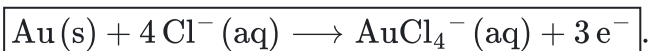
$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

Esta es la cantidad estequiométrica teórica necesaria, aproximadamente 13 g con dos cifras significativas.

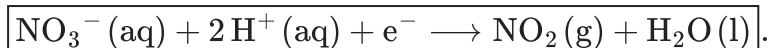
Las otras especies moleculares o iónicas de la ecuación de disolución son el dióxígeno $\text{O}=\text{O}$, el agua O y el hidróxido $[\text{OH}-]$.

4.A-3

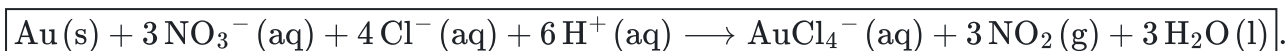
El oro pasa del estado de oxidación 0 al $+3$, perdiendo tres electrones. Incluyendo la coordinación por cloruro, la semirreacción de oxidación es



El nitrógeno pasa de $+5$ en el nitrato a $+4$ en el dióxido de nitrógeno, ganando un electrón. Al ajustar el oxígeno con agua y el hidrógeno con iones hidrógeno, se obtiene



Al multiplicar la semirreacción de reducción por tres y sumar, se cancelan todos los electrones:



La carga total es -1 a cada lado, y todos los átomos están ajustados.

Las especies son tetracloridaurato(III), AuCl_4^- , $[\text{Au}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$; nitrato, $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$; cloruro, $[\text{Cl}-]$; ion hidrógeno, $[\text{H}+]$; dióxido de nitrógeno, $[\text{O}-][\text{N}+]=\text{O}$; y agua, O . El complejo de oro tiene geometría cuadrada plana. El dióxido de nitrógeno es una molécula radicalaria angular.

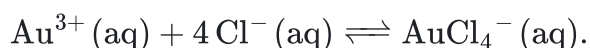
4.A-4

El **agente oxidante es el nitrato**, NO_3^- , $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$, porque acepta electrones y se reduce: el nitrógeno pasa de $+5$ a $+4$.

El **agente reductor es el oro elemental**, $\text{Au} (\text{s})$, porque cede electrones y se oxida de 0 a $+3$. Su SMILES atómico es $[\text{Au}]$; este no representa la red metálica extendida.

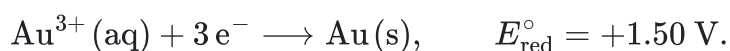
4.A-5

El equilibrio de formación requerido es

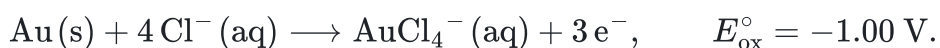


Aquí, el ion oro(III) es $[\text{Au}+3]$, y el tetracloridaurato(III) es $[\text{Au}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Utilice la primera semirreacción dada en el sentido de reducción:



Invierta la segunda semirreacción:



Su suma es la reacción de formación deseada, con

$$E_{\text{cell}}^\circ = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V}.$$

En el ciclo electroquímico se transfieren tres electrones. Por tanto,

$$\Delta_r G^\circ = -3FE_{\text{cell}}^\circ = -RT \ln K,$$

de modo que

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^\circ}{RT}.$$

Utilizando $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

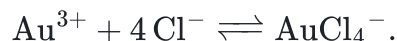
Así,

$$\boxed{K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}}.$$

La constante de equilibrio termodinámica es adimensional; la expresión en función de las concentraciones que figura en el enunciado refiere implícitamente las concentraciones a la concentración estándar.

4.A-6

El cloruro, $[\text{Cl}^-]$, se une al oro(III) para formar el complejo tetracloridoaurato(III), fuertemente estabilizado:



Esto disminuye considerablemente la concentración de iones oro(III) libres y favorece la disolución del oro en forma de complejo. El cloruro permanece en el estado de oxidación -1 .

Por tanto, la respuesta es **(c), agente complejante**.

4.B-1

Las nanopartículas se forman mediante la reducción de precursores iónicos de oro, seguida de nucleación y crecimiento hasta formar partículas que contienen muchos átomos de oro. Las nanoestructuras se ensamblan a partir de especies atómicas o moleculares iniciales.

Por tanto, se trata de **(b), un enfoque ascendente**.

4.B-2

El bromuro de trimetil-n-octilamonio tiene el SMILES CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-].

Su cabeza de amonio cuaternario está cargada y es hidrófila, mientras que su cadena alquílica de ocho carbonos es hidrófoba y compatible con la fase orgánica. El catión amonio puede asociarse con un anión, lo que permite que el par iónico resultante pase a la fase orgánica.

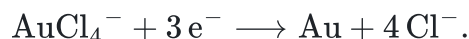
El anión transferido que figura en la pregunta es el tetracloridoaluminato(III), AlCl_4^- , $[\text{Al}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, que tiene coordinación tetraédrica.

La propiedad requerida es, por tanto, **(b): un extremo es hidrófilo y el otro es hidrófobo**.

4.B-3

El borohidruro de sodio, NaBH_4 , $[\text{Na}^+].[\text{BH}_4^-]$, aporta equivalentes reductores que convierten el oro iónico en oro metálico. Su ion borohidruro, $[\text{BH}_4^-]$, tiene geometría tetraédrica.

Para el precursor de oro(III), la reducción neta del oro puede representarse como



Por tanto, el borohidruro de sodio actúa como **(a), un agente reductor**.

4.B-4

Aproxime tanto la nanopartícula como un átomo individual de oro mediante esferas. Sus radios son

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

Despreciando los espacios entre los átomos empaquetados para esta estimación del orden de magnitud,

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{R}{r}\right)^3.$$

Así,

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144} \right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

Tener en cuenta los huecos del empaquetamiento cambia el factor numérico, pero no el orden de magnitud. Por tanto, la respuesta es

$$\boxed{(b), 10^3 \text{ átomos por nanopartícula}}.$$

4.B-5

Aproxime los átomos de la superficie mediante una capa externa **de un diámetro atómico de espesor**:

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm}.$$

El radio interior es entonces

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm}.$$

Utilizando la misma densidad numérica atómica media en la capa superficial y en el interior, la fracción de átomos de la capa es igual a la fracción del volumen de la partícula que esta ocupa:

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R} \right)^3.$$

Por tanto,

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5} \right)^3 = 0.4725.$$

Así, aproximadamente el 47% de los átomos se encuentra en la capa atómica externa, lo que da

$$\boxed{(b), 40\text{--}50\%}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

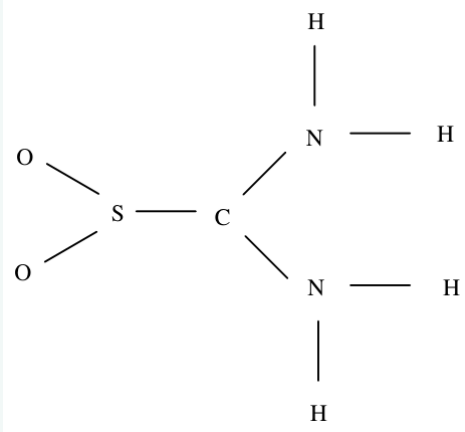
Problema 5: Estructura de Lewis

5.1 Dibuje una estructura de Lewis para cada una de las siguientes moléculas.

- a) N_2
- b) NH_3
- c) O_3
- d) SO_3

5.2 Dibuje la estructura de Lewis del monóxido de carbono y asigne las cargas formales y los estados de oxidación tanto al átomo de carbono como al de oxígeno del monóxido de carbono.

El S,S-dióxido de tiourea, $\text{O}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, tiene el siguiente esqueleto estructural



5.3 Dibuje la estructura de Lewis del S,S-dióxido de tiourea con cargas formales nulas en todos los átomos.

5.4 Según el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR), ¿cuál es la geometría alrededor del azufre, del carbono y del nitrógeno de acuerdo con la estructura de Lewis que ha predicho en 5.3?

5.4a ¿Cuál es la geometría alrededor del átomo de azufre? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- a) piramidal trigonal
- b) triangular plana
- c) en forma de T

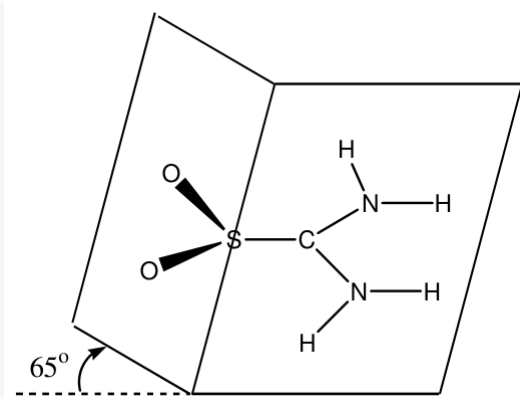
5.4b Del mismo modo, ¿cuál es la geometría alrededor del átomo de C? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- a) piramidal trigonal
- b) triangular plana
- c) en forma de T

5.4c Por último, ¿cuál es la geometría alrededor del átomo de N? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- a) piramidal trigonal
- b) triangular plana
- c) en forma de T

La estructura molecular en estado sólido suele determinarse mediante análisis por difracción de rayos X. Según este método, la estructura del S,S-dióxido de tiourea es la que se muestra a continuación:



Todos los átomos de N y H son coplanares con los átomos de S y C, y el ángulo diedro entre el plano OSO y el plano SC(NH₂)₂ es de 65°.

5.5 Dibuje la estructura de Lewis y las formas resonantes que sean compatibles con la geometría determinada.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1(a):** Dinitrógeno, N≡N: un enlace triple N≡N y **un par solitario en cada N**.
- **5.1(b):** Amoníaco, N: tres enlaces simples N–H y **un par solitario en N**.
- **5.1(c):** Ozono, O=[O⁺][O[−]]: O=O⁺–O[−]. El O terminal con enlace doble, el O central y el O terminal con enlace simple tienen **dos, uno y tres pares solitarios**, respectivamente.
- **5.1(d):** Trióxido de azufre, O=S(=O)=O: tres enlaces dobles S=O; **dos pares solitarios en cada O y ninguno en S**. Todas las cargas formales son nulas.
- **5.2:** Monóxido de carbono, [C[−]]# [O⁺]: un enlace triple y **un par solitario en cada átomo**. Cargas formales: **C −1, O +1**. Estados de oxidación: **C +2, O −2**.
- **5.3:** S,S-dióxido de tiourea, NC(N)=S(=O)=O: O=S(=O)=C(NH₂)₂. Cada O tiene dos pares solitarios, cada N tiene uno, y S y C no tienen ninguno. **Todas las cargas formales son nulas**.
- **5.4a: b) triangular plana** alrededor de S.
- **5.4b: b) triangular plana** alrededor de C.
- **5.4c: a) piramidal trigonal** alrededor de cada N.
- **5.5:** Entre las estructuras contribuyentes del S,S-dióxido de tiourea compatibles con la geometría se encuentran NC(=[NH₂⁺])[S[−]](=O)=O y [NH₂⁺]=C(N)[S[−]](=O)=O. Cada una tiene un **enlace simple S–C y un par solitario en S**. Otras estructuras contribuyentes relacionadas sitúan la carga formal negativa en el oxígeno, por ejemplo, NC(=[NH₂⁺])S(=O)[O[−]]. En conjunto, la descripción mediante resonancia explica los **entornos piramidales de S y planos de C y N**.

Solución

Para el siguiente recuento de electrones,

$$\text{carga formal} = V - n_{\text{nonbonding}} - \sum (\text{órdenes de enlace}),$$

donde V es el número de electrones de valencia del átomo neutro y $n_{\text{nonbonding}}$ cuenta los **electrones** no enlazantes, no los pares.

5.1

a) Dinitrógeno, $\text{N}\equiv\text{N}$.

La molécula tiene $2(5) = 10$ electrones de valencia. Coloque seis electrones en el enlace triple y deje un par solitario en cada nitrógeno. Ambos átomos tienen octetos, y cada carga formal es

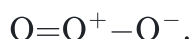
$$5 - 2 - 3 = 0.$$

b) Amoníaco, N .

Hay $5 + 3(1) = 8$ electrones de valencia. Tres enlaces simples nitrógeno–hidrógeno utilizan seis electrones; los dos restantes constituyen un par solitario en el nitrógeno. El nitrógeno tiene un octeto y cada hidrógeno un dueto. Todas las cargas formales son nulas.

c) Ozono, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$.

Hay $3(6) = 18$ electrones de valencia. Dibuje una cadena $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ con un enlace doble y uno simple:



Los enlaces contienen seis electrones. Asigne dos pares solitarios al oxígeno terminal con enlace doble, uno al oxígeno central y tres al oxígeno terminal con enlace simple, con lo que quedan distribuidos los doce electrones restantes.

Las cargas formales son

$$\text{O terminal con enlace doble: } 6 - 4 - 2 = 0,$$

$$\text{O central: } 6 - 2 - 3 = +1,$$

$$\text{O terminal con enlace simple: } 6 - 6 - 1 = -1.$$

Al intercambiar los enlaces simple y doble se obtiene la estructura contribuyente de resonancia equivalente.

d) Trióxido de azufre, $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$.

Hay $6 + 3(6) = 24$ electrones de valencia. Una estructura de Lewis convencional con octeto expandido tiene tres enlaces dobles azufre–oxígeno. Estos utilizan doce electrones; los doce restantes forman dos pares solitarios en cada oxígeno.

El azufre no tiene ningún par solitario y tiene doce electrones en su capa de enlace. Las cargas formales son

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 6 = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

El monóxido de carbono, $[\text{C}^-]\equiv[\text{O}^+]$, tiene $4 + 6 = 10$ electrones de valencia. Un enlace triple y un par solitario en cada átomo proporcionan octetos a ambos átomos.

Las cargas formales se obtienen al repartir por igual los electrones de enlace:

$$\text{FC}(\text{C}) = 4 - 2 - 3 = -1, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1.$$

Para los estados de oxidación, asigne todos los electrones de enlace al oxígeno, que es más electronegativo. El carbono conserva únicamente sus dos electrones no enlazantes, mientras que el oxígeno recibe ocho electrones en total:

$$OS(C) = 4 - 2 = +2, \quad OS(O) = 6 - 8 = -2.$$

Átomo	Carga formal	Estado de oxidación
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

El S,S-dióxido de tiourea tiene

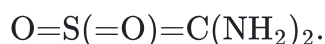
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

electrones de valencia.

Con el esqueleto especificado y cargas formales nulas:

- Cada nitrógeno tiene tres enlaces simples —dos con hidrógeno y uno con carbono— y un par solitario.
- Cada oxígeno tiene un enlace doble con el azufre y dos pares solitarios.
- El carbono requiere una suma de órdenes de enlace de cuatro. Por tanto, sus dos enlaces simples con nitrógeno requieren un enlace doble con el azufre.

La estructura resultante es la del S,S-dióxido de tiourea, $NC(N)=S(=O)=O$:



Así, el azufre tiene tres enlaces dobles y ningún par solitario. La comprobación de las cargas formales es:

Átomo	Electrones no enlazantes	Suma de órdenes de enlace	Carga formal
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
Cada N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
Cada O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
Cada H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

La estructura contiene 24 electrones de enlace y 12 electrones no enlazantes, que suman los 36 requeridos.

5.4

En el modelo VSEPR, un enlace múltiple cuenta como **un dominio electrónico**. Al aplicar el modelo específicamente a la estructura localizada con cargas formales nulas de 5.3 se obtiene:

Parte	Átomo central	Dominios de enlace	Pares solitarios	Tipo VSEPR	Geometría predicha y opción
5.4a	S	3	0	AX_3	b) triangular plana
5.4b	C	3	0	AX_3	b) triangular plana
5.4c	Cada N	3	1	AX_3E	a) piramidal trigonal

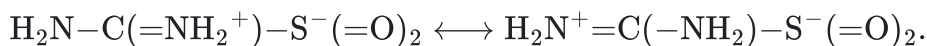
«Triangular plana», en las opciones, es la geometría habitualmente denominada **trigonal plana**.

5.5

El dibujo experimental muestra un entorno piramidal del azufre y una porción $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ plana. La estructura con cargas formales nulas por sí sola no explica estas características.

Partiendo de esa estructura, desplace el par de electrones π del enlace carbono–azufre al azufre y aporte un par solitario de un nitrógeno a un enlace π carbono–nitrógeno. Se trata de una redistribución de electrones para describir la resonancia, sin movimiento de átomos.

Un par adecuado de estructuras contribuyentes del S,S-dióxido de tiourea es:



Sus SMILES son $\text{NC}(=[\text{NH}_2^+])[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$ y $[\text{NH}_2^+]=\text{C}(\text{N})[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$.

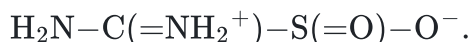
Para dibujar cada estructura contribuyente de forma completa:

- Una el azufre al carbono mediante un **enlace simple**, y a cada oxígeno mediante un **enlace doble**.
- Asigne al azufre **un par solitario y una carga formal de -1** .
- Una el carbono a un nitrógeno mediante un enlace doble. Ese nitrógeno tiene dos enlaces N–H, **ningún par solitario** y una carga formal de $+1$.
- Una el carbono al otro nitrógeno mediante un enlace simple. Ese nitrógeno tiene dos enlaces N–H y **un par solitario**.
- Asigne a cada oxígeno **dos pares solitarios**.
- Obtenga la segunda estructura contribuyente intercambiando los papeles de los dos átomos de nitrógeno.

Las cargas formales no nulas se verifican mediante

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad \text{FC}(\text{N}_{\text{con enlace doble}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

Otras estructuras contribuyentes relacionadas sitúan la carga formal negativa en el oxígeno. Una de ellas es la del S,S-dióxido de tiourea, $\text{NC}(=[\text{NH}_2^+])\text{S}(=\text{O})[\text{O}^-]$:



Aquí el azufre sigue teniendo **un par solitario**, pero su carga formal es nula:

$$\text{FC}(\text{S}) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

El oxígeno con enlace simple tiene tres pares solitarios y una carga de -1 ; el oxígeno con enlace doble tiene dos pares solitarios. Al intercambiar de forma independiente los papeles de los dos nitrógenos y los de los dos oxígenos se obtienen **cuatro estructuras contribuyentes de este tipo**.

Estas descripciones mediante resonancia explican la geometría:

- **Azufre:** tres átomos vecinos enlazados y un par solitario dan un entorno AX_3E , piramidal trigonal.
- **Carbono:** tres dominios de enlace dan un entorno trigonal plano.
- **Nitrógeno:** la deslocalización a lo largo del grupo nitrógeno–carbono–nitrógeno confiere a ambos enlaces carbono–nitrógeno un carácter parcial de enlace doble. Los entornos planos de los nitrógenos permiten el solapamiento orbital requerido.

- **Orientación relativa:** el enlace simple carbono–azufre de estas estructuras contribuyentes permite la disposición no coplanar observada experimentalmente. Las estructuras de Lewis y el modelo VSEPR elemental no determinan el valor numérico del ángulo diedro de 65° .

La solución se comprobó con la solución oficial.

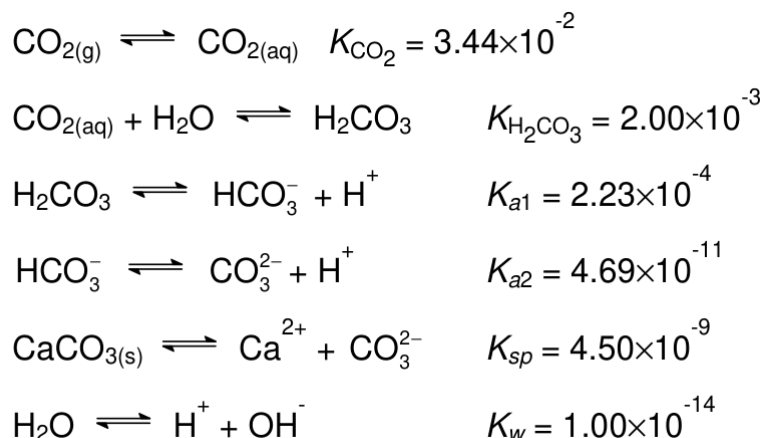
Problema 6: Alcalinidad del agua y solubilidad del CO₂

Alcalinidad del agua y solubilidad del CO₂

La capacidad del agua para aceptar iones H^+ se denomina alcalinidad. La alcalinidad es importante en el tratamiento del agua y en la química y la biología de las aguas naturales. En general, las especies básicas responsables de la alcalinidad del agua son HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- . A valores de pH inferiores a 7, los iones H^+ presentes en el agua reducen significativamente la alcalinidad. Por tanto, la ecuación completa de la alcalinidad en un medio en el que HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- son las únicas especies que contribuyen a ella puede expresarse como

$$\text{alcalinidad} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Las contribuciones de las distintas especies a la alcalinidad dependen del pH. A continuación se muestran las ecuaciones químicas y las constantes de equilibrio pertinentes (a 298 K):



Nota: Deben mostrarse los cálculos.

6.1 Las aguas naturales (agua de ríos o lagos) suelen contener CO₂ disuelto. La proporción $[H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}]$ en un agua con $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ será:

$$(a) : 1.00 : (b).$$

Calcule (a) y (b).

6.2 El CO₂ gaseoso de la atmósfera puede considerarse una especie que contribuye a la alcalinidad del agua en equilibrio con el aire. Calcule la concentración de CO₂ (aq) (mol dm⁻³) en agua pura en equilibrio con aire no contaminado a $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ y 298 K que contiene un 0.0360 % (proporción molar) de CO₂. (Suponga una presión estándar = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$).

Si no puede resolver este apartado, suponga que la concentración de CO₂ (aq) es igual a $1.11 \times 10^{-5} \text{ M}$ para los cálculos posteriores.

La solubilidad (S) del CO_2 en agua puede definirse como

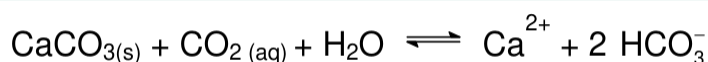
$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

La solubilidad del CO_2 atmosférico en agua en equilibrio con aire no contaminado a 298 K y 1.01×10^5 Pa variará con la alcalinidad.

6-3 Determine la solubilidad del CO_2 atmosférico en agua pura (mol dm^{-3}). Desprecie la disociación del agua.

6.4 Determine la solubilidad del CO_2 atmosférico (mol dm^{-3}) en una disolución de $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH .

A 298 K y 1.01×10^5 Pa, el aire no contaminado está en equilibrio con agua natural saturada de CaCO_3 . Puede establecerse el siguiente equilibrio principal:



6.5 Calcule la constante de equilibrio de la ecuación anterior.

Si no puede resolver este apartado, suponga que la constante de equilibrio es $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$ para los cálculos posteriores.

6.6 Calcule la concentración de Ca^{2+} (mg dm^{-3}) en agua natural saturada de CaCO_3 que está en equilibrio con el CO_2 atmosférico.

Si no puede resolver este apartado, suponga que la concentración de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$ para los cálculos posteriores.

6.7 Determine la alcalinidad (mol/L) de la disolución anterior.

6.8 En un lago subterráneo saturado de CaCO_3 , el agua tiene un contenido elevado de CO_2 . Se encontró que la concentración de Ca^{2+} en este lago alcanzaba los 100 mg dm^{-3} . Suponiendo que el lago y el aire situado sobre él constituyen un sistema cerrado, calcule la presión efectiva de CO_2 (Pa) en el aire que está en equilibrio con este contenido de Ca^{2+} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los resultados tienen en cuenta todos los equilibrios dados, excepto la disociación del agua en **6-3**, tal como se indica. Las alternativas entre paréntesis utilizan la aproximación $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$.

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$, $b = 4.69 \times 10^{-4}$; por tanto, la proporción es $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$.
- **6.2:** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6-3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (20.4 mg dm^{-3} con la aproximación).
- **6.7:** Alcalinidad = $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ con la aproximación).

- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($4.26 \times 10^3 \text{ Pa}$ con la aproximación).

Solución

Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie y nombre	SMILES
CO_2 , dióxido de carbono	<chem>O=C=O</chem>
H_2O , agua	<chem>O</chem>
H_2CO_3 , ácido carbónico	<chem>O=C(O)O</chem>
HCO_3^- , ion hidrogenocarbonato (bicarbonato)	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
CO_3^{2-} , ion carbonato	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
H^+ , ion hidrógeno (protón)	<chem>[H+]</chem>
OH^- , ion hidróxido	<chem>[OH-]</chem>
Ca^{2+} , ion calcio	<chem>[Ca+2]</chem>
Na^+ , ion sodio	<chem>[Na+]</chem>
CaCO_3 , carbonato de calcio	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
NaOH , hidróxido de sodio	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Los SMILES de las sales, que representan iones separados, no describen sus redes cristalinas. Los SMILES tampoco especifican si se trata del estado gaseoso o acuoso ni la solvatación acuosa; H^+ es la abreviatura convencional del protón solvatado.

Se utilizan expresiones de equilibrio para disoluciones ideales, con concentraciones en mol dm^{-3} y una concentración estándar unitaria implícita. El agua pura y el carbonato de calcio sólido tienen actividad unitaria. Para las conversiones de masa, se toma $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$.

6.1

Las dos disociaciones ácidas dan

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Normalizando la concentración de bicarbonato a 1.00,

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = \boxed{4.48 \times 10^{-4}},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{4.69 \times 10^{-4}}.$$

Por tanto, el bicarbonato predomina ampliamente entre estas tres especies a la concentración de iones hidrógeno especificada.

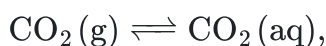
6.2

La fracción molar y la presión parcial del dióxido de carbono son

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa.}$$

Para



la constante de equilibrio dada utiliza la presión relativa a la presión estándar:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

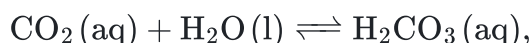
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Esta es la concentración de dióxido de carbono molecular disuelto, no la suma de todas las especies de carbono disueltas.

6-3

La hidratación da



por lo que

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M.}$$

Se define

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

Entonces

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} A}{h^2}.$$

Despreciando la disociación del agua, la electroneutralidad exige

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2} A}{h^2}.$$

La segunda disociación es muy pequeña, por lo que, en una primera aproximación,

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M.}$$

En efecto,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

lo que confirma esa aproximación. Al conservar el pequeño término del carbonato se obtiene

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M.}$$

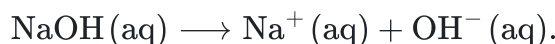
Por tanto,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

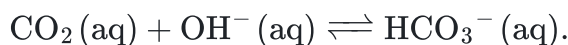
$$\boxed{S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.4

El hidróxido de sodio se disocia completamente:



El dióxido de carbono atmosférico consume hidróxido, principalmente mediante



En consecuencia, la concentración final de hidróxido no es la concentración analítica inicial de hidróxido de sodio. La concentración de sodio, que se conserva, es

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

El equilibrio con la misma atmósfera fija $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y A en los valores obtenidos anteriormente. La electroneutralidad da

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

Así,

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

De forma equivalente,

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

La raíz positiva es

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M},$$

lo que da

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

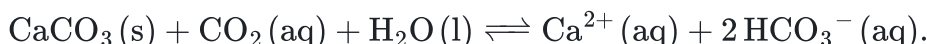
Por tanto,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ &= 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

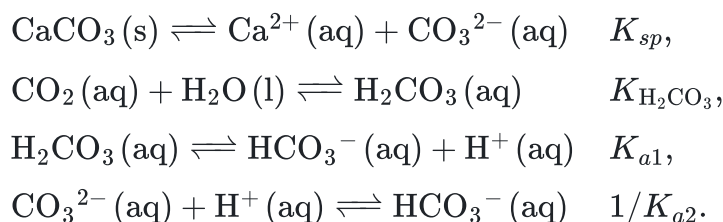
$$\boxed{S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.5

La reacción ajustada requerida es



Se obtiene sumando los siguientes equilibrios:



Al sumar reacciones se multiplican sus constantes de equilibrio, por lo que

$$K_{eq} = \frac{K_{sp}K_{H_2CO_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$\boxed{K_{eq} = 4.28 \times 10^{-5}}$$

Su expresión en términos de actividades es

$$K_{eq} = \frac{a_{Ca^{2+}}a_{HCO_3^-}^2}{a_{CO_2(aq)}}.$$

Con la convención de concentraciones utilizada aquí, la expresión de trabajo es

$$K_{eq} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CO_2(aq)]}.$$

6.6

Sea $x = [Ca^{2+}]$. Si el bicarbonato es el anión predominante, la electroneutralidad da

$$[HCO_3^-] \simeq 2x.$$

El equilibrio principal da entonces

$$K_{eq} \simeq \frac{x(2x)^2}{[CO_2(aq)]},$$

por lo que

$$x \simeq \left(\frac{K_{eq}[CO_2(aq)]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Esta aproximación da

$$[Ca^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = \boxed{20.4 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

Para tener en cuenta todos los equilibrios proporcionados, se utiliza el balance de cargas completo

$$2x + h = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-],$$

junto con

$$[HCO_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

La sustitución da una única ecuación:

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

Su solución positiva es

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Las concentraciones correspondientes de los aniones son

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [CO_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [OH^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

Así, el cálculo completo del equilibrio da

$$[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}.$$

La aproximación de predominio del bicarbonato subestima este resultado en aproximadamente un 1.25%.

6.7

Reordenando el balance de cargas de 6.6,

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Por tanto, para el sistema carbonato de calcio-dióxido de carbono-agua especificado,

$$\text{alcalinidad} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Utilizando el resultado del equilibrio completo,

$$\text{alcalinidad} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\text{alcalinidad} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Si se utiliza en su lugar la concentración aproximada de calcio, se obtiene

$$\text{alcalinidad} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

6.8

Se convierte la concentración de calcio medida:

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

La saturación de carbonato de calcio fija la concentración de carbonato:

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

A partir de la segunda disociación ácida,

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

En consecuencia, el balance de cargas completo es

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

o bien

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1 \right) h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

La raíz correspondiente al agua con un contenido elevado de CO_2 especificada en el enunciado da

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

El equilibrio de 6.5 determina ahora el dióxido de carbono molecular disuelto:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{eq}}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Aplicando la ley de Henry,

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa.}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$$

Con la aproximación más sencilla $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$,

$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{\text{eq}} K_{\text{CO}_2}} = 4.26 \times 10^3 \text{ Pa.}$$

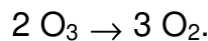
No es necesario conocer el volumen del espacio gaseoso sobre el agua: la composición de la fase acuosa en equilibrio determina la presión parcial de equilibrio requerida.

La solución se comprobó con la solución oficial.

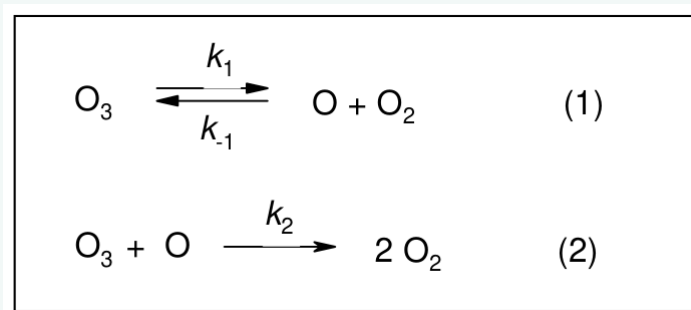
Problema 7: Comportamiento cinético del ozono

El ozono (O_3) es una forma del oxígeno. Es un componente natural de la estratosfera, donde protege a la Tierra de la radiación ultravioleta que destruye la vida. Al absorber luz en esta región, el ozono se convierte en moléculas de dióxígeno.

Para la reacción global de descomposición del ozono,



Uno de los mecanismos propuestos se expresa como



donde k_1 , k_{-1} y k_2 son las constantes de velocidad.

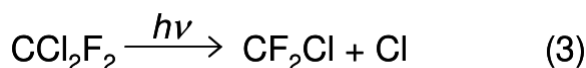
7.1 De acuerdo con el mecanismo anterior, ¿cuáles son las ecuaciones diferenciales de velocidad para la formación (o el consumo) de O_3 , O_2 y O en el instante t , suponiendo que la etapa 2 es irreversible?

7.2 La obtención de la ley de velocidad puede simplificarse mediante suposiciones adecuadas. Suponiendo que la concentración de átomos de O alcanza rápidamente el equilibrio, su concentración puede expresarse mediante la constante de equilibrio de la reacción (1). La segunda etapa es la determinante de la velocidad. Bajo esta aproximación de equilibrio, deduzca la ecuación diferencial de velocidad para la desaparición de O_3 en función de las concentraciones de O_2 y O_3 .

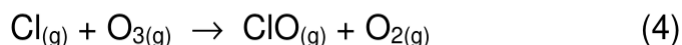
7.3 Otra suposición frecuente es que las velocidades de producción y consumo de átomos de oxígeno son iguales (esto se denomina estado estacionario). Bajo la aproximación del estado estacionario, es decir, $d[\text{O}]/dt = 0$, demuestre que la ecuación de velocidad es:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Una vía de destrucción del ozono ($2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$) en la alta atmósfera está catalizada por los freones. Por ejemplo, cuando el CCl_2F_2 (freón-12) migra hacia la alta atmósfera, la fotólisis ultravioleta del CCl_2F_2 puede dar lugar a átomos de Cl según la siguiente reacción:



7.4 El átomo de cloro puede actuar como catalizador de la destrucción del ozono. Se propone la siguiente primera etapa lenta de un mecanismo catalizado por Cl :



Suponiendo un mecanismo de dos etapas, proponga la segunda etapa del mecanismo.

7.5 La energía de activación de la destrucción del ozono catalizada por Cl es de 2.1 kJ mol^{-1} , mientras que la energía de activación de la reacción en ausencia de catalizador es de 14.0 kJ mol^{-1} . Estime el cociente entre la constante de velocidad de la reacción catalizada y la de la reacción no catalizada a 25°C . Suponga que el factor de frecuencia es el mismo para ambas reacciones.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 7.1

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}]. \end{aligned}$$

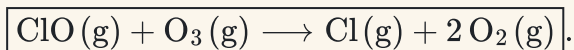
- **7.2** Con la cancelación literal de las velocidades directa e inversa en el equilibrio,

$$\left[-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \right].$$

• 7.3

$$\left[-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \right].$$

• 7.4



• 7.5

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

—un cociente adimensional de aproximadamente 120.

Solución

A continuación se identifican las especies que aparecen en el mecanismo.

Fórmula	Nombre	SMILES
O ₃	Ozono	O=[O+][O-]
O ₂	Dioxígeno	O=O
O	Átomo de oxígeno	[O]
Cl	Átomo de cloro	[Cl]
ClO	Radical monóxido de cloro	Cl[O]
CCl ₂ F ₂	Diclorodifluorometano (freón-12)	FC(F)(Cl)Cl
CF ₂ Cl	Radical clorodifluorometilo	F[C](F)Cl

El SMILES del ozono representa una de sus estructuras resonantes; la molécula real es angular y presenta enlaces oxígeno–oxígeno equivalentes. Estos SMILES no especifican los estados de espín electrónico, incluido el estado fundamental triplete del dioxígeno. La fotólisis mostrada en la reacción (3) implica la ruptura homolítica del enlace carbono–cloro, en la que cada fragmento radicalario recibe uno de los electrones del enlace.

7.1

Para las reacciones elementales



se definen las velocidades de los procesos elementales

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

Cada proceso directo de la etapa (1) consume una molécula de ozono y produce un átomo de oxígeno y una molécula de dioxígeno. El proceso inverso tiene los efectos opuestos. Cada proceso de la etapa (2) consume una molécula de ozono y un átomo de oxígeno y produce dos moléculas de dioxígeno. Por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

La sustitución da las tres ecuaciones desarrolladas que figuran en las respuestas.

Como comprobación del balance atómico,

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

Si las concentraciones se expresan en mol L^{-1} , k_1 tiene unidades de s^{-1} , mientras que k_{-1} y k_2 tienen unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

7.2

Para el equilibrio en la etapa (1),

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

por lo que

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

Al aplicar la cancelación literal en el equilibrio $v_1 = v_{-1}$ al balance de ozono de 7.1, se obtiene

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}}.$$

Esta expresión es de segundo orden respecto al ozono y de orden menos uno respecto al dióxígeno. La cancelación en el equilibrio utilizada aquí difiere de la condición de estado estacionario que se impone a continuación.

7.3

La condición de estado estacionario para los átomos de oxígeno es

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3])[\text{O}].$$

En consecuencia,

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

La misma condición puede escribirse como

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

Al sustituirla en el balance de ozono,

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

Así,

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}}.$$

El factor de dos tiene un origen estequiométrico: la etapa (2) consume una molécula de ozono, mientras que la reacción neta en sentido directo de la etapa (1) consume otra molécula de ozono para reponer el átomo de oxígeno utilizado en la etapa (2).

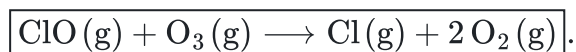
7.4

La segunda etapa debe consumir el intermedio monóxido de cloro, regenerar el catalizador de cloro y completar la reacción global $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$.

Al restar la primera etapa dada,



de la reacción global requerida, se obtiene



Al sumar estas dos etapas se cancelan tanto Cl como ClO, y queda



La etapa propuesta conserva un átomo de cloro y cuatro átomos de oxígeno. El cloro se regenera y, por tanto, es el catalizador; el monóxido de cloro se forma y posteriormente se consume y, por tanto, es un intermedio.

7.5

La ecuación de Arrhenius es

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

Como se supone que los factores de frecuencia son iguales,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT} \right).$$

La diferencia entre las energías de activación y la temperatura son

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1}, \\ T &= 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}. \end{aligned}$$

Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp \left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

Por tanto,

$$\boxed{\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Plegamiento de proteínas

La mayoría de las proteínas suelen existir únicamente en dos formas, la forma nativa (N) y la forma desplegada (U) cuando se desnaturalizan térmica o químicamente, sin concentraciones apreciables de otros intermediarios estables en equilibrio con las formas nativa y desplegada. Para estas proteínas, el equilibrio de plegamiento-desplegamiento puede describirse mediante la siguiente ecuación química sencilla:



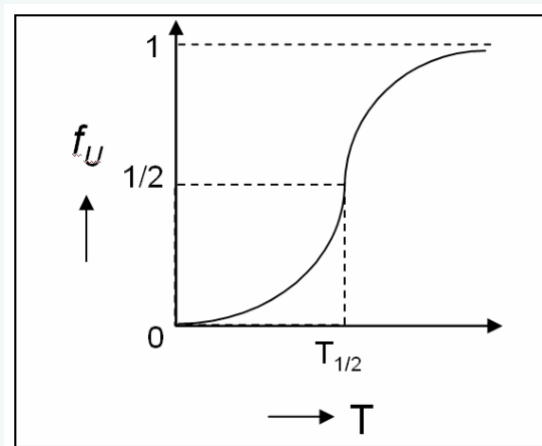
donde N y U representan el estado plegado (estado nativo) y el estado desplegado (estado desnaturalizado) de la proteína, respectivamente. $K(T)$ es la constante de equilibrio del proceso a la temperatura absoluta T .

8.1 ¿Cuál es la constante de equilibrio del proceso cuando los estados nativo y desnaturalizado están presentes en proporciones iguales en el equilibrio?

8.2 ¿Cuál es la variación de energía libre estándar del proceso ($\Delta G^\circ(T)$) cuando los estados nativo y desnaturalizado están presentes en proporciones iguales en el equilibrio? Exprese su respuesta en unidades del SI.

8.3 Si $(C_N)_{\text{eq}}$ y $(C_U)_{\text{eq}}$ representan las concentraciones de equilibrio de N y U en disolución, respectivamente, y C es la concentración total de la proteína, la fracción de la proteína total que está desplegada en condiciones de equilibrio viene dada por $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. Deduzca una expresión para f_U en función de la constante de equilibrio K . Muestre todos los pasos en la hoja de respuestas.

Cuando una proteína se desnaturaliza al aumentar la temperatura de la disolución, la fracción de proteína desplegada aumenta con la temperatura, como se muestra en la siguiente figura.



El punto medio de la curva de desnaturalización viene dado por $f_U = \frac{1}{2}$ y $T = T_{1/2}$. Esta última suele denominarse temperatura de desnaturalización. A temperaturas superiores a $T_{1/2}$, f_U aumenta por encima de $\frac{1}{2}$, pero a temperaturas inferiores a $T_{1/2}$, f_U disminuye por debajo de $\frac{1}{2}$.

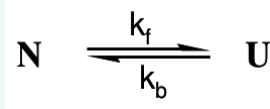
8.4 ¿Cuál es el signo de $\Delta G^\circ(T)$ a temperaturas inferiores y superiores a $T_{1/2}$? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- a) Negativo tanto por debajo como por encima de $T_{1/2}$.
- b) Positivo tanto por debajo como por encima de $T_{1/2}$.
- c) Positivo por debajo de $T_{1/2}$, pero negativo por encima de $T_{1/2}$.
- d) Negativo por debajo de $T_{1/2}$, pero positivo por encima de $T_{1/2}$.

8.5 ¿Cómo varía la variación de energía libre de Gibbs estándar del proceso cuando la temperatura (i) aumenta por encima de $T_{1/2}$ y (ii) disminuye por debajo de $T_{1/2}$? Seleccione su respuesta entre las siguientes opciones.

- a) Disminuye en ambos casos.
- b) Aumenta en ambos casos.
- c) Aumenta por encima de $T_{1/2}$, pero disminuye por debajo de $T_{1/2}$.
- d) Disminuye por encima de $T_{1/2}$, pero aumenta por debajo de $T_{1/2}$.

La cinética del desplegamiento y del replegamiento de una proteína se ha convertido recientemente en un campo de estudio intenso. Podríamos reescribir la ecuación química del proceso de la siguiente manera:



donde k_f y k_b representan las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa, respectivamente, suponiendo que tanto el proceso directo como el inverso son etapas elementales que siguen una cinética de primer orden.

8.6 Para la ecuación química sencilla y las etapas cinéticas elementales utilizadas para describir el proceso de plegamiento-desplegamiento de la proteína expuesto anteriormente, ¿cuál es la relación entre la constante de equilibrio K y las constantes de velocidad k_f y k_b ?

8.7 Deduzca una ley de velocidad para el proceso global, es decir, dC_U/dt , en función únicamente de las constantes de velocidad, C_U y $(C_U)_{eq}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1:** $K = 1$, adimensional.
- **8.2:** $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$.
- **8.3:** $f_U = \frac{K}{1 + K}$.
- **8.4: (c)** — positivo por debajo de $T_{1/2}$, negativo por encima de $T_{1/2}$.
- **8.5: (d)** — con respecto a su valor a $T_{1/2}$, ΔG° disminuye al calentar por encima del punto medio y aumenta al enfriar por debajo de él.

- 8.6: $K = \frac{k_f}{k_b}$.

- 8.7: $\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b)[(C_U)_{eq} - C_U]$.

Solución

En todo lo que sigue, el proceso directo es el desplegamiento, $N \longrightarrow U$. Las etiquetas representan las conformaciones nativa y desplegada de la misma proteína. Su estructura molecular no está especificada, por lo que no se puede asignar un SMILES único; además, los SMILES convencionales no describen la conformación de plegamiento.

8.1

Para el equilibrio entre dos estados $N \rightleftharpoons U$, la constante de equilibrio en el modelo de concentraciones utilizado aquí es

$$K(T) = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}}.$$

Las proporciones iguales implican concentraciones iguales, lo que da

$$K(T) = 1.$$

El cociente, y por tanto K , es adimensional.

8.2

La energía de Gibbs estándar de reacción y la constante de equilibrio satisfacen

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T).$$

Utilizando $K = 1$,

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

8.3

La conservación de la concentración total de proteína da

$$C = (C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}.$$

Puesto que

$$(C_U)_{eq} = K(C_N)_{eq},$$

la fracción desplegada es

$$\begin{aligned} f_U &= \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}} \\ &= \frac{K(C_N)_{eq}}{(1 + K)(C_N)_{eq}} \\ &= \frac{K}{1 + K}. \end{aligned}$$

De forma equivalente,

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

Por debajo del punto medio de desnaturalización,

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

Por tanto, $\ln K < 0$, y puesto que $R, T > 0$,

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

Por encima del punto medio,

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

Por lo tanto, la respuesta es **(c)**:

$$\begin{cases} \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\ \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}. \end{cases}$$

8.5

A $T_{1/2}$, las poblaciones iguales dan $K = 1$ y $\Delta G^\circ = 0$.

(i) El calentamiento por encima de $T_{1/2}$ aumenta la fracción desplegada, lo que da $K > 1$. En consecuencia, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ se vuelve negativa: **disminuye con respecto a su valor en el punto medio**.

(ii) El enfriamiento por debajo de $T_{1/2}$ disminuye la fracción desplegada, lo que da $K < 1$. En consecuencia, ΔG° se vuelve positiva: **aumenta con respecto a su valor en el punto medio**.

Por tanto, la opción prevista es

$$\boxed{(d)}.$$

8.6

Las velocidades de las reacciones directa e inversa de primer orden son

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

En el equilibrio, estas velocidades son iguales:

$$k_f (C_N)_{eq} = k_b (C_U)_{eq}.$$

Reordenando,

$$\boxed{K = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}} = \frac{k_f}{k_b}}.$$

Ambas constantes de velocidad de primer orden tienen unidades del SI s^{-1} , por lo que su cociente es adimensional.

8.7

A temperatura constante, la velocidad neta de formación de proteína desplegada es

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

La concentración total de proteína se conserva:

$$C_N + C_U = C.$$

Sustituyendo $C_N = C - C_U$,

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

En el equilibrio, la derivada se anula, por lo que

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{eq}.$$

Al eliminar C se obtiene la ley de velocidad solicitada:

$$\boxed{\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{eq} - C_U]}.$$

Esta predice correctamente un aumento de C_U cuando está por debajo de su valor de equilibrio y una disminución cuando está por encima de él. Con las concentraciones expresadas en mol m^{-3} , la velocidad tiene unidades de $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

La solución se comprobó con la solución oficial.