

IChO 2006

Problemas teóricos y soluciones · Gyeongsan, Corea · 11 problemas teóricos con soluciones completas

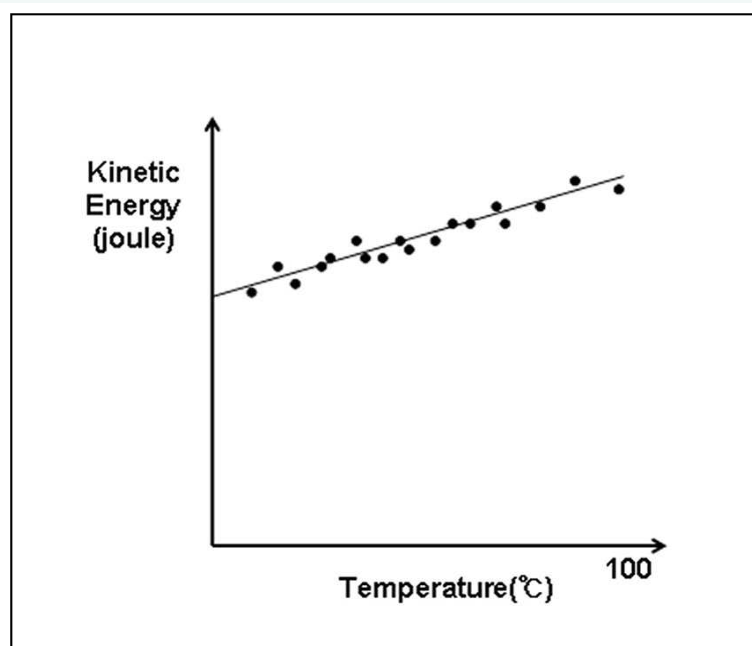
eulersolve.org/icho/2006/

Problema 1: El número de Avogadro

Se dispersan gotas esféricas de agua en argón gaseoso. A 27 °C, cada gota tiene un diámetro de 1.0 micrómetro y experimenta colisiones con el argón. Suponga que no se producen colisiones entre las gotas. Se determinó que la velocidad cuadrática media de estas gotas era de 0.50 cm s^{-1} a 27 °C. La densidad de una gota de agua es de 1.0 g cm^{-3} .

1.1 Calcule la energía cinética media ($mv^2/2$) de esta gota a 27 °C. El volumen de una esfera viene dado por $(4/3) \pi r^3$, donde r es el radio.

Si se modifica la temperatura, también cambiarán el tamaño y la velocidad de la gota. Se observa que la energía cinética media de una gota entre 0 °C y 100 °C es una función lineal de la temperatura. Suponga que sigue siendo lineal por debajo de 0 °C.



En el equilibrio térmico, la energía cinética media es la misma independientemente de las masas de las partículas (teorema de equipartición).

La capacidad calorífica específica a volumen constante del argón gaseoso (peso atómico, 40) es de $0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1.2. Calcule el número de Avogadro sin utilizar la ley de los gases ideales, la constante de los gases ni la constante de Boltzmann.

Respuestas

- 1.1: $\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ por gota.
- 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Solución

1.1

El radio y la densidad de la gota en unidades del SI son

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Por tanto, su masa es

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

La velocidad cuadrática media es

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

Dado que $v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$, la energía cinética media de traslación es

$$\begin{aligned} \overline{E}_k &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

Con dos cifras significativas,

$$\boxed{\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

En el tratamiento clásico utilizado en este problema, la energía cinética media de traslación se extrapola a cero en el cero absoluto. Por consiguiente, la dependencia lineal de la temperatura indicada tiene la forma

$$\overline{E}_k = aT,$$

donde T es la temperatura absoluta. A 27°C ,

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

por lo que el incremento de energía por partícula y por kelvin es

$$a = \frac{d\overline{E}_k}{dT} = \frac{\overline{E}_k(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Según el principio de equipartición enunciado, un átomo de argón tiene la misma energía cinética media de traslación que una gota a la misma temperatura. Por tanto, el mismo valor de a se aplica a cada átomo de argón.

El argón es monoatómico, por lo que su energía térmica en este tratamiento clásico es energía cinética de traslación. A volumen constante, la capacidad calorífica molar es, por tanto,

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\bar{E}_k}{dT} = N_A a.$$

La capacidad calorífica específica proporcionada da

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m} T_0}{\bar{E}_k(T_0)} \\ &= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Con dos cifras significativas,

$$\boxed{N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

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

Problema 2: Detección del hidrógeno

El hidrógeno está muy extendido en el universo. La vida en el universo se basa, en última instancia, en el hidrógeno.

2.1 Hay aproximadamente 1×10^{23} estrellas en el universo. Suponga que son como nuestro Sol (radio, 700,000 km; densidad, 1.4 g cm^{-3} ; 3/4 de hidrógeno y 1/4 de helio en masa). Estime el número de protones estelares en el universo con una cifra significativa.

En la década de 1920, Cecilia Payne descubrió mediante el análisis espectral de la luz estelar que el hidrógeno es el elemento más abundante en la mayoría de las estrellas.

2.2 La transición electrónica de un átomo de hidrógeno se rige por $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$, donde n es el número cuántico principal y C es una constante. Para detectar la transición $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ (656.3 nm en la serie de Balmer), primero es necesario excitar el electrón del átomo de hidrógeno desde el estado fundamental hasta el estado $n = 2$. Calcule la longitud de onda (en nm) de la línea de absorción en la luz estelar correspondiente a la transición $\Delta E(1 \rightarrow 2)$.

2.3 Según la ley de Wien, la longitud de onda (λ) correspondiente a la intensidad máxima de la luz emitida por un cuerpo negro a una temperatura T viene dada por $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$. Calcule la temperatura superficial de una estrella cuya radiación de cuerpo negro presenta un máximo de intensidad correspondiente a la excitación $n = 1 \rightarrow n = 2$ del hidrógeno.

El estado fundamental del hidrógeno se desdobra en dos niveles hiperfinos debido a la interacción entre el momento magnético del protón y el del electrón. En 1951, Purcell descubrió una línea espectral a 1420 MHz debida a la transición hiperfina del hidrógeno en el espacio interestelar.

2.4 El hidrógeno en el espacio interestelar no puede ser excitado electrónicamente por la luz estelar. Sin embargo, la radiación cósmica de fondo, equivalente a 2.7 K, puede provocar la transición hiperfina. Calcule la temperatura de un cuerpo negro cuyo máximo de intensidad corresponde a la transición de 1420 MHz.

2.5 Wien generó iones de hidrógeno mediante una descarga en hidrógeno gaseoso a muy baja presión y determinó el valor de e/m , que resultó ser el más alto entre los distintos gases ensayados. En 1919, Rutherford bombardeó nitrógeno con partículas alfa y observó la emisión de una partícula con carga positiva que resultó ser el ion de hidrógeno observado por Wien. Rutherford denominó a esta partícula «protón». Complete el espacio en blanco.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** 1×10^{80} protones estelares, incluidos los protones de los núcleos de helio.
- **2.2:** 121.5 nm , la longitud de onda de absorción Lyman- α .
- **2.3:** $2.4 \times 10^4 \text{ K}$.
- **2.4:** $1.4 \times 10^{-2} \text{ K}$, utilizando la forma de la ley de Wien en función de la longitud de onda que se proporciona.
- **2.5:** ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. La partícula emitida es un protón, el catión hidrógeno-1, $[1\text{H}^+]$.

Solución

2.1

Para esta estimación, considere que el hidrógeno es hidrógeno-1 y el helio es helio-4, con masas molares de aproximadamente 1 g mol^{-1} y 4 g mol^{-1} , respectivamente. Utilice $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

El radio de cada estrella es

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

Por tanto, su masa es

$$\begin{aligned} M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\ &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}. \end{aligned}$$

Cada núcleo de hidrógeno contiene un protón y cada núcleo de helio contiene dos. Así, el número de protones por estrella es

$$\begin{aligned} N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\ &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\ &= 1.060 \times 10^{57}. \end{aligned}$$

Al multiplicar por el número de estrellas se obtiene

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

Con una cifra significativa,

$$\boxed{N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}}.$$

2.2

La variación de energía del átomo en la transición de emisión $3 \rightarrow 2$ es

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

Por tanto, el fotón emitido tiene una energía positiva

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

Para la absorción desde $n = 1$ hasta $n = 2$,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

Al tomar el cociente se eliminan h , c y C :

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

Por consiguiente,

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27}(656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

de modo que

$$\boxed{\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}}.$$

Esta es la línea Lyman- α en el ultravioleta.

2.3

Utilizando la longitud de onda obtenida en 2.2 y la constante de Wien proporcionada,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

La constante de Wien tiene dos cifras significativas, por lo que se obtiene

$$\boxed{T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}}.$$

2.4

Primero convierta la frecuencia de la transición en una longitud de onda, utilizando $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$:

$$\nu = 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}.$$

Esta es la línea del hidrógeno de aproximadamente 21 cm. Aplicando la forma de la ley de Wien en función de la longitud de onda proporcionada en 2.3,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Por tanto,

$$\boxed{T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}}.$$

La radiación de fondo de 2.7 K puede, aun así, proporcionar fotones a esta frecuencia porque un cuerpo negro emite en un intervalo continuo de longitudes de onda.

2.5

La partícula alfa incidente es un núcleo de helio-4, $[^4\text{He}+2]$. El protón emitido es un catión hidrógeno-1, $[^1\text{H}+]$.

Considerando que el blanco de nitrógeno es nitrógeno-14, escriba la reacción con un núcleo residual desconocido:



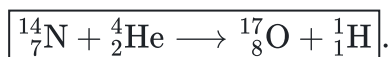
La conservación del número de nucleones da

$$14 + 4 = A + 1 \quad \Rightarrow \quad A = 17.$$

La conservación de la carga nuclear da

$$7 + 2 = Z + 1 \quad \Rightarrow \quad Z = 8.$$

El número atómico 8 identifica al oxígeno, por lo que el núcleo residual es oxígeno-17. La reacción completa es



Ambos miembros contienen 18 nucleones y una carga nuclear total de $+9e$. La ecuación describe una transformación nuclear; no se especifican las capas electrónicas ni los enlaces químicos.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Química interestelar

Se cree que la química interestelar primitiva fue un preludio de la vida en la Tierra. Las moléculas pueden formarse en el espacio mediante reacciones heterogéneas en la superficie de partículas de polvo, a menudo llamadas granos de hielo interestelar (IIGs). Imagine la reacción entre átomos

de H y C en la superficie de un IIG que da lugar a CH. El producto CH puede desorberse de la superficie o seguir reaccionando, mediante migración superficial, con átomos de H adsorbidos para formar CH₂, CH₃, etc.

Dependiendo de la energía con la que una molécula «salta» desde el sitio al que está anclada, abandona la superficie de forma permanente (desorción) o regresa a una nueva posición en ella (migración). Las velocidades de desorción y de salto migratorio siguen la fórmula de Arrhenius, $k = A \exp(-E/RT)$, donde k es la constante de velocidad de desorción o de salto migratorio, A es la frecuencia de salto y E es la energía de activación del proceso correspondiente.

3.1 La desorción de CH de la superficie del IIG sigue una cinética de primer orden. Calcule el tiempo medio de residencia de CH en la superficie a 20 K. Suponga que $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2 Considere el tiempo mínimo que tardaría una unidad de CH en desplazarse desde su posición inicial hasta el lado opuesto de un IIG mediante saltos migratorios sucesivos. Suponga que la energía de activación de la migración (E_{mig}) es 6 kJ mol^{-1} y que el IIG es una esfera de radio $0.1 \text{ } \mu\text{m}$. Cada salto migratorio hace avanzar lateralmente la molécula 0.3 nm . Muestre los cálculos y elija su respuesta entre las opciones (a) – (e) siguientes.

- (a) $t \leq 1 \text{ día}$
- (b) $10 \text{ días} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$
- (c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$
- (d) $10^7 \text{ yrs} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$
- (e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 Considere la reacción de CO con H₂ para formar H₂CO. La energía de activación sobre un catalizador metálico es 20 kJ mol^{-1} , y el formaldehído se produce a una velocidad de 1 molécula/s por sitio a 300 K. Estime la velocidad de formación de formaldehído por sitio si la reacción tiene lugar a 20 K.

3.4 ¿Qué conjunto contiene todas las afirmaciones verdaderas? Rodee una opción con un círculo.

- (a) La mayoría de las especies CH se desorben de la superficie del IIG antes de encontrarse con otros reactivos mediante migración superficial.
- (b) Los IIGs pueden facilitar la transformación de moléculas simples en otras más complejas en el espacio interestelar.
- (c) Para que una reacción en el IIG transcurra a una velocidad apreciable durante la edad del Universo ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$), la barrera energética de la reacción debe ser inexistente o despreciable.

☐ (a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$.

- **3.2:** $t \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ días}$; elija **(b)**.
- **3.3:** Velocidad de formación de formaldehído (C=O):
 $r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ moléculas s}^{-1} \text{ site}^{-1}$.
- **3.4:** Rodee **(b, c)** con un círculo, dentro del modelo térmico de Arrhenius del problema.

Solución

Utilice $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$.

3.1 — Tiempo medio de residencia

La especie adsorbida es el metilidino, CH, cuyo SMILES es [CH]. Su unión al grano no está representada por este SMILES.

Para una desorción de primer orden, la probabilidad de que una molécula permanezca adsorbida tras un tiempo t es

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}.$$

Por tanto, su tiempo medio de residencia es

$$\tau = \int_0^{\infty} P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}.$$

La constante de velocidad de desorción es

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

Esta es la vida media; el período de semidesorción sería, en cambio, $(\ln 2)/k_{\text{des}}$.

3.2 — Tiempo mínimo de migración

Utilice la misma temperatura y frecuencia de salto que en 3.1. La constante de velocidad de migración es

$$\begin{aligned} k_{\text{mig}} &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{6000}{8.314 \times 20}\right] \\ &= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

El tiempo medio de espera por salto es, en consecuencia,

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}.$$

El camino más corto sobre la superficie entre puntos opuestos de una esfera es la mitad de una circunferencia máxima:

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Si cada salto hace avanzar la molécula a lo largo de este camino, el número de saltos necesario es

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3.$$

Por tanto, la estimación del tiempo de recorrido por el camino más corto es

$$\begin{aligned} t &= N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}} \\ &\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s} \\ &\approx 56.8 \text{ días} \approx 0.156 \text{ yr.} \end{aligned}$$

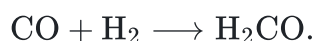
Así,

Elija (b): $10 \text{ días} \leq t \leq 10^2 \text{ yr.}$

Esta estimación supone que todos los saltos hacen avanzar la molécula hacia el punto opuesto. La migración aleatoria requiere, en general, más saltos.

3.3 — Formación de formaldehído a 20 K

La reacción ajustada es



Las especies son monóxido de carbono, CO, [C-]#[O+]; hidrógeno molecular, H₂, [H][H]; y formaldehído (metanal), H₂CO, C=O.

Suponiendo la misma energía de activación y el mismo factor preexponencial efectivo de velocidad a ambas temperaturas, la relación entre las velocidades según Arrhenius es

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

Sustituyendo $E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$,

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

Puesto que $r_{300} = 1 \text{ molécula s}^{-1} \text{ site}^{-1}$,

$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ moléculas s}^{-1} \text{ site}^{-1}.$

3.4 — Evaluación de las afirmaciones

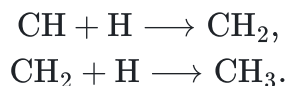
(a) Falsa. La migración es enormemente más rápida que la desorción:

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{6000}{8.314 \times 20} \right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

Así, en ausencia de reacción, una especie de metilidino puede realizar aproximadamente 4.7×10^{15} saltos migratorios en promedio antes de desorberse. La migración ofrece numerosas oportunidades de encontrarse con otros reactivos adsorbidos.

(b) Verdadera. Los granos retienen los reactivos y permiten que se encuentren mediante migración superficial. Las adiciones sucesivas de hidrógeno pueden dar lugar a especies más complejas:





Aquí, los átomos de carbono e hidrógeno tienen los SMILES [C] y [H]; el metileno, CH₂, tiene el SMILES [CH2]; y el radical metilo, CH₃, tiene el SMILES [CH3]. Estas ecuaciones describen especies en la superficie. Los SMILES no especifican sus enlaces con la superficie ni sus multiplicidades de espín.

(c) Verdadera en el modelo de activación térmica considerado. A 20 K, incluso la barrera de 20 kJ mol⁻¹ de 3.3 hace que la reacción sea despreciable a lo largo de la edad del Universo indicada. El número esperado de moléculas de formaldehído formadas por sitio en ese tiempo es

$$\begin{aligned}r_{20}t_{\text{Universe}} &= (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1})(10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ &\approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto, para que la química activada térmicamente transcurra a una velocidad apreciable, la barrera de reacción debe ser inexistente o suficientemente pequeña.

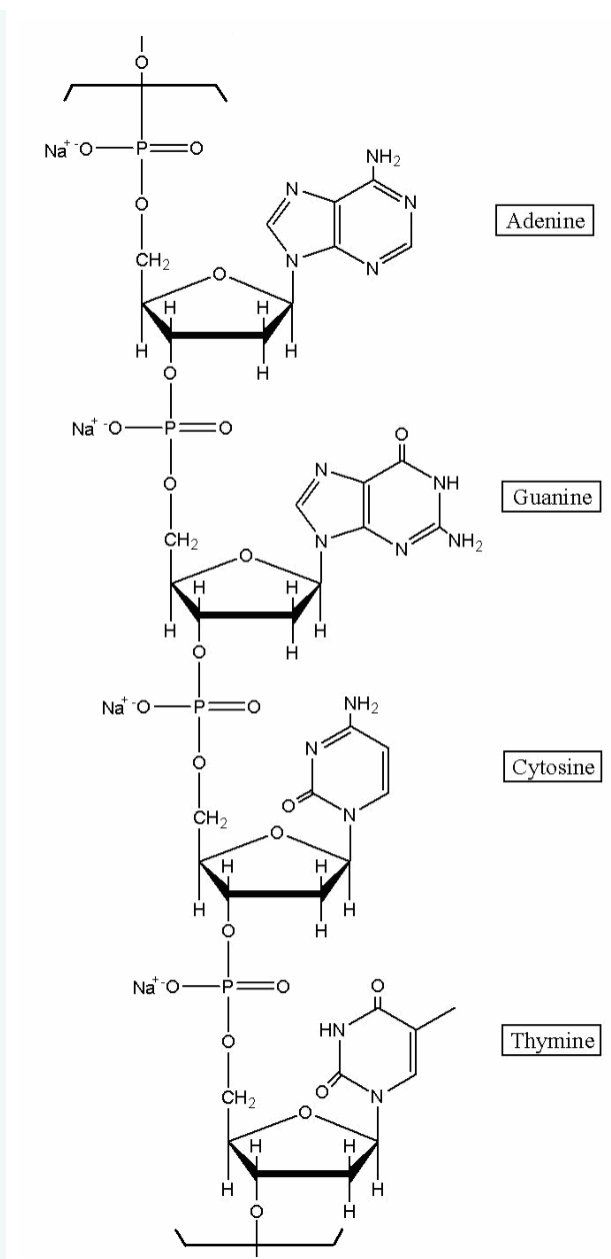
En consecuencia, rodee con un círculo

$$(b, c).$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: La química del ADN

4.1 En 1944, Oswald Avery aisló un material genético y demostró mediante análisis elemental que se trataba de una sal sódica del ácido desoxirribonucleico. Se muestra un segmento de ADN con una masa fórmula de 1323.72.



Suponiendo que el ADN contiene cantidades equimolares de las cuatro bases, indique el número de átomos de **H** por átomo de **P**. Calcule (con 3 cifras significativas) el porcentaje en masa teórico de **H** esperado en el análisis elemental del ADN.

4.2 Chargaff extrajo las bases separadas y determinó sus concentraciones midiendo la absorbancia UV. Se utilizó la ley de Beer-Lambert para obtener la concentración molar. Chargaff descubrió las siguientes relaciones molares entre las bases del ADN:

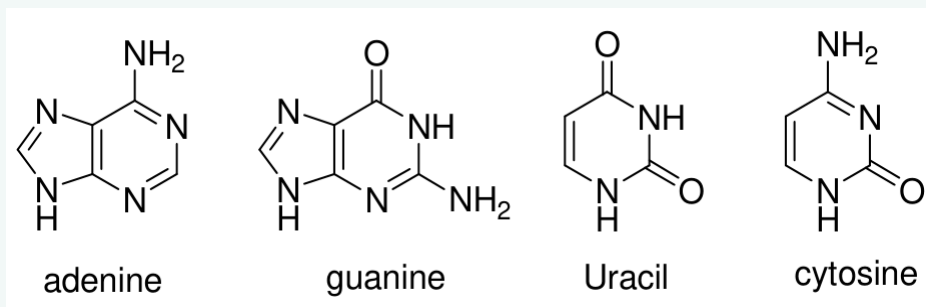
adenina/guanina = 1.43	timina/citosina = 1.43
adenina/timina = 1.02	guanina/citosina = 1.02

El descubrimiento de Chargaff sugirió que las bases podrían formar pares en el ADN. Watson y Crick señalaron en su célebre artículo de 1953 en *Nature*: «No ha escapado a nuestra atención que el apareamiento específico que hemos postulado sugiere de inmediato un posible mecanismo de copia del material genético».

Dibuje las estructuras del apareamiento específico que se encuentra en el ADN. Indique los enlaces de hidrógeno. Omita el esqueleto de azúcar-fosfato.

4.3 Pueden producirse mutaciones mediante apareamientos de bases distintos de los anteriores. Dibuje las estructuras de tres pares de bases alternativos cualesquiera.

4.4 Se ha demostrado en el laboratorio la plausibilidad de la formación de bases púricas y pirimidínicas en la atmósfera prebiótica de la Tierra a partir de HCN , NH_3 y H_2O . Indique el número mínimo de moléculas de HCN y H_2O necesarias para formar los siguientes compuestos.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1: 11.25 átomos de hidrógeno por átomo de fósforo;** contenido teórico de hidrógeno del **3.43% en masa**.
- **4.2: Adenina–timina**, con **dos** enlaces de hidrógeno, y **guanina–citosina**, con **tres** enlaces de hidrógeno. A continuación se presentan las estructuras y las asignaciones precisas de los enlaces de hidrógeno.
- **4.3:** Tres ejemplos son los pares **guanina–timina con apareamiento oscilante**, **iminoadenina–citosina** y **guanina–adenina**, cada uno con los dos enlaces de hidrógeno especificados a continuación.
- **4.4:** Números mínimos de moléculas por molécula de base:

Base	HCN	H ₂ O
Adenina	5	0
Guanina	5	1
Uracilo	4	2
Citosina	4	1

Solución

4.1 — Contenido de hidrógeno del ADN sódico

La estructura representada es un segmento interno de ADN sódico con la secuencia 5'-AGCT-3'. Su SMILES como fragmento de cadena, que incluye la estereoquímica del azúcar y los contraiones de sodio, es:

P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@@H]1O.[Na+].[Na+].[Na+].[Na+]

El primer * representa el oxígeno 3' del residuo precedente y el último representa el fósforo del fosfato siguiente. Estos marcadores se encuentran fuera del segmento considerado en el recuento.

Cada residuo de azúcar tiene siete átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono: uno, dos, uno, uno y dos en C1', C2', C3', C4' y C5', respectivamente. Los grupos fosfodiéster sódicos internos no aportan átomos de hidrógeno adicionales.

Cada base unida tiene un hidrógeno menos que la base libre correspondiente, porque su enlace glucosídico sustituye un hidrógeno N-H.

Base unida	Átomos de hidrógeno en la base	Átomos de hidrógeno en el azúcar	Total
Adenina	4	7	11
Guanina	4	7	11
Citosina	4	7	11
Timina	5	7	12
Total	17	28	45

Por tanto, el segmento contiene 45 átomos de hidrógeno y cuatro átomos de fósforo:

$$\frac{N_H}{N_P} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

El segmento considerado en el recuento tiene la composición C₃₉H₄₅N₁₅Na₄O₂₄P₄, coherente con la masa fórmula proporcionada.

Utilizando $M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\text{Porcentaje en masa de hidrógeno} = \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

Con tres cifras significativas,

$$3.43\% \text{ de hidrógeno en masa}.$$

4.2 — Pares de bases complementarios normales

Las relaciones adenina/timina y guanina/citosina son ambas aproximadamente iguales a la unidad. Estas sugieren las estequiometrías complementarias A:T = 1 : 1 y G:C = 1 : 1. Los donadores y aceptores de enlaces de hidrógeno de las bases representadas respaldan estos apareamientos.

Las estructuras covalentes requeridas son:

Base	SMILES
Adenina (A)	Nc1ncnc2[nH]cnc12
Timina (T)	Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O
Guanina (G)	Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1
Citosina (C)	Nc1cc[nH]c(=O)n1

Estos son los SMILES de las bases libres. En el ADN, el hidrógeno en N9 de una purina o en N1 de una pirimidina se sustituye por la unión al azúcar. Esos sitios de unión no participan en los enlaces de hidrógeno enumerados aquí.

Para los dibujos solicitados, coloque las bases apareadas aproximadamente en el mismo plano, con sus bordes de Watson–Crick enfrentados. Trace una línea discontinua desde cada hidrógeno donador indicado hasta su aceptor:

Par	Donador del enlace de hidrógeno	Aceptor
A–T	N6–H de la adenina	O4 de la timina
A–T	N3–H de la timina	N1 de la adenina
G–C	N4–H de la citosina	O6 de la guanina
G–C	N1–H de la guanina	N3 de la citosina
G–C	N2–H de la guanina	O2 de la citosina

Aquí, N6 de la adenina, N4 de la citosina y N2 de la guanina son los nitrógenos de los grupos amino exocíclicos; los átomos de oxígeno numerados son oxígenos carbonílicos.

Por tanto, **A–T tiene dos enlaces de hidrógeno**, mientras que **G–C tiene tres**. Los SMILES especifican la conectividad covalente; la tabla especifica los enlaces de hidrógeno intermoleculares y la disposición requerida para los dibujos.

4.3 — Tres pares de bases alternativos

Los siguientes son tres posibles pares de bases mal apareadas.

1. Par guanina–timina con apareamiento oscilante

Utilice las estructuras habituales de la guanina y la timina indicadas en 4.2. Desplace lateralmente las bases con respecto a una disposición de Watson–Crick de modo que:

- N1–H de la guanina done un enlace de hidrógeno a O2 de la timina.
- N3–H de la timina done un enlace de hidrógeno a O6 de la guanina.

Dibuje estos dos enlaces de hidrógeno con líneas discontinuas. O6 de la guanina y O2 de la timina son los aceptores.

2. Par iminoadenina–citosina

Utilice el **tautómero imino de la adenina**, neutro y poco frecuente, N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12, junto con la citosina habitual.

Con respecto a la adenina habitual, este tautómero presenta un hidrógeno transferido del grupo amino exocíclico N6 al N1 del anillo, con el consiguiente reordenamiento de los dobles enlaces. En consecuencia, N1–H es un donador y el N6 imínico exocíclico es un aceptor.

Coloque las bases con sus correspondientes bordes de apareamiento enfrentados y dibuje:

- N4–H de la citosina donando un enlace de hidrógeno a N6 de la iminoadenina.
- N1–H de la iminoadenina donando un enlace de hidrógeno a N3 de la citosina.

Así se forman dos enlaces de hidrógeno.

3. Par guanina–adenina

Utilice las estructuras habituales de la guanina y la adenina de 4.2, con sus bordes de Watson–Crick enfrentados. Dibuje:

- N6–H de la adenina donando un enlace de hidrógeno a O6 de la guanina.
- N1–H de la guanina donando un enlace de hidrógeno a N1 de la adenina.

Así se forman dos enlaces de hidrógeno. Dado que ambas bases son purinas, esta disposición es más ancha que un par purina–pirimidina normal y requiere una distorsión de la geometría local del ADN.

4.4 — Cantidades mínimas de precursores necesarias

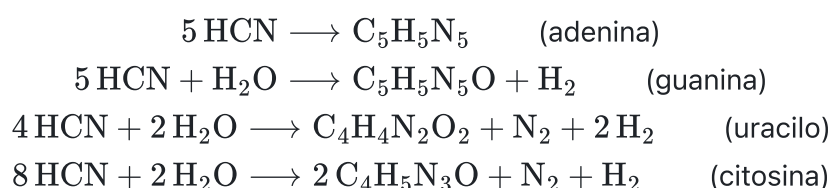
Las sustancias de partida son **cianuro de hidrógeno**, $C\equiv N$; **amoníaco**, N ; y **agua**, O .

El cianuro de hidrógeno es la única fuente de carbono, por lo que se necesita al menos una molécula de HCN por cada átomo de carbono del producto. El agua es la única fuente de oxígeno, por lo que se necesita al menos una molécula de H_2O por cada átomo de oxígeno. El amoníaco no contiene ni carbono ni oxígeno y no puede reducir estos límites inferiores.

La adenina, la guanina y la citosina tienen las estructuras indicadas en 4.2. El **uracilo** tiene el SMILES $O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1$.

Producto	Fórmula molecular	Mínimo de HCN	Mínimo de H_2O
Adenina	$C_5H_5N_5$	5	0
Guanina	$C_5H_5N_5O$	5	1
Uracilo	$C_4H_4N_2O_2$	4	2
Citosina	$C_4H_5N_3O$	4	1

Estos mínimos son compatibles con la conservación de todos los átomos. Por ejemplo, los siguientes **balances globales formales** permiten alcanzarlos:



Los productos adicionales de estos balances formales son **dinitrógeno**, $N\equiv N$, y **dihidrógeno**, $[H][H]$. La ecuación de la citosina produce dos moléculas, por lo que se necesitan cuatro HCN y una H_2O por molécula.

Estas ecuaciones establecen la coherencia estequiométrica; no afirman que existan vías experimentales ni subproductos concretos, que el problema no especifica.

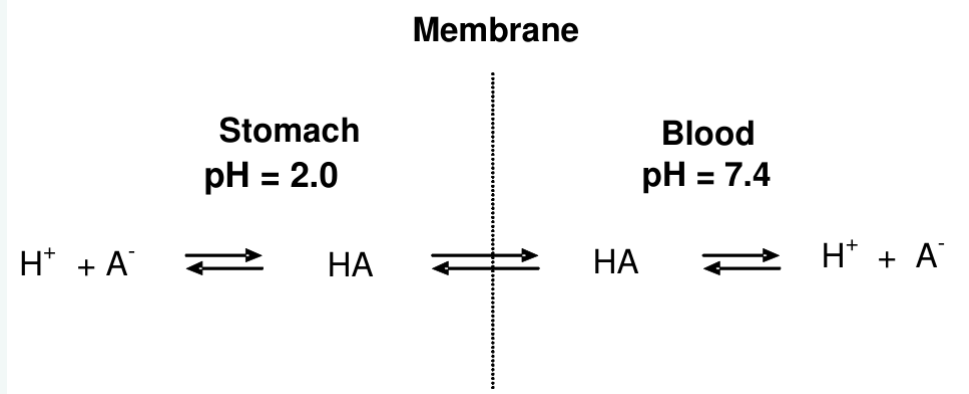
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Química ácido-base

5.1 Calcule $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HSO_4^-]$ y $[SO_4^{2-}]$ en una disolución de ácido sulfúrico de $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ a 25°C). En sus cálculos puede utilizar ecuaciones de balance de materia y de carga. Expresé la respuesta con dos cifras significativas.

5.2 Calcule el volumen de disolución 0.80 M de NaOH que debe añadirse a una disolución acuosa de 250 cm^3 que contiene 3.48 cm^3 de ácido fosfórico concentrado para preparar una disolución reguladora de $\text{pH } 7.4$. Expresé la respuesta con tres cifras significativas. ($\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, pureza = 85 % en masa, densidad = 1.69 g/cm^3 , $M_r = 98.00$) ($pK_1 = 2.15$, $pK_2 = 7.20$, $pK_3 = 12.44$).

5.3 La eficacia de un fármaco depende en gran medida de su capacidad para ser absorbido y pasar al torrente sanguíneo. La química ácido-base desempeña un papel importante en la absorción de los fármacos.



Suponga que la forma iónica (A^-) de un fármaco débilmente ácido no atraviesa la membrana, mientras que la forma neutra (HA) la atraviesa libremente. Suponga también que se establece un equilibrio de modo que la concentración de HA es la misma a ambos lados. Calcule el cociente entre la concentración total ($[HA] + [A^-]$) de aspirina (ácido acetilsalicílico, $pK = 3.52$) en la sangre y la del estómago.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** $[H^+] = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[HSO_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **5.2:** $1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3$ de disolución de hidróxido de sodio 0.80 M .
- **5.3:** $\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3$.

Solución

5.1

Las especies químicas y sus SMILES son:

Especie	SMILES
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Ion hidrógeno (protón), H^+	<chem>[H+]</chem>
Ion hidróxido, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ion hidrogenosulfato, HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
Ion sulfato, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Agua, H_2O	<chem>O</chem>

Los SMILES de los oxoaniones muestran representaciones de Lewis concretas; los órdenes de enlace y las cargas localizados no reflejan plenamente la resonancia.

La primera disociación del ácido sulfúrico se considera completa:



Los equilibrios restantes son

$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]},$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Como la concentración analítica del ácido es comparable a 10^{-7} M, debe incluirse la contribución del agua.

Sean $C = 1.0 \times 10^{-7}$ M y $h = [\text{H}^+]$. El balance de materia del sulfato da

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C,$$

y el balance de carga da

$$h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Combinando el balance de materia con las expresiones de equilibrio,

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}.$$

Por tanto,

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

Dado que $h \ll K_2$, una excelente aproximación es

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

cuya solución positiva es

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

Al resolver la ecuación completa de balance se obtiene $h = 2.4141964 \times 10^{-7}$ M, lo que confirma la aproximación. Por sustitución se obtiene

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M}. \end{aligned}$$

Por tanto, con dos cifras significativas,

$$\begin{aligned} &= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}. \end{aligned}$$

5.2

Las especies químicas adicionales son:

Especie	SMILES
Hidróxido de sodio, NaOH	[Na+] . [OH-]
Ácido fosfórico, H ₃ PO ₄	O=P(O)(O)O
Ion dihidrogenofosfato, H ₂ PO ₄ ⁻	O=P(O)(O)[O-]
Ion hidrogenofosfato, HPO ₄ ²⁻	O=P(O)([O-])[O-]
Ion fosfato, PO ₄ ³⁻	O=P([O-])([O-])[O-]

La cantidad de ácido fosfórico es

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol}.$$

A pH 7.4, las principales especies de fosfato son H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻, porque este pH es cercano a $pK_2 = 7.20$. Las otras formas son despreciables:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25}, \\ \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}. \end{aligned}$$

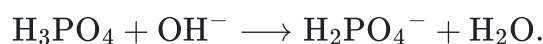
El equilibrio pertinente de la disolución reguladora es



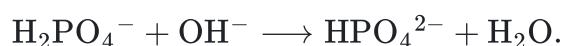
En consecuencia,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

La adición de hidróxido neutraliza primero un protón de cada molécula de ácido fosfórico:



El hidróxido añadido posteriormente convierte parte del dihidrogenofosfato en hidrogenofosfato:



Sean x mol los que experimentan esta segunda neutralización. Las cantidades finales son aproximadamente x mol de HPO₄²⁻ y $n - x$ mol de H₂PO₄⁻. El volumen final, común a ambas especies, se cancela:

$$\frac{x}{n - x} = 1.584893.$$

Por tanto,

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol.}$$

La cantidad total de hidróxido necesaria es

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol,}$$

de modo que

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

Así, con las tres cifras significativas solicitadas,

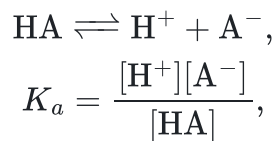
$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

El volumen inicial de 250 cm^3 afecta a las concentraciones finales, pero se cancela en el cociente de concentraciones de la disolución reguladora. La inclusión de todas las especies de fosfato y de los iones hidrógeno e hidróxido libres residuales no modifica la respuesta redondeada.

5.3

Aquí, HA es la aspirina (ácido acetilsalicílico), CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O, y A^- es el ion acetilsalicilato, CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]. La ionización elimina el protón del grupo ácido carboxílico; el grupo éster permanece intacto.

Para el equilibrio



por lo que

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

La concentración total del fármaco en cualquiera de los dos compartimentos es, por tanto,

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

En el equilibrio a través de la membrana,

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

Utilizando el pH de la sangre de 7.4 y el pH del estómago de 2.0 indicados en la figura,

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4 - 3.52}}{1 + 10^{2.0 - 3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3}.$$

El pH más alto de la sangre favorece la forma ionizada, que no puede atravesar la membrana. Esto produce una concentración total del fármaco mucho mayor en la sangre, aunque las concentraciones de la forma neutra sean iguales.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Electroquímica

El agua es una molécula muy estable, abundante en la Tierra y esencial para la vida. Por ello, durante mucho tiempo se pensó que el agua era un elemento químico. Sin embargo, poco después de la invención de una pila voltaica en 1800, Nicholson y Carlyle descompusieron el agua en hidrógeno y oxígeno mediante electrólisis.

6.1 El agua puede considerarse hidrógeno oxidado por el oxígeno. Por tanto, el hidrógeno puede recuperarse mediante la reducción del agua, utilizando una disolución acuosa de sulfato de sodio, en un electrodo de platino conectado al terminal negativo de una batería. La disolución cerca del electrodo se vuelve básica. Escriba una semirreacción ajustada para la reducción del agua.

6.2 El agua también puede considerarse oxígeno reducido por el hidrógeno. Por tanto, el oxígeno puede recuperarse mediante la oxidación del agua en el electrodo de Pt conectado al terminal positivo. Escriba una semirreacción ajustada para la oxidación del agua.

6.3 Cuando se utiliza cobre en ambos electrodos, solo se genera gas en uno de ellos durante la etapa inicial de la electrólisis. Escriba la semirreacción que tiene lugar en el electrodo que no genera gas.

Otra especie presente en la disolución que puede reducirse es el ion sodio. La reducción del ion sodio a sodio metálico no ocurre en disolución acuosa porque el agua se reduce primero. Sin embargo, como descubrió Humphrey Davy en 1807, el sodio puede obtenerse mediante la electrólisis de cloruro de sodio fundido.

6.4 A partir de estas observaciones, relacione las semirreacciones con el potencial estándar de reducción (en voltios).

Reducción del ion cobre (Cu^{2+})	+0.340
Reducción del oxígeno	-2.710
Reducción del agua	-0.830
Reducción del ion sodio (Na^+)	0.000
Reducción del ion hidrógeno	+1.230

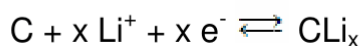
El potencial del electrodo se ve afectado por otras reacciones que tienen lugar alrededor de él. El potencial del electrodo de Cu^{2+}/Cu en una disolución de Cu^{2+} 0.100 M cambia a medida que precipita $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Expresé las respuestas a los siguientes problemas con 3 cifras significativas. La temperatura es de 25 °C. Tenga en cuenta que $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

6.5 La precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ comienza a $\text{pH} = 4.84$. Determine el producto de solubilidad de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6.6 Calcule el potencial estándar de reducción para $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6.7 Calcule el potencial del electrodo a $\text{pH} = 1.00$.

El óxido de litio y cobalto y un carbono especial son los componentes activos de los electrodos positivo y negativo, respectivamente, de una batería recargable de litio. Durante los ciclos de carga y recarga, tienen lugar las siguientes semirreacciones reversibles.



La cantidad total de energía que una batería puede almacenar se expresa en mAh. Una batería con una capacidad nominal de 1500 mAh puede alimentar durante 15 horas un dispositivo que consume 100 miliamperios.

6.8 El grafito tiene sitios de intercalación de litio entre sus capas. Suponiendo una estequiometría máxima de intercalación de carbono a litio de 6 : 1, calcule la capacidad de carga teórica de 1.00 gramo de grafito para intercalar litio. Expresar la respuesta en mAh/g con 3 cifras significativas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$.
- **6.2:** $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$.
- **6.3:** $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.
- **6.4:** Ion cobre: +0.340 V; oxígeno: +1.230 V; agua: -0.830 V; ion sodio: -2.710 V; ion hidrógeno: 0.000 V.
- **6.5:** $K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}$.
- **6.6:** $E^\circ = -0.231 \text{ V}$.
- **6.7:** $E = +0.310 \text{ V}$.
- **6.8:** 372 mAh g^{-1} .

Todos los potenciales de electrodo se expresan con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Solución

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

Especie	Nombre	SMILES
H_2O	Agua	O
H_2	Hidrógeno	[H][H]
O_2	Oxígeno	O=O
H^+	Ion hidrógeno, o protón	[H+]
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
Cu^{2+}	Ion cobre(II)	[Cu+2]

Especie	Nombre	SMILES
Na ⁺	Ion sodio	[Na+]
Li ⁺	Ion litio	[Li+]

El hidróxido de cobre(II), Cu(OH)₂, puede representarse en términos de su composición como [Cu+2] · [OH-] · [OH-]. Esto especifica su fórmula iónica, pero no describe su coordinación en estado sólido ni su estructura cristalina. Los metales, el grafito y el grafito con litio intercalado son sólidos de estructura extendida sin SMILES moleculares finitos. El SMILES del oxígeno especifica la conectividad, pero no codifica su estado fundamental triplete.

Para los cálculos, utilice la aproximación habitual de disolución ideal, $a_i \simeq [i]/c^\circ$, donde $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, y actividades unitarias para los sólidos puros y el agua líquida. Las constantes estándar son

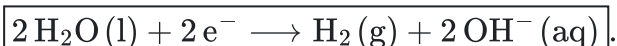
$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad M_C = 12.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

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

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593 \text{ V}.$$

6.1 — Reducción del agua

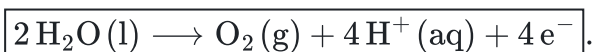
El electrodo negativo suministra electrones y es el cátodo. El hidrógeno del agua se reduce del estado de oxidación +1 al 0:



Tanto los átomos como la carga están balanceados. La producción de iones hidróxido explica por qué la disolución cerca de este electrodo se vuelve básica.

6.2 — Oxidación del agua

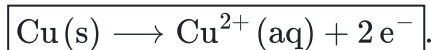
El electrodo positivo retira electrones y es el ánodo. El oxígeno del agua se oxida del estado de oxidación -2 al 0:



La producción de iones hidrógeno hace que la disolución cerca de este electrodo se vuelva ácida.

6.3 — Electrodos de cobre

En el ánodo de cobre, se oxida el propio cobre en lugar del agua:



Por tanto, el ánodo se disuelve sin generar gas. Inicialmente, antes de que los iones cobre(II) lleguen al cátodo en cantidades apreciables, la reducción del agua en él produce hidrógeno, como en el apartado 6.1.

6.4 — Identificación de los potenciales estándar de reducción

Las correspondencias correctas, con las semirreacciones de reducción ajustadas correspondientes, son:

Reducción	Semirreacción	E° / V
Ion cobre	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
Oxígeno	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.230
Agua	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.830
Ion sodio	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.710
Ion hidrógeno	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000

El potencial de reducción del ion hidrógeno es cero por definición del electrodo estándar de hidrógeno.

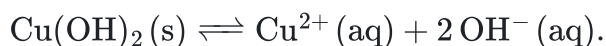
El agua se reduce con mayor facilidad que los iones sodio, por lo que su potencial de reducción es más positivo. Por tanto, los dos valores negativos corresponden al agua, -0.830 V , y a los iones sodio, -2.710 V , respectivamente.

La disolución del cobre en el ánodo ocurre preferentemente frente al desprendimiento de oxígeno. Esto identifica la oxidación del cobre como la más fácil de esas dos oxidaciones y asigna el menor potencial de reducción restante al par del cobre: $+0.340 \text{ V}$. A la reducción del oxígeno le corresponde $+1.230 \text{ V}$.

El valor del oxígeno se refiere a la semirreacción en medio ácido que se muestra en la tabla; el valor de reducción del agua se refiere a la semirreacción que produce iones hidróxido.

6.5 — Producto de solubilidad del hidróxido de cobre(II)

El equilibrio de disolución es



Al inicio de la precipitación, la concentración de cobre(II) sigue siendo 0.100 mol L^{-1} . Dado que $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

por lo que

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9.16} \text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Así,

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 \\ &= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\ &= 4.7863 \times 10^{-20}. \end{aligned}$$

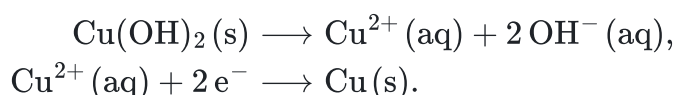
Por tanto,

$$\boxed{K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}}.$$

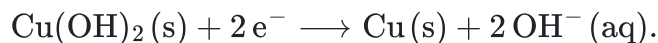
Esta es la constante de equilibrio adimensional al utilizar la concentración estándar indicada; el producto de concentraciones correspondiente tiene unidades de $\text{mol}^3 \text{ L}^{-3}$.

6.6 — Potencial estándar de reducción del hidróxido de cobre(II)

Suma el equilibrio de disolución a la reducción del cobre(II):



La suma es la semirreacción requerida:



Las energías de Gibbs estándar son aditivas:

$$\Delta G_{\text{diss}}^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^\circ = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ.$$

Así,

$$-2FE^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ,$$

lo que da

$$E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}.$$

Aquí $\log_{10} K_{\text{sp}} = -19.32$, por lo que

$$\begin{aligned} E^\circ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\ &= -0.231479 \text{ V}. \end{aligned}$$

Con tres cifras significativas,

$$\boxed{E^\circ = -0.231 \text{ V}}.$$

6.7 — Potencial del electrodo a pH 1.00

A $\text{pH} = 1.00$,

$$[\text{H}^+] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

El producto de actividades iónicas es

$$Q_{\text{sp}} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}.$$

En consecuencia, el hidróxido de cobre(II) no precipita y la concentración de cobre(II) permanece en 0.100 mol L^{-1} . Utilice la ecuación de Nernst para

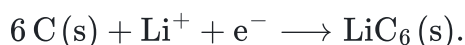
$$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- &\longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) : \\ E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\ &= 0.310420 \text{ V}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{E = +0.310 \text{ V}}.$$

6.8 — Capacidad de carga teórica del grafito

Para la relación máxima de carbono a litio de 6 : 1, la intercalación puede escribirse como



Cada ion litio intercalado requiere un electrón. Por tanto, seis moles de carbono corresponden a un mol de electrones transferidos. El litio ocupa sitios entre las capas del grafito.

Para 1.00 g de grafito,

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol.}$$

La carga es

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C.}$$

Dado que

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C,}$$

la capacidad específica es

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}}.$$

Aunque el enunciado describe la capacidad nominal como una cantidad de energía, los mAh miden carga eléctrica. Para calcular la energía almacenada también sería necesario conocer el voltaje de la batería.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Economía del hidrógeno

El hidrógeno tiene una mayor densidad energética por unidad de masa que el carbono. Por ello, históricamente se ha tendido hacia combustibles con un mayor contenido de hidrógeno: carbón → petróleo → gas natural → hidrógeno. La producción económicamente viable y el almacenamiento seguro del hidrógeno son dos grandes obstáculos para la implantación satisfactoria de una economía del hidrógeno.

7.1 Considere hidrógeno en una botella a 80 MPa y 25 °C. Utilizando la ley de los gases ideales, estime la densidad del hidrógeno en la botella en kg m^{-3} .

7.2 Calcule la relación entre el calor generado al quemar hidrógeno y el calor generado al quemar el mismo peso de carbono. La diferencia se debe en gran medida al hecho de que el isótopo más abundante del hidrógeno no tiene ningún neutrón y el hidrógeno no tiene ninguna capa electrónica interna. $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$.

7.3 Calcule el trabajo máximo teórico producido por la combustión de 1 kg de hidrógeno (a) mediante un motor eléctrico que utiliza una pila de combustible de hidrógeno y (b) mediante una máquina térmica que funciona entre 25 °C y 300 °C. El rendimiento (trabajo realizado/calor absorbido) de una máquina térmica ideal que funciona entre T_{cold} y T_{hot} viene dado por $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si la pila de combustible funciona a 1 W y con la diferencia de potencial estándar, ¿durante cuánto tiempo funcionará el motor eléctrico y con qué intensidad de corriente?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1:** $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$, utilizando la ley de los gases ideales.
- **7.2:** $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$ para masas iguales de combustible.
- **7.3(a):** $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$.
- **7.3(b):** $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$.
- **7.3, funcionamiento a 1 W:** $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73 \text{ años}$, con $I \approx 0.813 \text{ A}$, y una tensión estándar de la pila de $E^\circ \approx 1.23 \text{ V}$.

Estos valores utilizan $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$.

Solución

Utilizamos

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

Las especies moleculares implicadas son el hidrógeno molecular, H_2 , [H][H]; el oxígeno molecular, O_2 , O=O; el agua, H_2O , O; y el dióxido de carbono, CO_2 , O=C=O. Se considera el carbono elemental en forma de grafito, cuya red extendida no tiene una representación SMILES molecular única.

7.1 — Densidad del hidrógeno comprimido

De la ley de los gases ideales,

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

por lo que

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

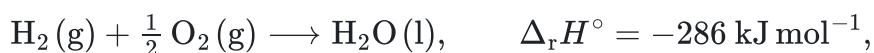
Sustituyendo en unidades del SI,

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 65.1 \text{ kg m}^{-3}.$$

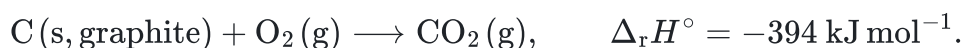
Esta es la estimación solicitada basada en el modelo de gas ideal.

7.2 — Calor liberado por masas iguales

Las reacciones de combustión ajustadas son



y



Las entalpías de reacción son iguales a las entalpías de formación de los productos proporcionadas, porque cada reactivo es un elemento en su estado estándar.

Los valores absolutos del calor liberado por gramo son

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$

$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

Por tanto, para masas iguales,

$$\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32.$$

7.3(a) — Trabajo máximo de la pila de combustible y el motor eléctrico

A temperatura y presión constantes, el trabajo eléctrico máximo suministrado por una pila de combustible reversible es la disminución de la energía de Gibbs:

$$W_{\text{electrical, max}} = -n\Delta_r G^\circ.$$

Un motor eléctrico ideal convierte todo este trabajo eléctrico en trabajo mecánico.

Para la reacción de combustión del hidrógeno,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Utilizando los valores de entropía proporcionados para 298 K a 298.15 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

La cantidad de sustancia de hidrógeno en 1 kg es

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$W_{\text{max}} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ J}}.$$

7.3(b) — Trabajo máximo de la máquina térmica

Las temperaturas deben expresarse en kelvin:

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

El rendimiento de Carnot es

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

Utilizando la entalpía de combustión proporcionada, el calor disponible a partir de 1 kg de hidrógeno es

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

En el modelo idealizado de máquina térmica especificado en el problema,

$$W_{\max} = \eta_{\max} Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^8 \text{ J}) = \boxed{6.81 \times 10^7 \text{ J}}.$$

7.3 — Tiempo de funcionamiento e intensidad de corriente a 1 W

Cada átomo de hidrógeno cambia su estado de oxidación de 0 en H_2 a +1 en el agua. En consecuencia, la combustión de una molécula de H_2 transfiere dos electrones a través del circuito externo.

Por tanto, la tensión estándar de la pila se obtiene a partir de

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ : \\ E^\circ = \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}.$$

Como la potencia eléctrica es $P = E^\circ I$,

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

A una potencia constante de $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$, el tiempo máximo de funcionamiento es

$$t = \frac{W_{\text{electrical,max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

Utilizando 365.25 días por año,

$$\boxed{t \approx 3.73 \text{ años}}.$$

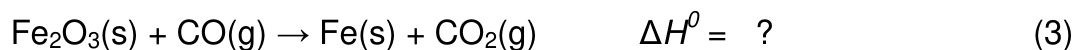
Si, en su lugar, se utilizan las masas molares redondeadas $M(\text{H}_2) = 2.00$ y $M(\text{C}) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$, los resultados correspondientes son 64.5 kg m^{-3} , 4.36, 119 MJ, 68.6 MJ y 3.76 años. La tensión y la intensidad de corriente no cambian.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Química de los óxidos de hierro

El núcleo del hierro es el más estable de todos los elementos y, por tanto, el hierro se acumula en el núcleo de las estrellas gigantes rojas masivas, donde tiene lugar la nucleosíntesis de muchos elementos esenciales para la vida (como C, N, O, P, S, etc.). Como resultado, entre los elementos pesados, el hierro es bastante abundante en el universo. El hierro también es abundante en la Tierra.

El desarrollo de una tecnología para reducir el óxido de hierro a hierro fue un paso clave en la civilización humana. A continuación se resumen las reacciones principales que tienen lugar en el alto horno.



8.1 Indique el agente reductor en cada reacción.

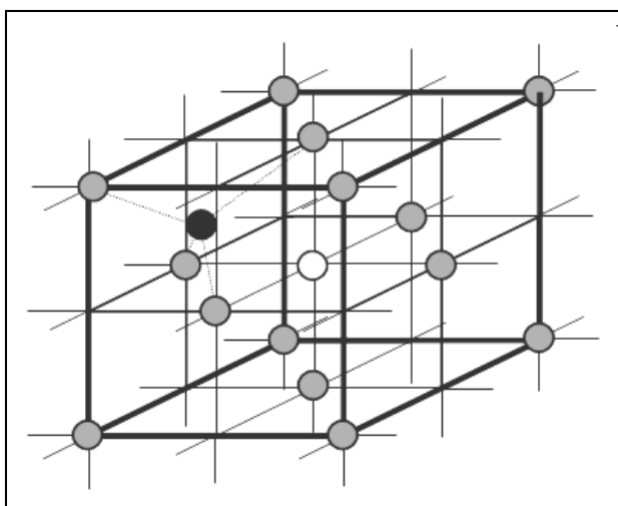
8.2 Ajuste la reacción (3) y calcule la constante de equilibrio de la reacción (3) a 1200 °C.

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}): \text{Fe}(\text{s}) = 27.28, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40, \text{C}(\text{s}) = 5.74, \text{CO}(\text{g}) = 197.674, \\ \text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$$



En la fabricación de cerámica celadón, el Fe_2O_3 se reduce parcialmente en un horno de carbón vegetal a óxidos mixtos de Fe_3O_4 y FeO . La cantidad de los distintos óxidos parece estar relacionada con el color «místico» de la cerámica celadón. El propio Fe_3O_4 (magnetita) es un óxido mixto que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} y pertenece a un grupo de compuestos de fórmula general AB_2O_4 . Los iones óxido forman una disposición cúbica centrada en las caras. La figura muestra la disposición de los oxígenos (círculos grises) y posiciones representativas para los cationes divalentes A y trivalentes B. El círculo oscuro representa un hueco tetraédrico y el círculo blanco, un hueco octaédrico.



8.3 ¿Cuántos huecos octaédricos disponibles para los iones de hierro hay en una unidad de AB_2O_4 ? Algunos huecos son compartidos por unidades vecinas.

El AB_2O_4 puede adoptar una estructura de espinela normal o inversa. En la estructura de espinela normal, dos iones B ocupan dos de los huecos octaédricos y un ion A ocupa uno de los huecos tetraédricos. En una estructura de espinela inversa, uno de los dos iones B ocupa un hueco tetraédrico. El otro ion B y el ion A ocupan huecos octaédricos.

8.4 ¿Qué porcentaje de los huecos tetraédricos disponibles está ocupado por iones Fe^{2+} o Fe^{3+} en el Fe_3O_4 ?

8.5 El Fe_3O_4 tiene una estructura de espinela inversa. Dibuje el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino del Fe^{2+} y distribuya los electrones. La energía de apareamiento electrónico es mayor que la energía de desdoblamiento del campo octaédrico.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

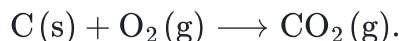
- **8.1:** (1) Carbono, $\text{C}(\text{s})$; (2) carbono, $\text{C}(\text{s})$; (3) monóxido de carbono, CO , $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$.
- **8.2:** $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$. A 1200°C , $K \approx 47.9$, adimensional, utilizando los datos termodinámicos proporcionados sin correcciones por temperatura.
- **8.3:** $\boxed{4}$ huecos octaédricos disponibles por unidad fórmula de AB_2O_4 .
- **8.4:** El $\boxed{12.5\%}$ de los huecos tetraédricos disponibles está ocupado.
- **8.5:** El hierro(II), Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, presenta coordinación octaédrica y espín alto: $t_{2g}^4 e_g^2$. Los tres orbitales inferiores contienen un par de electrones y dos electrones individuales; cada uno de los dos superiores contiene un electrón. Hay **cuatro electrones desapareados**.

Solución

8.1 — Agentes reductores

El agente reductor es la especie que se oxida.

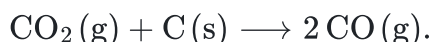
1. La reacción (1) es



El carbono pasa del estado de oxidación 0 al +4, mientras que el oxígeno pasa de 0 a -2. Por tanto, **el carbono es el agente reductor**.

Las especies moleculares son el dióxigeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$, y el dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

2. La reacción (2) es



El carbono presente inicialmente como $\text{C}(\text{s})$ pasa de 0 a +2. El carbono presente inicialmente en el dióxido de carbono pasa de +4 a +2. Por tanto, **el carbono sólido es el agente reductor**.

El producto es el monóxido de carbono, CO , $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$.

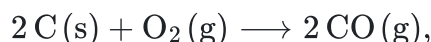
3. En la reacción (3), el carbono del monóxido de carbono pasa de +2 a +4, mientras que el hierro del óxido de hierro(III) pasa de +3 a 0. Por tanto, **el monóxido de carbono es el agente reductor**.

8.2 — Ecuación ajustada y constante de equilibrio

Deben producirse dos átomos de hierro por unidad fórmula de óxido de hierro(III). Sus tres átomos de oxígeno convierten tres moléculas de monóxido de carbono en dióxido de carbono:



Primero se obtiene la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono. Al sumar las reacciones (1) y (2) se obtiene



con una entalpía de

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reacción (1) también da

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando una entalpía estándar de formación nula para el hierro elemental,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La entropía estándar de reacción es

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= [2S^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] \\ &\quad - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}(\text{g}))] \\ &= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\ &= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

No se proporcionan capacidades caloríficas ni datos de transiciones de fase, por lo que se utilizan estos valores de entalpía y entropía sin correcciones por temperatura. A

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

la variación de energía de Gibbs estándar es

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\ &= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Puesto que

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

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

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

y, por tanto,

$$\boxed{K = e^{3.868} \approx 47.9}.$$

Para fases sólidas puras y gases ideales, la constante de equilibrio adimensional es

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^3.$$

8.3 — Número de huecos octaédricos disponibles

El ion óxido es O^{2-} , [O-2]. Su SMILES especifica el ion individual; la disposición cúbica centrada en las caras (fcc) es una propiedad del cristal extendido.

Una celda convencional de la disposición fcc de oxígenos contiene

$$N_O = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

iones óxido. Por tanto, su contenido de oxígeno corresponde a una unidad fórmula de AB_2O_4 .

Los huecos octaédricos se encuentran en el centro de la celda y en los centros de las doce aristas. El hueco del centro de la celda pertenece íntegramente a ella, mientras que cada hueco situado en el centro de una arista es compartido por cuatro celdas:

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12 \left(\frac{1}{4} \right) = \boxed{4}.$$

Estos son los huecos octaédricos **disponibles**; solo dos están ocupados por unidad fórmula en cualquiera de las dos disposiciones de espinela descritas.

8.4 — Fracción de huecos tetraédricos ocupados

La celda fcc de oxígenos tiene ocho huecos tetraédricos, todos dentro de la celda, en posiciones cuyas coordenadas fraccionarias son, de forma independiente, $1/4$ o $3/4$. Por tanto, hay ocho huecos tetraédricos disponibles por cada cuatro iones óxido, o por unidad fórmula de AB_2O_4 .

Se ocupa exactamente un hueco tetraédrico por unidad fórmula:

- En la espinela normal, lo ocupa el hierro(II), Fe^{2+} , [Fe+2].
- En la espinela inversa, lo ocupa el hierro(III), Fe^{3+} , [Fe+3].

En consecuencia, el porcentaje es el mismo para ambas disposiciones:

$\frac{1 \text{ hueco tetraédrico ocupado}}{8 \text{ huecos tetraédricos disponibles}} \times 100\% = 12.5\%.$
--

8.5 — Desdoblamiento del campo cristalino y ocupación electrónica

En la magnetita de estructura de espinela inversa, el ion hierro divalente ocupa un **hueco octaédrico**. El hierro(II), Fe^{2+} , tiene la configuración $[Ar] 3d^6$.

Un campo cristalino octaédrico desdobra los cinco orbitales d en:

- Tres orbitales t_{2g} de menor energía: d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , cada uno a $-\frac{2}{5}\Delta_o$ respecto al baricentro.
- Dos orbitales e_g de mayor energía: d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, cada uno a $+\frac{3}{5}\Delta_o$.

Como la energía de apareamiento supera Δ_o , la configuración es de **espín alto**. Los primeros cinco electrones ocupan individualmente los cinco orbitales con espines paralelos; el sexto se aparea en un orbital t_{2g} inferior:

$$\boxed{t_{2g}^4 e_g^2}.$$

El dibujo solicitado debe mostrar la energía aumentando hacia arriba, con tres líneas de orbitales a la misma altura por debajo de dos líneas de orbitales a la misma altura, separadas por Δ_o . Coloque una flecha hacia arriba y una flecha hacia abajo en uno de los orbitales inferiores, y una flecha hacia arriba en cada uno de los otros cuatro orbitales. Cualquiera de los tres orbitales inferiores puede contener el par.

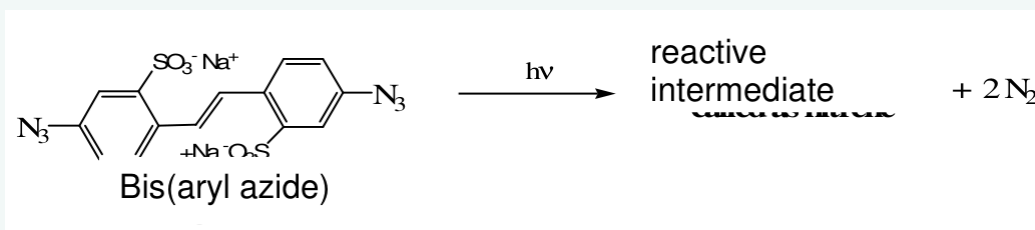
Esto da **un par de electrones y cuatro electrones desapareados**. El SMILES iónico $[\text{Fe}+2]$ no codifica la geometría de coordinación octaédrica ni estas ocupaciones orbitales.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: Proceso fotolitográfico

La fotolitografía es un proceso utilizado en la fabricación de dispositivos semiconductores para transferir un patrón desde una fotomáscara a la superficie de un sustrato. En un proceso fotolitográfico típico, se proyecta luz, a través de una máscara que define un circuito determinado, sobre una oblea de silicio recubierta con una capa fina de fotorresina.

Las primeras fotorresinas se basaban en la fotoquímica que genera intermedios reactivos a partir de bis(azidas de arilo). La formación del patrón es posible gracias a la reacción de reticulación de los nitrenos generados a partir de las azidas.

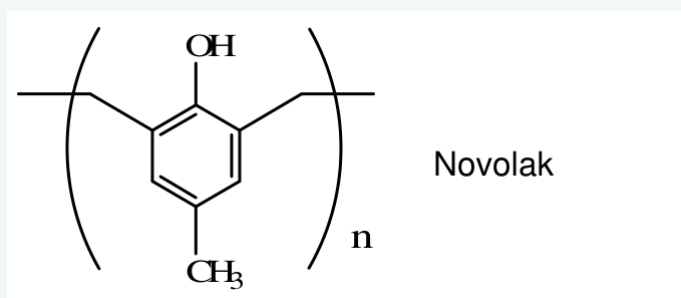


9.1 Dibuje dos estructuras de Lewis posibles de CH_3-N_3 , el compuesto más sencillo que posee el mismo grupo funcional activo que la bis(azida de arilo). Asigne las cargas formales.

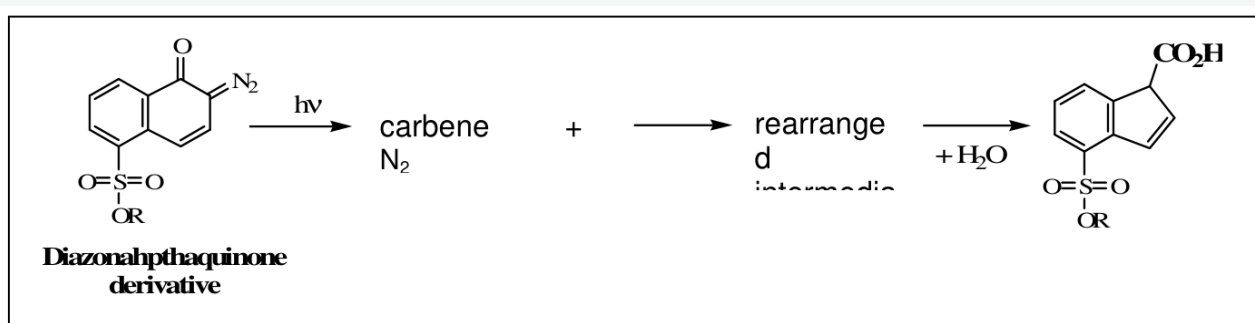
9.2 Dibuje la estructura de Lewis del nitreno esperado a partir de CH_3-N_3 .

9.3 Dibuje las estructuras de dos productos posibles cuando este nitreno procedente de CH_3-N_3 reacciona con etileno gaseoso (CH_2CH_2).

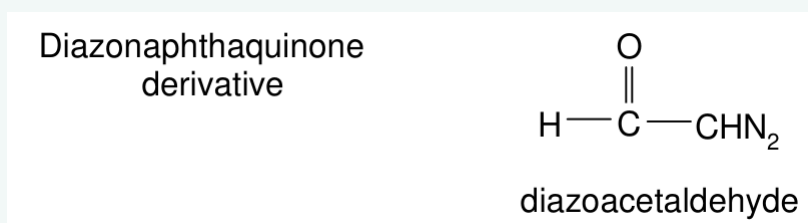
Las fotorresinas constituidas por polímeros Novolak utilizan un ácido para modificar su solubilidad. El componente ácido puede producirse fotoquímicamente a partir de la diazonaftoquinona. De hecho, las «Novolak» han sido las fotorresinas «positivas» representativas de la revolución microelectrónica moderna.



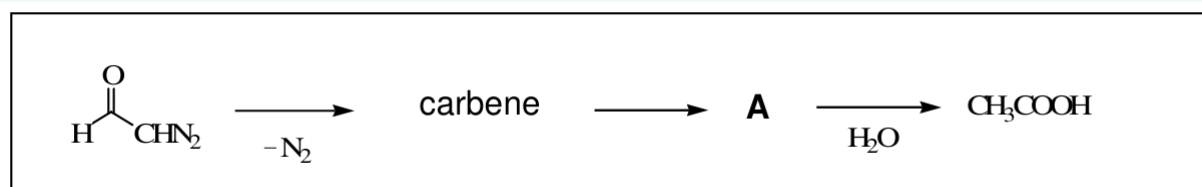
Al irradiarse, la diazonaftoquinona experimenta una descomposición fotoquímica seguida de una transposición que finalmente produce un ácido carboxílico.



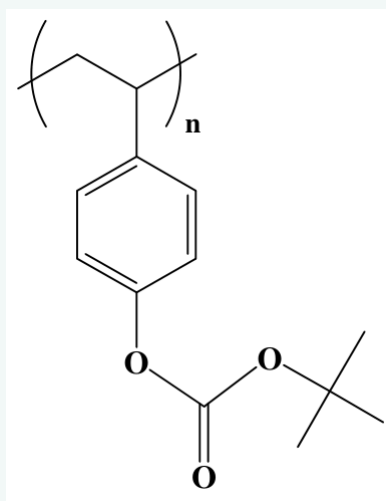
9.4 Dibuje tres estructuras de Lewis del diazoacetaldehído (véase a continuación), el compuesto más sencillo que posee el mismo grupo funcional activo que la diazonaftoquinona. Indique las cargas formales.



9.5 Dibuje una estructura de Lewis del intermedio transpuesto, **A** (véase a continuación), generado a partir del diazoacetaldehído tras perder N_2 . A cumple la regla del octeto de Lewis y reacciona con agua para formar ácido acético, CH_3COOH .

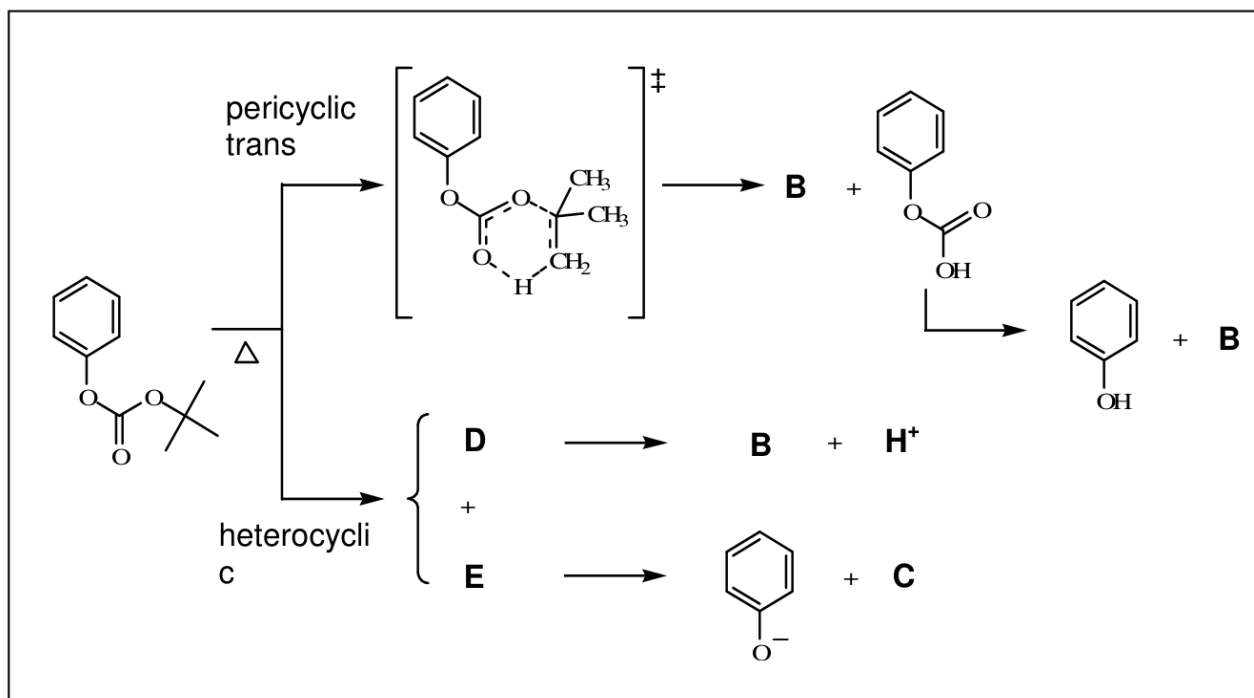


En 1982 se inventaron fotorresinas avanzadas basadas en la amplificación química. La amplificación química más utilizada para el tono positivo implica la desprotección catalizada por ácido de una resina de poli(*p*-hidroxiestireno) protegida con diversos grupos protectores sensibles a los ácidos, como el *t*-butiloxicarbonilo (*t*-BOC).

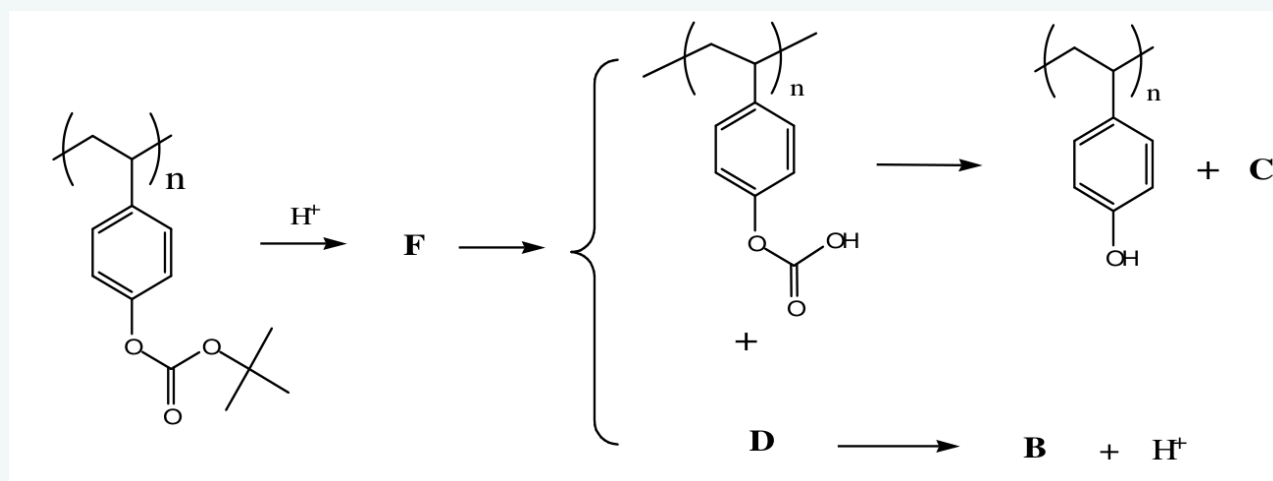


La descomposición térmica del propio éster de carbonato normalmente tiene lugar muy por encima de 150 °C.

9.6 Se han propuesto dos mecanismos plausibles para esta reacción de descomposición, cuya energía de activación es relativamente elevada. Dibuje los intermedios y los productos esperados de esta reacción.



9.7 En presencia de una cantidad mínima de ácido, la temperatura de reacción puede reducirse por debajo de 100 °C. Dibuje el intermedio F esperado en el siguiente proceso de amplificación química basado en el uso de *t*-BOC.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **9.1.** Las dos principales formas contribuyentes de resonancia de la **azida de metilo** son $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$, $\text{CN}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$, y $\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$, $\text{C}[\text{N}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$. Los átomos sin indicación de carga tienen carga formal nula.
- **9.2. Metilnitreno**, CH_3-N , $\text{C}[\text{N}]$: el nitrógeno tiene un enlace sencillo y cuatro electrones no enlazantes, lo que da un sexteto y una carga formal nula. La representación del singlete tiene dos pares solitarios; la del triplete tiene un par solitario y dos electrones desapareados. El SMILES no especifica esta distinción de espín.
- **9.3. 1-Metilaziridina**, CN1CC1 , por adición al doble enlace, y **N-metiletenamina (N-metilvinilamina)**, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{CNC}$, por inserción en un enlace carbono-hidrógeno.
- **9.4.** Tres formas contribuyentes de resonancia del **diazoacetaldehído** son $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{N}^+=\text{N}^-$, $\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$; $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$; y $\text{O}^--\text{CH}=\text{CH}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, $[\text{O}^-]\text{C}=\text{C}[\text{N}^+]\#\text{N}$.
- **9.5. A es cetena (etenona)**, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, $\text{c}=\text{c}=\text{o}$. El oxígeno tiene dos pares solitarios; todas las cargas formales son nulas.
- **9.6. B:** 2-metilpropeno (isobuteno), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{c}=\text{c}(\text{c})\text{c}$; **C:** dióxido de carbono, CO_2 , $\text{o}=\text{c}=\text{o}$; **D:** catión terc-butilo, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, $\text{c}[\text{c}^+](\text{c})\text{c}$; **E:** anión carbonato de fenilo, $\text{PhO}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$, $\text{o}=\text{c}([\text{O}^-])\text{Oc1ccccc1}$. El gas que aparece junto al fenol en la vía superior debe ser **C**, a pesar de que lleva impresa la etiqueta **B**.
- **9.7. F es un carbonato Boc protonado**, que convencionalmente se representa con la protonación en el oxígeno carbonílico: $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Una unidad repetitiva protonada del polímero se representa mediante $[\ast]\text{CC}([\ast])\text{c1ccc}(\text{OC}(=\text{OH}^+))\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C}\text{c}1$, donde $[\ast]$ indica la continuación de la cadena polimérica. La alternativa protonada en el oxígeno terc-butoxílico se analiza más adelante.

Solución

Aquí, Ph designa el fenilo, y Ar designa el grupo fenilo sustituido en para y unido al polímero en 9.7. Las especies pequeñas utilizadas a continuación son **dinitrógeno**, $\text{N}\#\text{N}$; **eteno (etileno)**, $\text{C}=\text{C}$; **agua**, O ; y el **protón**, $[\text{H}^+]$.

9.1

La carga formal se calcula mediante

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

donde V es el número de electrones de valencia del átomo libre.

Las dos principales estructuras de Lewis de la azida de metilo son formas contribuyentes de resonancia:



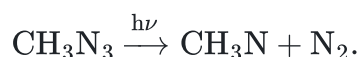
Numere los átomos de nitrógeno desde el extremo del metilo.

Forma contribuyente	Cargas formales de los tres átomos de nitrógeno	Pares solitarios de los tres átomos de nitrógeno
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$	-1, +1, 0	2, 0, 1

Ambas estructuras contienen 22 electrones de valencia, cumplen la regla del octeto y tienen carga neta nula. Solo difieren en la distribución de los electrones.

9.2

La fotólisis expulsa dinitrógeno:



La especie restante es el metilnitreno, $\text{C}[\text{N}]$. Dibuje un grupo metilo unido al nitrógeno mediante un enlace sencillo.

El nitrógeno conserva cuatro electrones no enlazantes. En una representación de Lewis del singlete, estos forman dos pares solitarios; en la representación del triplete, constituyen un par solitario y dos electrones desapareados. En ambos casos,

$$q_{\text{N}} = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

El nitrógeno solo tiene seis electrones a su alrededor: cuatro electrones no enlazantes y los dos electrones de su enlace carbono–nitrógeno. Esta deficiencia electrónica explica su elevada reactividad. La conectividad molecular por sí sola no especifica su estado de espín.

9.3

Dos reacciones habituales del nitreno dan los productos solicitados.

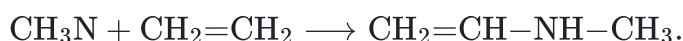
1. La adición al doble enlace da 1-metilaziridina, CN1CC1 :



Dibuje un triángulo de tres miembros con el nitrógeno en un vértice y un grupo metileno en cada uno de los otros dos vértices. Una un grupo metilo al nitrógeno. El nitrógeno tiene tres enlaces sencillos, un par solitario y carga formal nula.

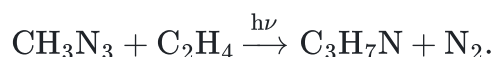
El doble enlace del eteno se convierte en un enlace sencillo, y el nitrógeno forma un enlace con cada carbono.

2. La inserción en un enlace carbono–hidrógeno vinílico da N-metiletenamina, $\text{C}=\text{CNC}$:



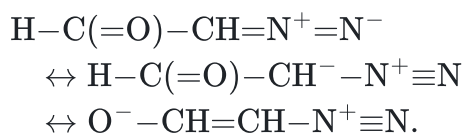
El nitrógeno queda unido a ambos átomos del enlace carbono–hidrógeno original. El doble enlace carbono–carbono se mantiene. Dibuje la cadena abierta $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$, con un par solitario en el nitrógeno.

Para cualquiera de los dos productos, la ecuación fotoquímica global es



9.4

El grupo diazo está conjugado con el grupo carbonilo. Por consiguiente, su carga negativa puede representarse en el nitrógeno terminal, en el carbono adyacente o en el oxígeno:



Estas son tres formas contribuyentes de resonancia del diazoacetaldehído, no tres compuestos distintos.

Forma contribuyente	Cargas formales no nulas	Pares solitarios que deben incluirse
$\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Nitrógeno central +1; nitrógeno terminal -1	Dos en el oxígeno; dos en el nitrógeno terminal
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+\equiv\text{N}]$	Carbono que porta el grupo diazo -1; nitrógeno central +1	Dos en el oxígeno; uno en el carbono negativo; uno en el nitrógeno terminal
$[\text{O}^-]\text{C}=\text{CH}-\text{N}^+\equiv\text{N}$	Oxígeno -1; nitrógeno central +1	Tres en el oxígeno; uno en el nitrógeno terminal

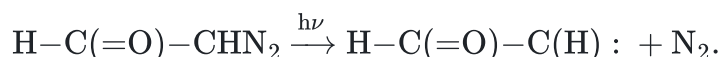
El nitrógeno con carga positiva no tiene ningún par solitario en ninguna de las formas contribuyentes. Todos los átomos sin indicación de carga son neutros.

La conversión de la primera forma en la segunda genera un enlace triple nitrógeno–nitrógeno mientras desplaza el par de electrones π del enlace carbono–nitrógeno hacia el carbono. La donación de ese par solitario del carbono hacia el carbonilo, acompañada del desplazamiento de los electrones π del carbonilo hacia el oxígeno, da la tercera forma contribuyente.

Cada estructura tiene 26 electrones de valencia, octetos completos y carga neta nula.

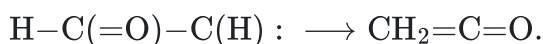
9.5

La pérdida de dinitrógeno da inicialmente **formilcarbeno (2-oxoetilideno)**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$:



Los dos puntos indican el par de electrones del carbeno en una representación de Lewis del singlete; el SMILES no especifica el espín.

A continuación, una transposición de Wolff transfiere el hidrógeno aldehídico al carbono carbénico mientras se forma un doble enlace carbono–carbono:



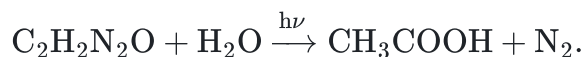
Por tanto, **A es cetena**, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Dibuje la secuencia carbono–carbono–oxígeno con dos dobles enlaces consecutivos. El carbono terminal lleva dos hidrógenos y el oxígeno tiene dos pares solitarios. Ambos átomos de carbono y el oxígeno cumplen la regla del octeto; todas las cargas formales son nulas.

La hidratación da **ácido acético (ácido etanoico)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Formalmente, el hidrógeno se adiciona al carbono terminal y el hidroxilo al carbono central. La reacción completa es



9.6

El sustrato modelo es el **carbonato de terc-butilo y fenilo**, CC(C)(C)OC(=O)Oc1ccccc1.

En la vía superior, un estado de transición cíclico de seis miembros transfiere un hidrógeno de un grupo metilo del terc-butilo al oxígeno carbonílico. La formación del doble enlace carbono-carbono, la ruptura del enlace terc-butilo-oxígeno y la redistribución de los enlaces del carbonato ocurren conjuntamente.

Esto da **B, isobuteno**, e **hidrogenocarbonato de fenilo**, O=C(O)Oc1ccccc1:

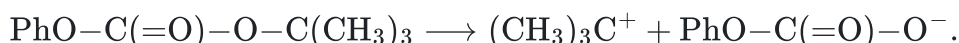


El hidrogenocarbonato de fenilo pierde posteriormente **C, dióxido de carbono**, y da **fenol**, Oc1ccccc1:



Esto permite identificar el aparente error de etiquetado en el esquema superior: la especie liberada junto al fenol es dióxido de carbono, **C**.

En la vía inferior, la ruptura heterolítica del enlace terc-butilo-oxígeno deja su par de electrones en el oxígeno:



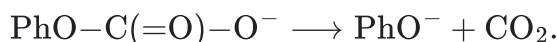
Por tanto:

- **D es el catión terc-butilo**, C[CH+](C)C. Dibuje su carbono central, con carga positiva, unido a tres grupos metilo.
- **E es el anión carbonato de fenilo**, O=C([O-])Oc1ccccc1. Dibuje la carga negativa en el oxígeno terminal unido mediante un enlace sencillo; está deslocalizada entre los dos oxígenos que no pertenecen al grupo fenoxi.

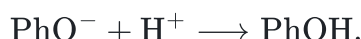
Los pasos posteriores que se muestran en el problema son



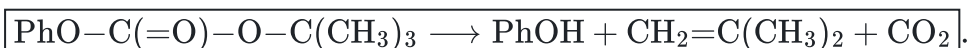
y



El **ion fenóxido**, [O-]c1ccccc1, se protona a continuación:



Ambas vías tienen la misma reacción global ajustada:

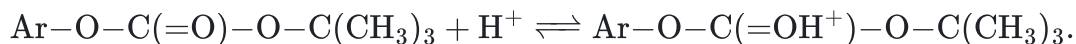


Así, un grupo carbonato produce una molécula de fenol, una de isobuteno y una de dióxido de carbono.

9.7

El material de partida es **poli(p-hidroxiestireno) protegido con Boc**. Una unidad repetitiva puede representarse como [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)OC(C)(C)C)cc1; los átomos comodín indican la continuación de la cadena, y en la pregunta no se especifica la estereoquímica del polímero.

Un primer paso convencional es la protonación del oxígeno carbonílico:

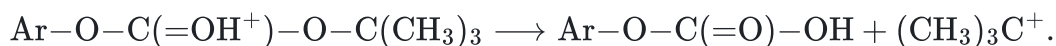


Este es **F**, el carbonato protonado en el carbonilo, cuya unidad repetitiva tiene el SMILES

[*]CC([*])c1ccc(OC(=[OH+])OC(C)(C)C)cc1.

Para el dibujo solicitado, conserve la cadena principal del polímero y el anillo aromático sustituido en para. Añada un hidrógeno al oxígeno carbonílico del carbonato y coloque una carga positiva en ese oxígeno. Tiene un par solitario y una suma de órdenes de enlace de tres.

La ruptura libera el catión terc-butilo:



Durante esta ruptura, el oxígeno terc-butoxílico puede aportar el nuevo enlace π del carbonilo mientras los electrones π del carbonilo original se desplazan hacia el oxígeno protonado. Este último se convierte, por consiguiente, en el oxígeno hidroxílico del monoéster del ácido carbónico.

El **hidrogenocarbonato unido al polímero** tiene una unidad repetitiva con el SMILES

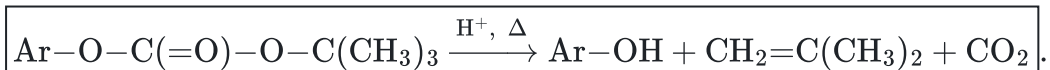
[*]CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1. Se descompone para dar la unidad repetitiva del **poli(p-hidroxiestireno) desprotegido**, [*]CC([*])c1ccc(O)cc1, y dióxido de carbono:



Mientras tanto, D pierde un protón para dar B:

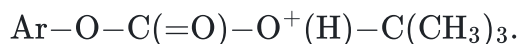


La reacción global es, por tanto,



El protón se regenera. Por tanto, una sola molécula de ácido generada fotoquímicamente puede promover la eliminación de muchos grupos protectores: esto es la amplificación química.

Una representación alternativa del intermedio activado por ácido protona el **oxígeno terc-butoxílico**:



Este **protómero del carbonato protonado en el oxígeno terc-butoxílico** tiene una unidad repetitiva con el SMILES [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+]C(C)(C)C)cc1. La ruptura de su enlace terc-butilo-oxígeno da directamente el mismo hidrogenocarbonato y D. Las dos estructuras con distintos sitios de protonación son protómeros distintos, no formas contribuyentes de resonancia.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 10: Productos naturales - Análisis estructural



Regaliz (*Glycyrrhiza. Uralensis*)

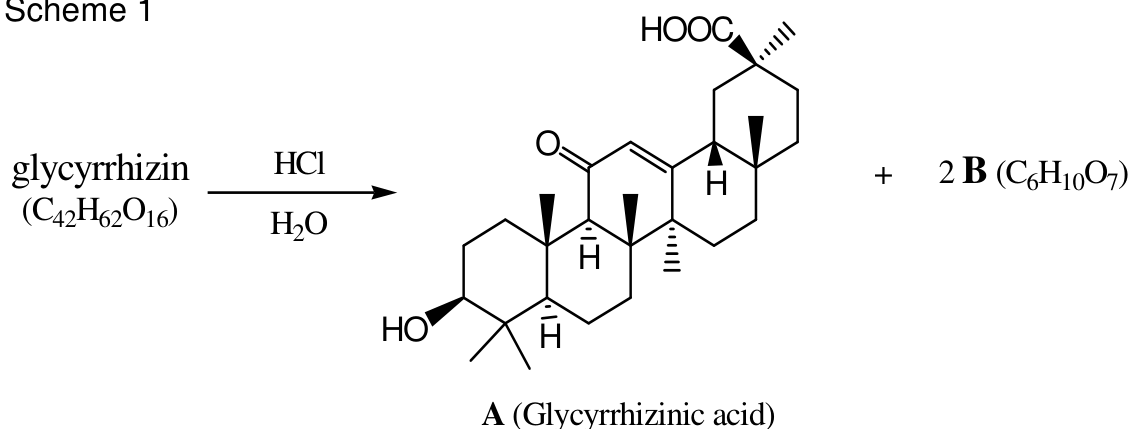


Raíz de regaliz

El saborizante extraído de la raíz de regaliz es entre 50 y 150 veces más dulce que el azúcar de mesa. El compuesto más importante y abundante responsable del dulzor y de los efectos medicinales del regaliz es la *glicirricina* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

La *glicirricina* requiere tres equivalentes de NaOH para su neutralización. Cuando la *glicirricina* se sometió a hidrólisis ácida, se obtuvieron *ácido glicirrónico* (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) y **B** ($C_6H_{10}O_7$) en una proporción molar de 1:2 (Esquema 1).

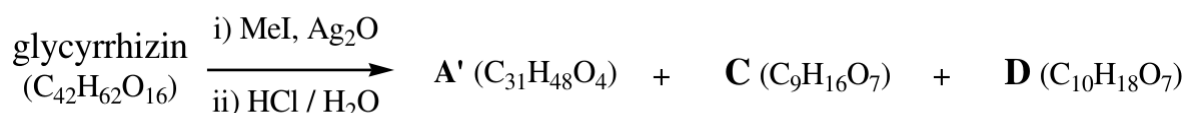
Scheme 1



Esquema 1

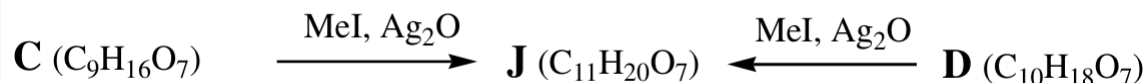
Cuando la *glicirricina* se metiló con yoduro de metilo (MeI) en todas las posiciones posibles antes de la hidrólisis, esta produjo **A'** (glicirricinato de metilo), y **C** y **D** (Esquema 2).

B, **C** y **D** existen como mezclas de anómeros.



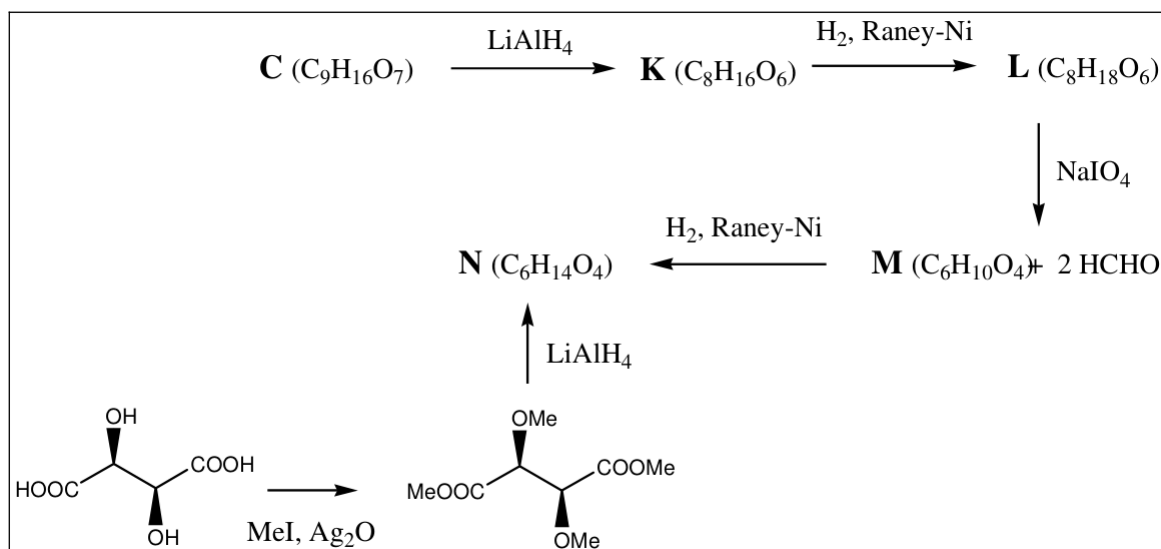
Esquema 2

La metilación de **C** y **D** con MeI produjo la misma mezcla de compuestos isómeros, **J** (Esquema 3).



Esquema 3

C se redujo con $LiAlH_4$ para dar **K**, y **L** se produjo por reducción de **K**. La escisión oxidativa de los dioles vecinales de **L** con $NaIO_4$ produjo **M** y dos equivalentes de formaldehído. La reducción de **M** produjo **N**. La estructura y la estereoquímica de **N** se confirmaron mediante la síntesis de **N** a partir de ácido D-(-)-tartárico por metilación seguida de reducción (Esquema 4). Un espectro de RMN de ^1H de **L** mostró dos señales distintas para los grupos metilo. (No hay simetría en **L**)



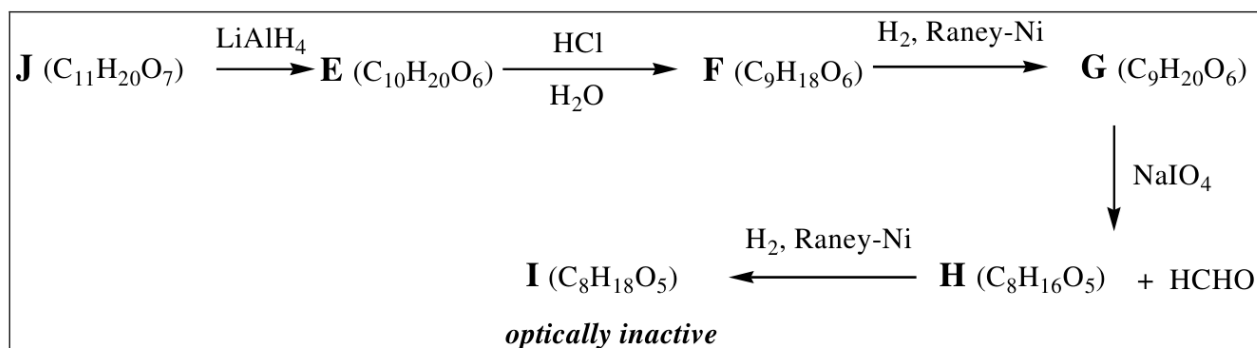
Esquema 4

10.1 Complete las estructuras de **L**, **M**, y **N** en la hoja de respuestas.

10.2 ¿Cuántas estructuras son posibles para **C**? Complete las posibles estructuras de **C**.

Para determinar la estructura correcta de **C**, se llevó a cabo la siguiente serie de reacciones.

J se redujo a **E**, y la hidrólisis ácida de **E** produjo **F**. La reducción de **F** generó **G**, y **G** se oxidó con NaIO_4 a **H**, con formación de un equivalente de formaldehído. **I** se obtuvo a partir de **H** por reducción. De todos los compuestos de **A** a **I**, solo **I** era ópticamente inactivo (Esquema 5).



Esquema 5

10.3 Complete las estructuras de **G** e **I**.

10.4 ¿Cuál es la estructura correcta de **C** entre las que ha dibujado en 10-2?

10.5 Complete las estructuras de **B**, **D**, y **J**.

10.6 Complete la estructura de la glicirricina.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 10.1.

L: 3,4-di-O-metil-D-glucitol, $C_8H_{18}O_6$.

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

M: (2S,3S)-2,3-dimetoxibutano-1,4-dial, $C_6H_{10}O_4$.

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

N: (2R,3R)-2,3-dimetoxibutano-1,4-diol, $C_6H_{14}O_4$.

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- **10.2.** Hay dos configuraciones posibles del azúcar, cada una presente como dos anómeros: por tanto, dos pares de anómeros, o cuatro estereoisómeros cíclicos individuales.

Candidato 1: 3,4-di-O-metil-D-glucopiruranonato de metilo.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

Candidato 2: 3,4-di-O-metil-L-gulopiruranonato de metilo.

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- **10.3.**

G: 2,3,4-tri-O-metil-D-glucitol, $C_9H_{20}O_6$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: meso-2,3,4-tri-O-metilxilitol, $C_8H_{18}O_5$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- **10.4.** El candidato 1 es el correcto: C es 3,4-di-O-metil-D-glucopiruranonato de metilo, como el par α/β especificado en 10.2.
- **10.5.**

B: ácido D-glucopiruranónico, $C_6H_{10}O_7$.

α : O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

β : O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

D: 2,3,4-tri-O-metil-D-glucopiruranonato de metilo, $C_{10}H_{18}O_7$.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

J: 1,2,3,4-tetra-O-metil-D-glucopiruranonato de metilo, $C_{11}H_{20}O_7$; de forma equivalente, el éster metílico con un glicósido de metilo en C1 y grupos metoxi en C2, C3 y C4.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- **10.6.** La conectividad establecida es **3-O-[D-glucopiruranonosil-(1→2)-D-glucopiruranonósido] de A**, con los tres grupos carboxilo libres.

La **estructura β,β convencional de la glicirricina**, $C_{42}H_{62}O_{16}$, es:

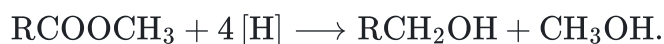
```
CC1(C)[C@@H](O[C@@H]6O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]6O[C@@H]7O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]7O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@H]12
```

Salvedad: los experimentos de degradación proporcionados determinan la conectividad y las configuraciones de los azúcares, pero no establecen de manera independiente las dos configuraciones anoméricas β originales.

Solución

En las proyecciones de Fischer descritas a continuación, la cadena carbonada es vertical, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y el hidrógeno ocupa la posición opuesta al sustituyente oxigenado indicado. Las posiciones del azúcar se refieren a la cadena original de seis carbonos.

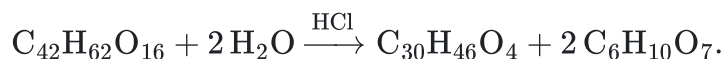
En los balances de reducción, $[H]$ representa un equivalente formal de hidrógeno reductor. La reducción de un éster se escribe como



Esto expresa la transformación orgánica neta tras el tratamiento final de la mezcla de reacción.

10.1. Estructuras de L, M y N

La hidrólisis tiene la siguiente estequiometría ajustada:

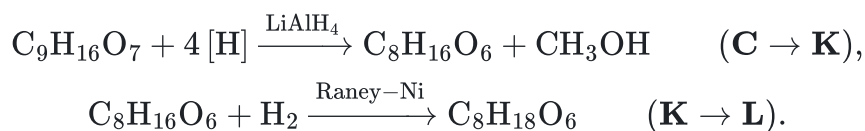


La aglicona contiene un grupo carboxilo. Puesto que la glicirricina consume tres equivalentes de base y produce dos moléculas idénticas de **B**, cada **B** aporta un grupo carboxilo adicional.

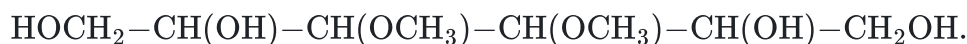
Sustituir un hidrógeno de O–H por un metilo añade CH_2 . En comparación con **B**, **C** contiene tres incrementos de este tipo:



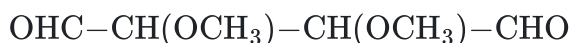
Un grupo metilo forma el éster metílico del carboxilo; los otros dos son éteres metílicos. La reducción del éster elimina el carbono del metilo del éster del producto glucídico aislado en forma de metanol, dando **K**, seguido de la reducción al alditol **L**:



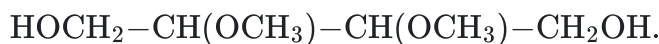
La producción de **dos equivalentes de formaldehído** requiere un diol vecinal terminal en cada extremo de **L**. Por tanto, su constitución debe ser



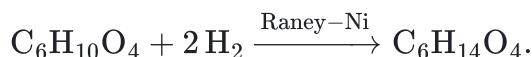
El peryodato escinde los enlaces C1–C2 y C5–C6, dejando



como **M**. La reducción de sus dos grupos aldehído da **N**:



Las reacciones ajustadas son



El experimento con ácido tartárico determina las configuraciones absolutas de los dos carbonos centrales.

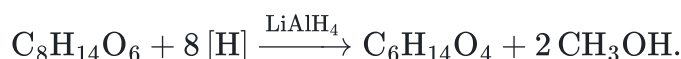
El ácido D-(-)-tartárico es el **ácido (2S,3S)-2,3-dihidroxibutanodioico**, SMILES

O=C(O)[C@H](O)[C@H](O)C(=O)O.

Su derivado completamente metilado es el **(2S,3S)-2,3-dimetoxibutanodioato de dimetilo**, SMILES

COC(=O)[C@H](OC)[C@H](OC)C(=O)OC.

Los balances son



Ninguna de las dos transformaciones cambia la configuración espacial de los dos estereocentros existentes. Por consiguiente, las proyecciones de Fischer de **M** y **N**, con grupos terminales idénticos arriba y abajo, tienen **un metoxi a la izquierda y, a continuación, un metoxi a la derecha**.

Así, **M** es (2*S*, 3*S*), mientras que **N** es (2*R*, 3*R*). Este cambio de descriptores se debe al cambio de las prioridades CIP al producirse la reducción; no indica una inversión.

En **L**, los grupos metoxi centrales también se sitúan a la izquierda en C3 y a la derecha en C4. Las posibilidades restantes corresponden a los grupos hidroxilo de C2 y C5:

Hidroxilo de C2	Hidroxilo de C5	Consecuencia
Derecha	Izquierda	La simetría de intercambio de los extremos hace equivalentes los grupos metoxi
Izquierda	Derecha	La simetría de intercambio de los extremos hace equivalentes los grupos metoxi
Derecha	Derecha	Los grupos metoxi no son equivalentes
Izquierda	Izquierda	Es el mismo alditol que el de la fila anterior tras girar la proyección de Fischer 180°

Por tanto, las dos resonancias distintas de los metilos seleccionan el único alditol asimétrico **L** indicado en las Respuestas.

Para dibujarlo, coloque CH_2OH en ambos extremos y disponga los sustituyentes oxigenados desde C2 hasta C5 así:

OH derecha; \ OMe izquierda; \ OMe derecha; \ OH derecha.

10.2. Posibles estructuras de C

La reducción a **L** convierte ambos extremos del azúcar original en CH_2OH . Por tanto, elimina la distinción entre el extremo reductor original y el extremo carboxílico original.

La asignación de esos extremos de las dos maneras posibles da las siguientes configuraciones de Fischer. Arriba está la posición del aldehído C1 original y abajo está el éster metílico de C6.

Candidato para C	C2-OH	C3-OMe	C4-OMe	C5-OH
Configuración D-glucurónica	Derecha	Izquierda	Derecha	Derecha
Configuración L-glucurónica	Izquierda	Izquierda	Derecha	Izquierda

En las estructuras cíclicas, el oxígeno de C5 forma el anillo de piranosa y C1 es un hemiacetal con un grupo hidroxilo libre. Por tanto, cada configuración da un anómero α y uno β .

En consecuencia, hay **dos candidatos configuracionales, representados por cuatro anómeros individuales**.

Para una representación convencional de Haworth con el oxígeno del anillo en la parte superior derecha:

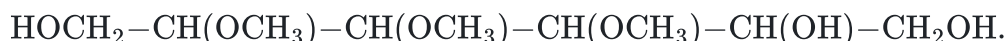
- **Candidato D-glucurónico:** C5-COOCH₃ arriba, C2-OH abajo, C3-OMe arriba, C4-OMe abajo; C1-OH abajo para α y arriba para β .
- **Candidato L-glucurónico:** C5-COOCH₃ abajo, C2-OH arriba, C3-OMe arriba, C4-OMe abajo; C1-OH arriba para α y abajo para β .

Estas son las estructuras codificadas por los cuatro SMILES de 10.2.

10.3. Estructuras de G e I

La metilación exhaustiva da **J**, con grupos metilo en el oxígeno del carboxilo y en O1, O2, O3 y O4.

La reducción del éster produce un alcohol primario en C6. A continuación, la hidrólisis ácida elimina el grupo metilo anomérico, conservando los éteres metílicos ordinarios de C2, C3 y C4. Por consiguiente, la reducción del azúcar reductor da un alditol de constitución



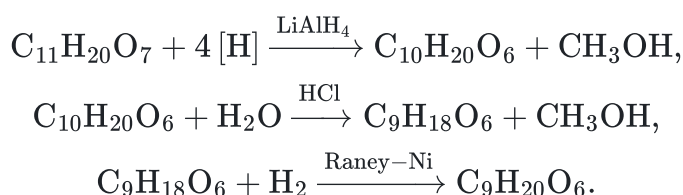
Para el candidato D-glucurónico, este es **G**, 2,3,4-tri-O-metil-D-glucitol. Su secuencia de sustituyentes oxigenados en la proyección de Fischer es

OMe derecha;\ OMe izquierda;\ OMe derecha;\ OH derecha.

Las estructuras intermedias para este candidato son:

Compuesto	Identificación	SMILES representativo del anómero β
E	2,3,4-tri-O-metil-D-glucopiranosido de metilo	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F	2,3,4-Tri-O-metil-D-glucopiranososa	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>

Las formas α correspondientes difieren únicamente en C1. Las transformaciones ajustadas son



Solo C5–C6 en **G** constituye un diol vecinal libre. Su escisión produce una molécula de formaldehído y el aldehído **H**:



H es 2,3,4-tri-O-metil-L-xilosa de cadena abierta, SMILES

OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O.

La reducción da **I**, con CH_2OH en ambos extremos y la secuencia de metoxi en la proyección de Fischer **derecha–izquierda–derecha**:



Las reacciones ajustadas son



Los dos extremos de **I** son idénticos. Su simetría especular interna intercambia C2 con C4, lo que lo convierte en un **compuesto meso** y, por tanto, ópticamente inactivo. Esto da la estructura requerida de **I**.

10.4. Selección de C

El candidato L-gulurónico daría, en cambio, un pentitol con la secuencia de metoxi en la proyección de Fischer **izquierda–izquierda–derecha**.

Esa alternativa es **2,3,4-tri-O-metil-D-lixitol**, SMILES

OC[C@@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO.

Es quiral y seguiría siendo ópticamente activo. Por tanto, la inactividad óptica indicada para **I** selecciona el **candidato D-glucurónico**:

C = 3,4-di-O-metil-D-glucopiranuronato de metilo.

La reducción del aldehído terminal no genera un nuevo estereocentro, de modo que la inactividad óptica se explica por la estructura meso, sin recurrir a la racemización.

Con esta selección, **K** es **3,4-di-O-metil-D-glucopiranosa**; un SMILES representativo del anómero β es

OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC.

10.5. Estructuras de B, D y J

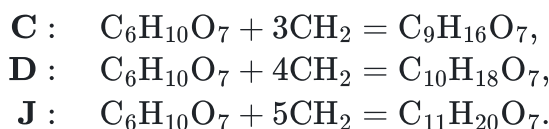
La eliminación de los grupos metilo del **C** identificado da **B**, ácido D-glucurónico.

Los patrones de sustitución son:

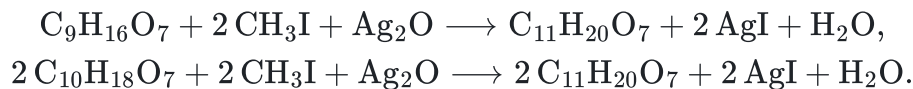
Compuesto	Sustituyente de C1	Sustituyente de C2	Sustituyente de C3	Sustituyente de C4	Grupo de C6
B	OH	OH	OH	OH	COOH
C	OH	OH	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

Todos conservan la configuración D-gluco en C2–C5.

Las diferencias entre las fórmulas confirman estas asignaciones:



Para llegar a **J**, **C** requiere la metilación de O1 y O2, mientras que **D** requiere la metilación únicamente de O1:



Así, ambos dan el mismo par de anómeros del glicósido de metilo **J**, como se requiere.

10.6. Estructura de la glicirricina

El análisis por metilación identifica las posiciones originales de unión glicosídica: los grupos hidroxilo que quedan expuestos únicamente por hidrólisis no estaban disponibles para la metilación en la glicirricina intacta.

Unión a la aglicona. La aglicona **A** representada se denomina habitualmente **ácido glicirretínico**, aunque el problema la denomina «ácido glicirrónico». Su SMILES estereoquímico es

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

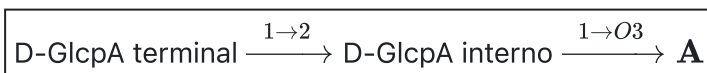
Tras la metilación y la hidrólisis, **A'** contiene un solo grupo metilo añadido. Es **glicirretinato de metilo**, SMILES

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)OC)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

Su grupo carboxilo se metiló, pero su hidroxilo de C3 estaba protegido por un enlace glicosídico durante la metilación. La hidrólisis restablece ese hidroxilo. Por consiguiente, la cadena de azúcares está unida a través del **oxígeno de C3 de la aglicona**.

Unión entre los azúcares. El azúcar interno da **C**, que tiene un hidroxilo sin metilar en C2 tras la hidrólisis. Por tanto, su O2 debe haber participado en el enlace glicosídico entre los azúcares. El azúcar terminal da **D**, metilado en las tres posiciones de hidroxilos no anoméricos.

La conectividad es, por tanto,



donde GlcpA denota un residuo de ácido glucopiranurónico.

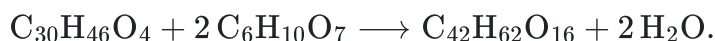
Para el dibujo, copie la aglicona del Esquema 1 y:

1. Sustituya el hidrógeno de su hidroxilo de C3 por el carbono anomérico del residuo interno de ácido D-glucopiranurónico.
2. Una el carbono anomérico del residuo terminal a través del O2 del residuo interno.
3. Mantenga el grupo carboxilo de la aglicona y el grupo carboxilo de C6 de cada azúcar como ácidos libres.
4. Para la estructura β,β convencional de la glicirricina, dibuje ambos sustituyentes glicosídicos anoméricos en el mismo lado que el sustituyente carboxilo de C5 correspondiente.

Los tres grupos carboxilo libres explican la neutralización:



La composición también concuerda con la condensación de **A** y dos moléculas de **B**:



En la glicirricina hay cinco grupos hidroxilo alcohólicos libres y tres grupos carboxilo libres, lo que da lugar a ocho metilaciones. El balance combinado de la metilación exhaustiva seguida de hidrólisis es



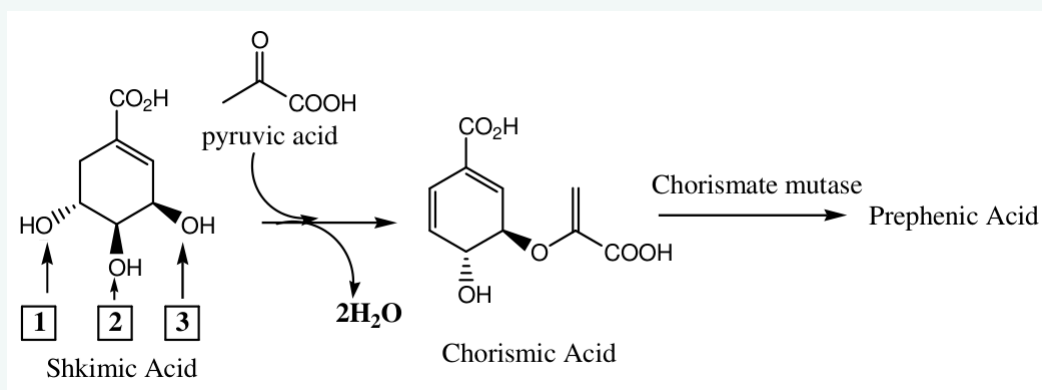
cuyos productos orgánicos son **A'**, **C** y **D**, respectivamente.

Para completar la información, las especies pequeñas utilizadas en estos balances tienen los siguientes SMILES: formaldehído C=O; metanol CO; agua O; hidrógeno [H][H]; yoduro de metilo CI; cloruro de hidrógeno Cl; hidruro de litio y aluminio [Li+].[AlH4-]; óxido de plata(I) [Ag+].[Ag+].[O-2]; yoduro de plata [Ag+].[I-]; peryodato de sodio [Na+].[O-]I(=O)(=O)=O; yodato de sodio [Na+].[O-]I(=O)=O; hidróxido de sodio [Na+].[OH-]. El níquel Raney es un catalizador sólido poroso, para el cual [Ni] representa el elemento, pero no la morfología del catalizador.

La solución se comprobó con la solución oficial.

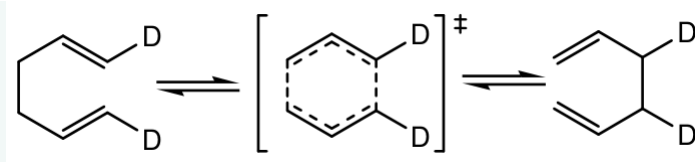
Problema 11: Reacción enzimática

La biosíntesis del ácido shikímico es una ruta importante para la producción de aminoácidos, alcaloides y productos naturales heterocíclicos. La naturaleza convierte el ácido shikímico en ácido corísmico mediante una cascada de reacciones enzimáticas. A continuación, la corismato mutasa cataliza la conversión del ácido corísmico en ácido prefénico en el punto de ramificación de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos como la tirosina y la fenilalanina.



11.1 Durante la transformación del ácido shikímico en ácido corísmico se produce una deshidratación. Entre todas las reacciones posibles, elija el grupo hidroxilo del ácido shikímico que se pierde en dicha deshidratación.

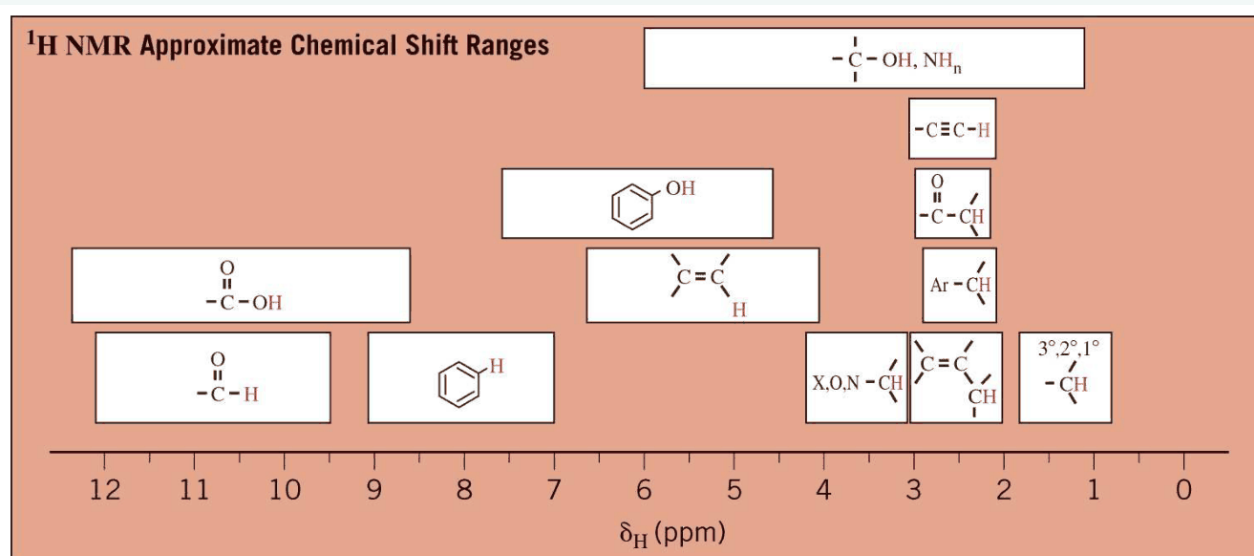
11.2 La corismato mutasa transforma el ácido corísmico en ácido prefénico mediante una transposición sin cambiar la fórmula molecular. El ácido corísmico se convierte en ácido prefénico mediante la transposición de Claisen, un proceso pericíclico concertado similar a la transposición de Cope, como se muestra a continuación:



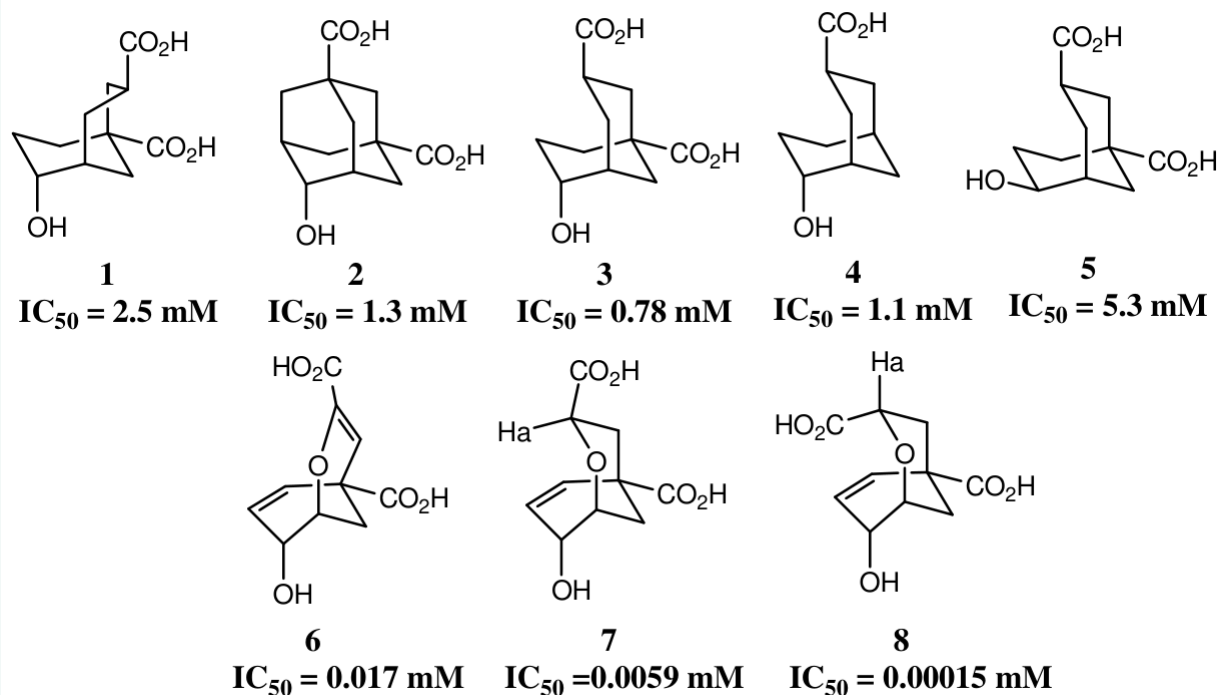
A partir de los siguientes datos espectroscópicos, proponga la estructura del ácido prefénico.

RMN de ^1H (D_2O , 250 MHz): δ 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), 5.92 (2H, dd $J = 10.4, 3.1$ Hz), 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Hz), 3.12 (2H, s). Tenga en cuenta que en el ácido prefénico hay tres protones que se intercambian muy rápidamente con D_2O , y dos protones a δ 3.12 que se intercambian lentamente. RMN de ^{13}C (D_2O , 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (para dos carbonos idénticos), 127 (para dos carbonos idénticos), 65, 49, 48.

δ , desplazamiento químico; H, integrales; d, doblete; dd, doblete de dobletes; J, constante de acoplamiento; t, triplete; s, singlete



Se cree que la corismato mutasa estabiliza el estado de transición de la transposición de Claisen. Por ello, es una diana interesante para el diseño de inhibidores. Se diseñan inhibidores, denominados análogos del estado de transición (TSA), que se asemejan al estado de transición (TS, *p. ej.*, la especie entre corchetes «[]» mostrada arriba) de la reacción, para que ocupen el centro activo. Se diseñaron y sintetizaron varios inhibidores, de los cuales ocho resultaron ser inhibidores potentes de la enzima. Cuanto menor es el valor de IC_{50} (concentración de inhibidor correspondiente al 50 % de la actividad enzimática), mejor es el inhibidor.



11.3 Elija todas las afirmaciones correctas basándose en las estructuras y los valores de IC₅₀ de los inhibidores anteriores. Se considera importante un aumento de un factor de 5.

- (a) La configuración del grupo hidroxilo desempeña un papel importante en el TS y en el diseño de inhibidores.
- (b) La presencia de ambos grupos carboxilo es importante en el TS y en el diseño de inhibidores.
- (c) El estado de transición de la reacción contiene dos anillos de seis miembros, uno con conformación de silla y otro con conformación de bote torcido.
- (d) **7** y **8** pueden distinguirse a partir de la RMN de ¹H de H_a.

11.4 Dibuje el estado de transición de la transformación del ácido corísmico en ácido prefénico basándose en las estructuras de los TSA y en sus valores de IC₅₀.

11.5 En comparación con la conversión térmica no catalizada, la corismato mutasa acelera la conversión del ácido corísmico en ácido prefénico 1.0×10^6 veces a 25 °C al disminuir la energía de activación de la reacción. Calcule la disminución de la energía de activación debida a la corismato mutasa a 25 °C.

$\Delta H_{\text{uncat}}^\ddagger$ es 86,900 J mol⁻¹ para la conversión térmica del ácido corísmico en ácido prefénico. ¿A qué temperatura será la velocidad de la conversión térmica *no catalizada* igual a la de la conversión *catalizada por la enzima* a 25 °C, suponiendo que $E_a = \Delta H^\ddagger$?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **11.1:** Grupo hidroxilo **3**.
- **11.2:** **Ácido prefénico**, O=C(O)[C@]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1. Su hidroxilo del anillo y el grupo carboxilo unido al anillo son **cis**.

- **11.3: (a), (c) y (d).**
- **11.4:** Un estado de transición concertado de Claisen [3, 3] semejante al inhibidor **8**, con un **anillo pericíclico de tipo silla** y un **anillo carbocíclico en conformación de bote torcido**. El enlace entre el anillo y el oxígeno se rompe mientras se forma un enlace entre el carbono del anillo que porta el carboxilo y el carbono del metileno terminal de la cadena lateral.
- **11.5:** Disminución de la energía de activación: 34.2 kJ mol^{-1} . Temperatura equivalente para la reacción no catalizada: 492 K, **aproximadamente 219 °C**.

Solución

11.1 — Identificación del grupo hidroxilo que se pierde

Las estructuras de la transformación global son:

Nombre	SMILES
Ácido shikímico	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)C1</chem>
Ácido pirúvico	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
Ácido corísmico	<chem>O=C(O)C1=C[C@@H](OC(=C)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
Agua	<chem>O</chem>

La ecuación global ajustada representada por el esquema proporcionado es



La información decisiva es la **estereoquímica relativa**, más que las posiciones que ocupan los grupos en la página:

- En el ácido shikímico, los grupos hidroxilo **1 y 2 son trans**, mientras que **2 y 3 son cis**.
- En el ácido corísmico, el hidroxilo que permanece en el anillo y el oxígeno que porta la cadena lateral enolpiruvilo son **trans**.

Por tanto, el hidroxilo **2** permanece como alcohol, y el oxígeno del hidroxilo **1** se convierte en el oxígeno del éter. El hidroxilo **3** se pierde.

Para seguir explícitamente el esqueleto carbonado, numere el anillo original del shikimato en sentido horario desde el carbono que porta el carboxilo como $S_1, \dots, S_6$. Los hidroxilos 3, 2 y 1 ocupan entonces S_3, S_4, S_5 , respectivamente. Los dobles enlaces finales son $S_2 = S_3$ y $S_6 = S_1$, y la cadena lateral está unida a través del oxígeno en S_5 . Al recorrer este anillo del producto en sentido contrario se obtiene la orientación utilizada en el dibujo proporcionado del ácido corísmico. No se requiere la inversión de ninguno de los dos estereocentros que portan oxígeno y se conservan.

11.2 — Identificación del ácido prefénico

El ácido corísmico tiene la fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$, que se conserva durante la transposición. Su grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

El espectro de carbono permite asignar estas seis unidades a un anillo, dos dobles enlaces carbono-carbono y tres grupos carbonilo:

δ_C , ppm	Asignación
203	Carbonilo de cetona
178, 173	Dos carbonilos de carboxilo
132, 127, cada uno correspondiente a dos carbonos	Cuatro carbonos de alqueno en dos pares equivalentes
65	Carbono metínico que porta el grupo alcohol
49, 48	Carbono cuaternario del anillo y carbono metilénico de la cadena lateral

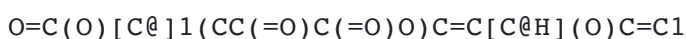
Estas características requieren un anillo simétrico de ciclohexa-2,5-dieno que porte tanto un grupo carboxilo como una cadena lateral $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$ en C1, con un grupo alcohol en C4.

El espectro de protones respalda esta conectividad:

Señal	Asignación y explicación
$\delta 6.01$, 2H, d, $J = 10.4$ Hz	H2 y H6; cada uno se acopla principalmente con el otro protón de su doble enlace. C1 no tiene hidrógeno.
$\delta 5.92$, 2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz	H3 y H5; cada uno se acopla con su vecino del alqueno y con H4.
$\delta 4.50$, 1H, t, $J = 3.1$ Hz	H4 en el carbono que porta el grupo alcohol, acoplado por igual con H3 y H5.
$\delta 3.12$, 2H, s	El metileno de la cadena lateral, entre un carbono cuaternario y un carbonilo de cetona; ninguno de los carbonos adyacentes porta un hidrógeno.

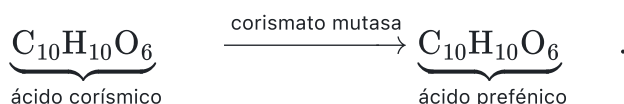
Los tres hidrógenos que se intercambian rápidamente pertenecen a dos grupos carboxilo y a un grupo alcohol. Los hidrógenos del metileno se intercambian más lentamente con el agua pesada, $[2\text{H}]\text{O}$ $[2\text{H}]$, mediante enolización junto a la cetona.

Por tanto, el producto es el **ácido prefénico**:



Su hidroxilo del anillo es **cis** respecto al grupo carboxilo unido al anillo y **trans** respecto a la cadena lateral carbonada. La RMN establece la conectividad y la simetría; esta configuración relativa se deduce de la estereoquímica proporcionada del reactivo y de la transposición concertada.

La isomerización ajustada es



11.3 — Evaluación de las afirmaciones

Para identificar explícitamente sus estructuras, los inhibidores numerados utilizados en las comparaciones pueden representarse como sigue. Sus conformaciones de silla y de bote torcido deben describirse por separado de sus SMILES.

Nombre en el problema	SMILES
Inhibidor carbocíclico 3	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Inhibidor monocarboxílico 4	<chem>[C@H]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Epímero en el hidroxilo 5	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>

Nombre en el problema	SMILES
Inhibidor oxabíciclico 7	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Inhibidor oxabíciclico 8	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) **Correcta.** Compare los epímeros en el hidroxilo **3** y **5**:

$$\frac{IC_{50}(5)}{IC_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

Cambiar la configuración del hidroxilo disminuye la potencia en un factor superior al valor estipulado de cinco.

(b) **Incorrecta.** Compare el inhibidor dicarboxílico **3** con el inhibidor monocarboxílico **4**:

$$\frac{IC_{50}(4)}{IC_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

La eliminación de este grupo carboxilo modifica la potencia en un factor inferior a cinco. Por tanto, los datos no respaldan la afirmación de que la presencia de **ambos** grupos carboxilo sea importante según el criterio indicado.

(c) **Correcta.** El conjunto del estado de transición contiene dos anillos distintos de seis miembros. El anillo de seis átomos implicado en la redistribución electrónica de Claisen es **de tipo silla**, mientras que el anillo carbocíclico original adopta una conformación de **bote torcido**. La geometría representada por el potente análogo bicíclico **8** permite ambas conformaciones. Describir únicamente el anillo de tipo silla que experimenta la transposición omitiría el segundo anillo.

(d) **Correcta.** Los compuestos **7** y **8** son diastereómeros en el carbono que porta H_a . En la estructura de silla representada, H_a es aproximadamente axial en **7** y ecuatorial en **8**. En consecuencia, sus patrones de acoplamiento vecinal difieren: el protón axial puede presentar un acoplamiento grande, aproximadamente antiperiplanar, con un hidrógeno metilénico axial adyacente, mientras que el protón ecuatorial presenta acoplamientos correspondientes menores. Por tanto, sus resonancias de H_a permiten distinguirlos.

La selección correcta es **(a), (c) y (d)**.

11.4 — Descripción del dibujo del estado de transición

Numere el anillo del ácido corísmico en sentido horario desde el carbono que porta el carboxilo:

- C1 porta el grupo carboxilo del anillo.
- Los dobles enlaces iniciales del anillo son C1=C2 y C5=C6.
- C3 porta el oxígeno del éter O_e .
- C4 porta el grupo alcohol.
- En la cadena lateral, denomine C_α al carbono sustituido del alqueno y C_β al carbono del metileno terminal. Así, la cadena lateral es $O_e - C_\alpha(=C_\beta) - CO_2H$.

El circuito pericíclico de seis átomos es



Dibuje este circuito en una **conformación de tipo silla**, con el anillo carbocíclico original en una **conformación de bote torcido**, siguiendo el inhibidor **8**. Su potencia con respecto a **7** es

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

lo que respalda la orientación de los sustituyentes representada por **8**.

El dibujo debe mostrar estos cambios simultáneos en los enlaces:

Enlace	Cambio durante la transposición
C3- O_e	Se rompe
C_β -C1	Se forma
C1=C2	De doble a sencillo
C2-C3	De sencillo a doble
O_e - C_α	De sencillo a doble enlace carbonílico
$C_\alpha = C_\beta$	De doble a sencillo

Los tres desplazamientos concertados de pares de electrones son:

1. Los electrones π de C1=C2 forman el enlace π C2=C3.
2. Los electrones σ de C3- O_e forman el enlace π carbonílico $O_e = C_\alpha$.
3. Los electrones π de $C_\alpha = C_\beta$ forman el nuevo enlace σ C_β -C1.

Represente los enlaces que se forman y se rompen como enlaces parciales discontinuos, indique la redistribución parcial de los enlaces π a lo largo de las otras cuatro aristas y encierre el conjunto entre corchetes con un superíndice ‡.

La cadena lateral se aproxima al anillo por la misma cara que el enlace C3-oxígeno que se rompe. El hidroxilo de C4 se encuentra en la cara opuesta. Sitúe el grupo carboxilo de la cadena lateral en la orientación modelada por **8**. Esto produce la relación cis entre el hidroxilo del anillo y el grupo carboxilo unido al anillo en el ácido prefénico.

Los SMILES ordinarios no pueden codificar los enlaces fraccionarios del estado de transición ni estas conformaciones; los SMILES de los estados inicial y final y los cambios de enlace especificados definen el dibujo solicitado.

11.5 — Disminución de la energía de activación y temperatura equivalente

Utilice el modelo de Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

con la suposición de que el factor preexponencial permanece invariable, implícita al atribuir la aceleración a una disminución de la energía de activación.

$$A T_0 = 298.15 \text{ K},$$

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así, la disminución de la energía de activación es

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Con $E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$, la barrera correspondiente a la reacción catalizada en este modelo es aproximadamente 52.7 kJ mol^{-1} .

Para que la reacción no catalizada alcance la velocidad de la reacción catalizada a 298.15 K , su velocidad debe aumentar en un factor de 10^6 :

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{86\,900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ \text{C}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.