

IChO 2007

Problemas teóricos y soluciones · Moscú, Federación de Rusia · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2007/

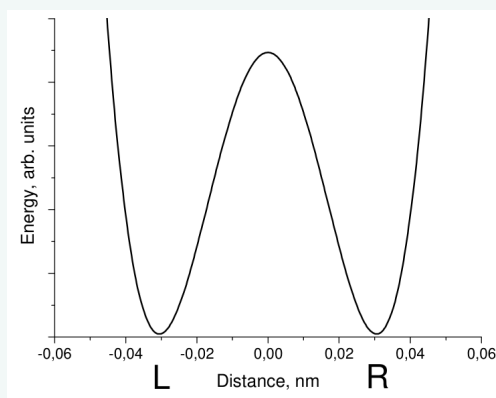
Problema 1: Efecto túnel de protones

El paso de protones a través de barreras de energía por efecto túnel es un fenómeno importante que puede observarse en muchas especies complejas que contienen enlaces de hidrógeno (ADN, proteínas, etc.). El propanodial (malonaldehído) es una de las moléculas más sencillas en las que puede producirse una transferencia intramolecular de protones.

1.1 Dibuje la fórmula semidesarrollada del propanodial y las estructuras de dos de sus isómeros que pueden existir en equilibrio con el propanodial.

1.2 En disolución acuosa, el propanodial es un ácido débil cuya fuerza es comparable a la del ácido acético. Indique el átomo de hidrógeno ácido. Explique su acidez (elijá una opción en la hoja de respuestas).

En la gráfica siguiente se muestra un perfil de energía de la transferencia intramolecular de protones (la dependencia de la energía con la distancia recorrida por el protón (en nm)). La curva de energía tiene la forma de un doble pozo simétrico.

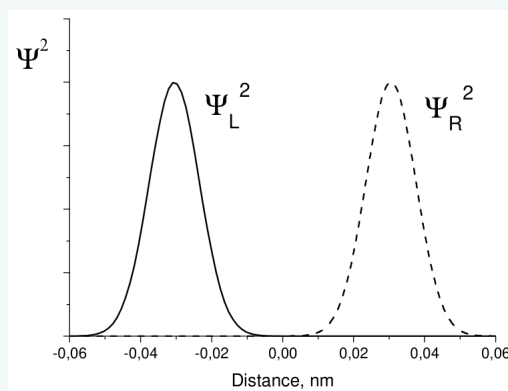


1.3 Dibuje las estructuras correspondientes a los dos mínimos de esta curva.

Un protón está deslocalizado entre dos átomos y oscila entre dos mínimos L y R con una frecuencia angular $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. La densidad de probabilidad del protón depende del tiempo de la siguiente manera:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

las funciones de onda $\Psi_L(x)$ y $\Psi_R(x)$ describen un protón localizado en los pozos izquierdo y derecho, respectivamente:



1.4 Escriba las expresiones de la densidad de probabilidad en tres instantes: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Esboce las gráficas de estas tres funciones.

1.5 Sin realizar cálculos, determine la probabilidad de encontrar el protón en el pozo izquierdo en $t = \pi/(2\omega)$

1.6 ¿Cuánto tiempo necesita un protón para pasar de un pozo al otro? ¿Cuál es la rapidez media del protón durante la transferencia?

1.7 A partir de la curva de energía, estime la incertidumbre en la posición del protón que forma enlaces de hidrógeno. Estime la incertidumbre mínima en la velocidad del protón. Compare este valor con el obtenido en **1.6** y extraiga una conclusión sobre el efecto túnel del protón (elijá una de las opciones en la hoja de respuestas).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** Propanodial (malonaldehído), $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, SMILES $\text{o}=\text{ccc}=\text{o}$. Sus dos isómeros geométricos enólicos son **(Z)-3-hidroxi-prop-2-enal**, $\text{o}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{o}$, y **(E)-3-hidroxi-prop-2-enal**, $\text{o}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{o}$.
- **1.2:** Cualquiera de los dos hidrógenos equivalentes del grupo central CH_2 puede participar en la primera disociación. En la forma enólica, el hidrógeno ácido correspondiente se encuentra en el grupo OH. La base conjugada, el **enolato de propanodial**, $\text{o}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{o}$, se estabiliza por deslocalización de la carga negativa sobre ambos grupos carbonilo.
- **1.3:** Los mínimos son dos disposiciones equivalentes del **(Z)-3-hidroxi-prop-2-enal** con un enlace de hidrógeno intramolecular: L, $\text{o}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{o}$, y R, $\text{o}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{o}$. Manteniendo fijo el esqueleto de átomos pesados, el protón está unido al oxígeno izquierdo en L y al oxígeno derecho en R; los dobles enlaces se desplazan en consecuencia.
- **1.4:**
 - (a) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)$: el pico izquierdo.
 - (b) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$: dos picos iguales, cada uno reducido a la mitad.
 - (c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)$: el pico derecho.
- **1.5:** $P_L = 1/2 = 50\%$.
- **1.6:** $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$; la rapidez media de transferencia estimada a partir de la gráfica es $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$.
- **1.7:** Si se utiliza la separación total como escala de la incertidumbre en la posición, $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$, se obtiene $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$, unas 40 veces la rapidez media de transferencia. Una estimación estricta basada en la desviación cuadrática media para dos picos estrechos con igual población da aproximadamente $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$. Por tanto, una velocidad y una trayectoria clásicas bien definidas no pueden describir esta transferencia por efecto túnel.

Solución

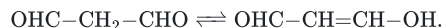
1.1 — Propanodial y sus isómeros enólicos

El propanodial contiene un grupo aldehído en cada extremo de una cadena de tres carbonos:



Su nombre es **propanodial**, también llamado **malonaldehído**, y su SMILES es $\text{o}=\text{ccc}=\text{o}$.

Un grupo aldehído puede experimentar una tautomerización ceto-enólica utilizando un hidrógeno del carbono central:



El producto, **3-hidroxi-prop-2-enal**, tiene dos sustituyentes distintos en cada carbono de su doble enlace carbono-carbono, por lo que presenta dos isómeros geométricos:

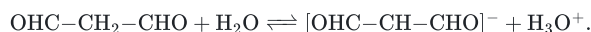
Isómero	SMILES	Dibujo requerido
(Z)-3-hidroxi-prop-2-enal	$\text{o}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{o}$	Sitúe los sustituyentes CHO y OH al mismo lado del doble enlace carbono-carbono.
(E)-3-hidroxi-prop-2-enal	$\text{o}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{o}$	Sitúe los sustituyentes CHO y OH en lados opuestos del doble enlace carbono-carbono.

Ambos pueden interconvertirse con el propanodial mediante tautomerización. La enolización en extremos opuestos de la molécula inicial simétrica no produce otros isómeros constitucionales distintos.

1.2 — Hidrógeno ácido y estabilización de la base conjugada

En la estructura dialdehídica, identifique un hidrógeno del carbono central CH_2 . Los dos hidrógenos son equivalentes antes de la disociación; la pérdida de cualquiera de ellos da la misma base conjugada.

La disociación en medio acuoso puede representarse como



Aquí, el agua tiene el SMILES o , el ion hidronio tiene el SMILES $[\text{OH3}^+]$ y el anión es el **enolato de propanodial**, representado por $\text{o}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{o}$.

El anión tiene tres formas resonantes principales:

Localización de la carga formal negativa	SMILES de la forma resonante
Carbono central	$\text{o}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{o}$
Oxígeno izquierdo	$[\text{O}-]\text{C}=\text{CC}=\text{o}$
Oxígeno derecho	$\text{o}=\text{CC}=\text{C}[\text{O}-]$

Estas son representaciones del **mismo ion deslocalizado**, no especies distintas en equilibrio. La carga negativa se distribuye por un sistema conjugado que contiene ambos grupos carbonilo, con contribuciones importantes de las formas que la sitúan en los átomos de oxígeno electronegativos. Esto estabiliza la base conjugada y explica la acidez.

En el tautómero enólico, la eliminación del hidrógeno del grupo hidroxilo produce la misma base conjugada deslocalizada. Por tanto, el sitio ácido se describe como un hidrógeno del carbono central en la forma dialdehídica y como el hidrógeno del grupo hidroxilo en la forma enólica.

1.3 — Estructuras en los dos mínimos

El protón se transfiere entre los dos oxígenos del **(Z)-3-hidroxi-prop-2-enal** que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular.

Interprete las siguientes estructuras manteniendo el esqueleto oxígeno-carbono-carbono-carbono-oxígeno en la misma orientación espacial:

Mínimo	Estructura semidesarrollada	Nombre y SMILES
L	HO-CH=CH-CHO	(Z)-3-hidroxi-2-propenal, O/C=C\C=O
R	OHC-CH=CH-OH	(Z)-3-hidroxi-2-propenal, O=C/C=C\O

Para el dibujo, curve la cadena aproximadamente plana de modo que los dos oxígenos queden enfrentados, formando un ciclo de seis miembros cerrado por un enlace de hidrógeno que incluye el hidrógeno transferido.

- L:** Dibuje un enlace covalente entre el oxígeno izquierdo y el hidrógeno, y un enlace de hidrógeno de puntos hasta el oxígeno derecho: O—H···O. El enlace carbono-oxígeno izquierdo es simple y el derecho es doble.
- R:** Dibuje el hidrógeno unido covalentemente al oxígeno derecho, con un enlace de puntos hasta el izquierdo: O···H—O. El enlace carbono-oxígeno izquierdo es doble y el derecho es simple.

El doble enlace carbono-carbono se desplaza al mismo tiempo. Los SMILES codifican la conectividad y la geometría del alqueno, pero la conformación orientada hacia el interior y el enlace de hidrógeno de puntos deben mostrarse por separado.

Las dos disposiciones son equivalentes por simetría, lo que explica que los pozos tengan la misma profundidad. No son los isómeros E y Z del apartado 1.1.

1.4 — Densidades de probabilidad y esbozos

Reescriba la expresión dada utilizando las identidades del ángulo mitad:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_L^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_R^2(x).$$

(a) En $t = 0$:

$$\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x).$$

Dibuje el pico izquierdo proporcionado, centrado aproximadamente en -0.030 nm, con su forma y altura originales.

(b) En $t = \pi/(2\omega)$:

Como $\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} \Psi_L^2(x) + \frac{1}{2} \Psi_R^2(x).$$

Dibuje dos picos iguales centrados aproximadamente en -0.030 y $+0.030$ nm. Cada componente tiene la anchura original, pero la mitad de su altura original y un área integrada de $1/2$.

(c) En $t = \pi/\omega$:

Como $\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x).$$

Dibuje el pico derecho proporcionado, centrado aproximadamente en $+0.030$ nm, con su forma y altura originales.

1.5 — Probabilidad en el pozo izquierdo

En $t = \pi/(2\omega)$, la densidad es simétrica entre los dos pozos. La probabilidad total es uno, por lo que cada pozo tiene una probabilidad de

$$P_L = \frac{1}{2}.$$

1.6 — Tiempo de transferencia y rapidez media

El protón parte del estado localizado a la izquierda en $t = 0$ y alcanza por primera vez el estado localizado a la derecha cuando $\omega t = \pi$. Por tanto,

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = \boxed{4.85 \times 10^{-12} \text{ s}}.$$

Este tiempo es la mitad del período de oscilación.

Según la gráfica, los mínimos se encuentran aproximadamente en -0.030 y $+0.030$ nm, de modo que su separación es

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

La estimación solicitada mediante el cociente entre la distancia y el tiempo es

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx \boxed{12 \text{ m s}^{-1}}.$$

La precisión está limitada por la lectura de la distancia en la gráfica.

1.7 — Incertidumbres en la posición y la velocidad

La gráfica proporciona una distancia característica de deslocalización del protón de

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Utilice la relación de incertidumbre entre la posición y el momento lineal,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

y, para un protón no relativista, $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$. Por tanto,

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

Utilizando las constantes habituales

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

la estimación basada en la gráfica es

$$\Delta v_{\min} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = \boxed{5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}}.$$

En comparación con el apartado 1.6,

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

Aquí hay que distinguir entre convenciones que difieren en un factor de dos. En la relación de incertidumbre exacta, Δx denota una **desviación estándar**, no la extensión espacial total. Cuando las poblaciones son iguales, dos picos estrechos centrados en $\pm 0.030 \text{ nm}$ tienen una desviación estándar de la posición de aproximadamente 0.030 nm . Esa estimación da

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

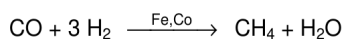
lo que conduce a la misma conclusión.

La incertidumbre en la velocidad es mucho mayor que la rapidez calculada como distancia dividida por tiempo. Por tanto, el apartado 1.6 proporciona una rapidez característica de transferencia, pero no establece una trayectoria clásica con una velocidad bien definida a través de la barrera. La transferencia requiere una descripción mecanocuántica.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Nanoquímica

Los metales del subgrupo del hierro son catalizadores eficaces de la hidrogenación del CO (reacción de Fischer-Tropsch)



El catalizador (p. ej., cobalto) se utiliza a menudo en forma de nanopartículas sólidas de estructura esférica (fig. 1). La reducción del tamaño del catalizador aumenta significativamente la actividad catalítica. Sin embargo, la reacción secundaria no deseada implica la oxidación del catalizador:



En el recipiente de reacción se forma óxido de cobalto sólido en fase macroscópica. Esto provoca una pérdida irreversible de masa del catalizador. El óxido de cobalto sólido también puede depositarse sobre la superficie del Co(s). En este caso se forma una nueva capa esférica alrededor de la superficie del catalizador (véase la figura 2) y disminuye la actividad catalítica.

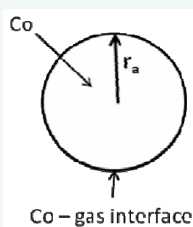


Fig. 1

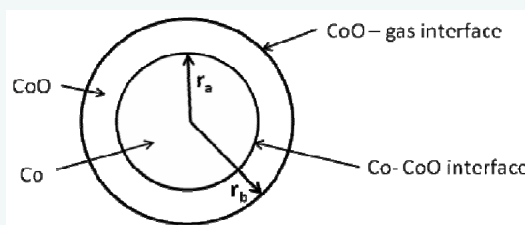


Fig. 2

Veamos cómo afecta la formación de nanopartículas al equilibrio de la reacción (1).

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r} V$$

2.1 Calcule la energía de Gibbs estándar $\Delta_r G^0(1)$ y la constante de equilibrio de la reacción (1) a $T = 500 \text{ K}$.

2.2 Calcule la constante de equilibrio de la reacción (1) cuando el catalizador de cobalto está disperso en forma de partículas esféricas (Fig. 1) de radio:

(a) 10^{-8} m .

(b) 10^{-9} m.

La tensión superficial en la interfaz Co-gas es de 0.16 J m^{-2} . El CoO forma una fase macroscópica.

La mezcla de gases que intervienen en la reacción de Fischer-Tropsch (CO , CH_4 , H_2 , H_2O) se introdujo en un recipiente de reacción que contenía el catalizador de cobalto. La presión total es $p = 1 \text{ bar}$ y la temperatura es $T = 500 \text{ K}$. La fracción molar de hidrógeno (%) en la mezcla es de 0.15 %.

2.3 ¿A partir de qué fracción molar mínima de agua (%) en la mezcla gaseosa resulta posible la oxidación espontánea no deseada del catalizador, de modo que pueda aparecer CoO sólido en fase macroscópica en el sistema? Suponga que el catalizador de cobalto se encuentra en forma de

(a) una fase macroscópica

(b) nanopartículas esféricas con $r_a = 1 \text{ nm}$ (Fig. 1).

2.4 ¿Qué propondría para proteger las nanopartículas de Co frente a la oxidación espontánea con formación de CoO en fase macroscópica, manteniendo constantes la relación $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ y la temperatura:

(a) aumentar r_a ;

(b) disminuir r_a ;

(c) la variación de r_a no tiene efecto.

Suponga ahora que el óxido de cobalto sólido forma una capa esférica alrededor de una nanopartícula de cobalto. En este caso, la nanopartícula contiene tanto un reactivo (Co) como un producto (CoO) (Fig. 2).

En los siguientes apartados, denote las tensiones superficiales por $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, los radios por r_a , r_b y los volúmenes molares por $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$.

2.5 Escriba la expresión de la función de Gibbs molar estándar del CoO.

2.6 Escriba la expresión de la función de Gibbs molar estándar del Co.

Indicación. Si dos interfaces esféricas rodean una nanopartícula, el exceso de presión en su centro viene dado por la expresión

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i son, respectivamente, el radio y la tensión superficial en la interfaz esférica i .

2.7 Exprese la energía de Gibbs estándar de la reacción (1), $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$, en función de $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ y $\Delta_r G^0(1)$.

2.8 Cuando comienza la oxidación espontánea del Co, los radios de las dos capas de la nanopartícula (Fig. 2) son casi iguales, $r_a = r_b = r_0$, y $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Suponga que $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. ¿Qué gráfica de la hoja de respuestas describe correctamente la dependencia de $\Delta_r G^0(1, r_0)$ respecto de r_0 ?

2.9 ¿Qué elegiría para proteger las nanopartículas de Co frente a la formación espontánea de la capa externa de CoO, manteniendo constantes la relación $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ y la temperatura:

a) aumentar r_0

b) disminuir r_0

c) la variación de r_0 no tiene efecto.

Datos de referencia:

Sustancia	ρ , g cm^{-3}	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ mol^{-1}
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gas)		-219.1

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Para abreviar, definimos

$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

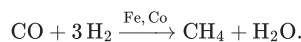
- 2.1:** $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$.
- 2.2:** (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$; (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$.
- 2.3:** Umbrales de fracción molar de agua: (a) 21.8%; (b) 13.1%. La oxidación en el sentido directo es espontánea por encima del umbral correspondiente.
- 2.4:** (a) Aumentar r_a .
- 2.5:** $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$.
- 2.6:** $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$.
- 2.7:** $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$.

- **2.8:** $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$, donde $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$. La curva es decreciente, convexa hacia arriba y se aproxima a $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ desde valores superiores al aumentar r_0 .
- **2.9:** (b) Disminuir r_0 , bajo la hipótesis sobre las tensiones superficiales del apartado 2.8.

Solución

Las especies moleculares son monóxido de carbono, CO , $[\text{C-}]\#\text{[O+]}$; metano, CH_4 , c ; hidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; y agua, H_2O , o. El cobalto es un sólido metálico: $[\text{Co}]$ representa un átomo individual, no su red metálica. El óxido de cobalto(II) es un sólido iónico: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O}-2]$ recoge los iones que lo constituyen, pero no especifica su red cristalina.

La reacción catalítica ajustada es



El equilibrio de oxidación considerado a lo largo del problema es



Para los cálculos, utilizamos

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 — Energía de Gibbs de reacción en fase macroscópica y constante de equilibrio

Las energías de Gibbs estándar de formación del cobalto y del hidrógeno elementales en sus estados estándar son cero. Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= \boxed{+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Como $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$,

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = \boxed{6.88 \times 10^{-3}}.$$

Las actividades de los sólidos puros en fase macroscópica son iguales a la unidad. Tratando los gases como ideales,

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Por tanto, K es adimensional.

2.2 — Constantes de equilibrio para nanopartículas de cobalto

El volumen molar del cobalto es

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

La corrección superficial eleva la energía de Gibbs molar del cobalto que actúa como reactivo:

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a}.$$

Como el óxido producido permanece en fase macroscópica,

$$\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a}.$$

En consecuencia,

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a RT}\right).$$

Con $\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$:

Parte	r_a , m	$2\sigma V_c/r_a$, kJ mol^{-1}	$\Delta_r G^0(1, r_a)$, kJ mol^{-1}	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	7.24×10^{-3}
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	1.14×10^{-2}

Las partículas de cobalto más pequeñas tienen una mayor energía de Gibbs molar, lo que hace más favorable su oxidación a óxido en fase macroscópica.

2.3 — Fracción molar mínima de agua

Para una composición gaseosa determinada,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

La presión total se cancela porque la reacción consume y produce el mismo número de moléculas gaseosas.

La oxidación en el sentido directo es favorable cuando

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

La composición crítica es, por tanto,

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

Para **(a) cobalto en fase macroscópica**, utilizando la constante de equilibrio sin redondear,

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

por lo que

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 21.8\%.$$

Para **(b) partículas de cobalto con $r_a = 1$ nm**,

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

por lo que

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 13.1\%.$$

En estos umbrales, $\Delta_r G = 0$; una oxidación estrictamente espontánea en el sentido directo requiere una fracción molar de agua ligeramente superior para la fracción molar de hidrógeno indicada.

2.4 — Protección del cobalto frente a la formación de óxido en fase macroscópica

A temperatura y relación de presiones gaseosas constantes,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Por tanto,

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a^2} > 0.$$

Aumentar el radio de la partícula eleva la energía de Gibbs de reacción e inhibe la oxidación:

$$\text{Elegir (a): aumentar } r_a.$$

2.5 — Función de Gibbs molar de la capa de óxido

Para la geometría de la Fig. 2, la capa de óxido se encuentra bajo la interfaz exterior de radio r_b . Su presión supera la presión del gas exterior en

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

A temperatura constante, una fase aproximadamente incompresible cumple $dG_m = V_m dP$. Por tanto,

$$G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}.$$

2.6 — Función de Gibbs molar del núcleo de cobalto

El núcleo de cobalto experimenta los incrementos de presión a través de ambas interfaces:

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

Así,

$$G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right).$$

2.7 — Energía de Gibbs de reacción para una partícula con una capa de óxido

Restamos la corrección del cobalto de la corrección del óxido. Las contribuciones de los gases permanecen inalteradas:

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

Por tanto,

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}.$$

2.8 — Dependencia respecto del radio inicial

Tomamos $r_a = r_b = r_0$ y $\sigma_o = 2\sigma_i$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0}(2V_o - 3V_c). \end{aligned}$$

El volumen molar del óxido es

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

Definimos

$$A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0.$$

La función buscada es

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

utilizando unidades coherentes para A/r_0 .

Sus derivadas son

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2\Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

La gráfica buscada tiene $r_0 > 0$ en el eje horizontal y $\Delta_r G^0(1, r_0)$ en el eje vertical. Decrece pronunciadamente para radios pequeños, se curva hacia arriba y se aplan a al aproximarse a la asíntota horizontal

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

desde valores superiores. Dentro del modelo matemático dado, tiende a $+\infty$ cuando $r_0 \rightarrow 0^+$.

2.9 — Protección del cobalto frente a la formación de una capa de óxido

Bajo las hipótesis del apartado 2.8,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

A temperatura y relación de gases constantes, disminuir r_0 aumenta la contribución superficial positiva A/r_0 . Esto hace menos favorable la formación de la capa de óxido.

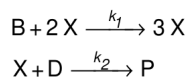
Elegir (b): disminuir r_0 .

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Reacciones químicas inestables

Muchas reacciones químicas presentan un comportamiento cinético inestable. En distintas condiciones (concentraciones y temperatura), estas reacciones pueden transcurrir en diversos regímenes: estable, oscilatorio o caótico. La mayoría de estas reacciones incluyen etapas elementales autocatalíticas.

Considere un mecanismo de reacción sencillo que incluye una etapa autocatalítica:



(B y D son reactivos, X es un intermedio y P es un producto).

3.1 Escriba la ecuación global de la reacción correspondiente a este mecanismo de dos etapas. Escriba la ecuación de velocidad para X.

3.2 Deduzca una ecuación de velocidad utilizando la aproximación del estado estacionario. Determine los órdenes:

- (i) el orden parcial de reacción respecto a B;
- (ii) el orden parcial de reacción respecto a D;
- (iii) el orden global de la reacción.

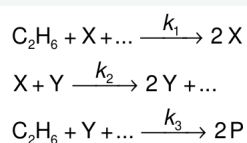
Suponga que la reacción tiene lugar en un sistema abierto en el que los reactivos B y D se añaden continuamente a la mezcla, de modo que sus concentraciones se mantienen constantes e iguales: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const.}$

3.3 Sin resolver la ecuación cinética, dibuje la curva cinética $[\text{X}](t)$ para los casos:

$$1) \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) \quad [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 Sin resolver la ecuación cinética, dibuje la curva cinética $[\text{X}](t)$ para el caso en que la reacción transcurre en un recipiente cerrado con las concentraciones iniciales: $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$, $[\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}$.

Las reacciones con varios intermedios pueden presentar un comportamiento cinético mucho más complejo. Considere un mecanismo de reacción simplificado para la combustión fría del etano en oxígeno:



En determinadas condiciones, esta reacción presenta un comportamiento oscilatorio:

Los intermedios son el peróxido $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ y el aldehído $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, y P es un producto estable.

3.5 Identifique X, Y y P. Complete los espacios en blanco del mecanismo de reacción.

El comportamiento de las reacciones inestables suele estar controlado por la temperatura, que afecta a las constantes de velocidad. En el mecanismo de oxidación anterior, las oscilaciones de las concentraciones solo son posibles si $k_1 \geq k_2$. Los parámetros de las ecuaciones de Arrhenius se determinaron experimentalmente:

Etapas	A , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_A , kJ mol^{-1}
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 ¿Cuál es la temperatura máxima a la que es posible un régimen oscilatorio? Muestre sus cálculos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **3.1**



$$\boxed{\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}]}$$

• **3.2** En la rama no nula del estado estacionario,

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}, \quad v = \frac{k_2^2 [\text{D}]^2}{k_1 [\text{B}]}$$

Los órdenes son -1 respecto a B, 2 respecto a D y 1 globalmente.

• **3.3** Escribamos $K = k_2/k_1$. 1. Para $[\text{X}]_0 > K$, la curva crece continuamente, es cóncava hacia arriba y se hace ilimitada en un tiempo finito en el modelo idealizado. 2. Para $0 < [\text{X}]_0 < K$, la curva decrece continuamente hacia cero. Si inicialmente está por encima de $K/2$, primero es cóncava hacia abajo, pasa por un punto de inflexión en $K/2$ y después es cóncava hacia arriba; si inicialmente está en $K/2$ o por debajo, es cóncava hacia arriba a partir de entonces.

• **3.4** La curva asciende desde $[\text{X}]_0$, alcanza un único máximo y después desciende hacia la asíntota horizontal

$$\boxed{[\text{X}]_{\infty} = [\text{X}]_0}$$

• **3.5** Utilizando las asignaciones estructurales que conservan el esqueleto carbonado:

Especie	Identidad	Fórmula	SMILES
X	Hidroperóxido de etilo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	CCOO
Y	Etanal (acetaldehído)	CH_3CHO	CC=O
P	Etolol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CCO

Los espacios en blanco corresponden, por orden, a **oxígeno** O_2 , 0=0; **agua** H_2O , 0; y **agua** H_2O , 0. El mecanismo completo y ajustado se presenta a continuación.

• **3.6**

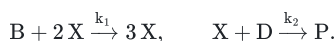
$$\boxed{T_{\text{max}} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (\text{aproximadamente } 81^\circ \text{C}).}$$

Solución

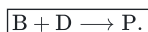
3.1

En este primer mecanismo, B, D, X y P son especies sin especificar, por lo que no se les pueden asignar nombres moleculares ni SMILES.

Las etapas son



Al sumarlas y cancelar el intermedio se obtiene



Como las etapas son elementales, sus velocidades son

$$v_1 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2, \quad v_2 = k_2[\text{X}][\text{D}].$$

Cada vez que ocurre la primera etapa se produce **una unidad neta** de X, mientras que la segunda consume una. Por tanto,

$$\boxed{\frac{d[\text{X}]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].}$$

3.2

La aproximación del estado estacionario establece que la velocidad neta de producción del intermedio es aproximadamente igual a cero:

$$0 \simeq [\text{X}] (k_1[\text{B}][\text{X}] - k_2[\text{D}]).$$

Además de la solución de concentración nula, la concentración estacionaria no nula es

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}.$$

Al sustituirla en la velocidad de formación del producto se obtiene

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X]_{ss} = \boxed{\frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}}.$$

Así:

$$\boxed{n_B = -1, \quad n_D = 2, \quad n_{\text{overall}} = -1 + 2 = 1.}$$

La otra rama estacionaria, $[X] = 0$, da una velocidad de reacción nula. La rama no nula proporciona la ley de velocidad formal solicitada, aunque es inestable cuando las concentraciones de los reactivos se mantienen fijas, como muestra el apartado siguiente.

3.3

Definamos

$$x = [X], \quad x_0 = [X]_0, \quad C = [B] = [D] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Aquí K tiene unidades de concentración. La ecuación cinética se convierte en

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

Las concentraciones estacionarias son $x = 0$ y $x = K$. El signo de $\dot{x}$ determina el sentido de la evolución sin necesidad de resolver la ecuación.

En cada esbozo, sitúe el tiempo en el eje horizontal y x en el eje vertical.

Caso 1: $x_0 > K$.

Ambos factores, x y $x - K$, son positivos, por lo que x aumenta. Además,

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

Por tanto, la curva comienza por encima de K , asciende continuamente y su pendiente aumenta progresivamente. Su crecimiento ilimitado se produce en un tiempo finito: puesto que $x \geq x_0$,

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

de modo que $1/x$ disminuye a una tasa al menos igual a una constante positiva hasta llegar a cero. Así, el esbozo idealizado presenta una asíntota vertical en un tiempo finito.

Caso 2: $0 < x_0 < K$.

Ahora $\dot{x} < 0$, por lo que la concentración disminuye. Se aproxima asintóticamente a cero, aplanándose hacia el eje del tiempo.

La curvatura se deduce de

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

Como $\dot{x} < 0$:

- Para $K/2 < x < K$, la curva es cóncava hacia abajo.
- En $x = K/2$, tiene un punto de inflexión.
- Para $0 < x < K/2$, es cóncava hacia arriba.

En consecuencia, una concentración inicial superior a $K/2$ da lugar a una curva decreciente con un punto de inflexión; una concentración inicial igual o inferior a $K/2$ da lugar a una curva que es cóncava hacia arriba a partir de entonces.

Para completar el análisis, $x_0 = 0$ permanece en cero y $x_0 = K$ permanece exactamente en K . Este último estado estacionario es inestable: una pequeña desviación hacia arriba aumenta, mientras que una pequeña desviación hacia abajo conduce hacia cero.

3.4

En un recipiente cerrado, sean

$$b = [B], \quad d = [D], \quad x = [X], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

Las ecuaciones son

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

Por tanto,

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

Utilizando la igualdad de las concentraciones iniciales de los reactivos,

$$\boxed{x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.}$$

Inicialmente,

$$\dot{x}_0 = C_0x_0(k_1x_0 - k_2) > 0,$$

por lo que la concentración aumenta.

Posteriormente no puede pasar por debajo de x_0 : en cualquier punto donde $x = x_0$, la conservación exige que $b = d$, y por tanto

$$\dot{x} = bx_0(k_1x_0 - k_2) > 0$$

mientras queden reactivos.

Como $x \geq x_0 > 0$, ambos reactivos se consumen continuamente y sus concentraciones tienden a cero. Por ejemplo,

$$\dot{b} \leq -k_1 x_0^2 b, \quad \dot{d} \leq -k_2 x_0 d.$$

La relación de conservación da entonces

$$x_\infty = x_0.$$

Existe exactamente un máximo. En un punto estacionario, $v_1 = v_2 = v > 0$, y

$$\ddot{x} = -k_1 v x^2 + k_2 v x = v x (k_2 - k_1 x) < 0,$$

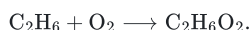
porque $x \geq x_0 > K$. Por tanto, todo punto estacionario es un máximo estricto; no puede haber ningún mínimo intermedio.

El esbozo solicitado comienza en x_0 , asciende hasta un único máximo con tangente horizontal y después desciende y se aplan a al aproximarse a x_0 desde arriba. Su concavidad inicial no queda determinada por las condiciones dadas.

3.5

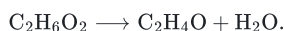
El etano es C_2H_6 , SMILES `CC`.

En la primera etapa, una molécula de etano se convierte en una molécula adicional de X. La adición de oxígeno da



Por tanto, X es el peróxido. Al conservar el esqueleto carbonado del etano se obtiene **hidroperóxido de etilo**, C_2H_5OOH , `CCOO`.

La segunda etapa consume, en términos netos, una molécula de peróxido y produce una molécula del otro intermedio. El balance es



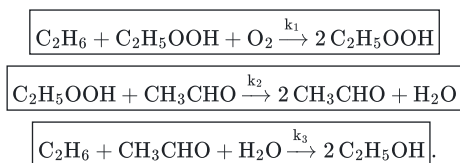
Por tanto, Y es el aldehído **etanal**, CH_3CHO , `CC=O`, y el producto que falta es agua.

En la tercera etapa, al añadir agua al etano y al etanal se obtiene la composición conjunta



que contiene cuatro átomos de carbono, doce de hidrógeno y dos de oxígeno. En consecuencia, cada una de las dos moléculas de P tiene la fórmula C_2H_6O . El producto que conserva el esqueleto carbonado es **etanol**, C_2H_5OH , `CCO`.

Por tanto, el mecanismo completo es



Las tres ecuaciones conservan el carbono, el hidrógeno y el oxígeno. Al sumarlas se cancelan ambos intermedios y el agua, y se obtiene la reacción global de oxidación parcial:



3.6

La ecuación de Arrhenius es

$$k_i = A_i \exp \left(-\frac{E_{A,i}}{RT} \right).$$

Así,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp \left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT} \right) = \frac{1}{30} \exp \left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \right).$$

La condición indicada $k_1 \geq k_2$ exige

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

Por tanto,

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

Por consiguiente,

$$T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

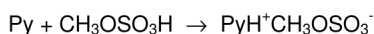
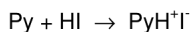
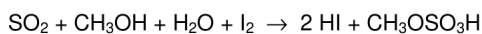
Esta es la temperatura máxima permitida por la condición necesaria indicada; esa condición por sí sola no garantiza que haya oscilaciones a todas las temperaturas inferiores.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Determinación de agua mediante valoración de Fischer

Determinación de agua mediante valoración de Fischer

La determinación de agua mediante el método clásico de Fischer consiste en valorar una disolución (o suspensión) de la muestra en metanol con una disolución metanólica de yodo que contiene también un exceso de SO_2 y piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py): el reactivo de Fischer. Durante la valoración tienen lugar las siguientes reacciones:



El contenido de yodo suele expresarse en mg de agua que reaccionan con 1 cm^3 de la disolución valorante (en adelante T, mg cm^{-3}), lo que equivale a la masa de agua (mg) que reacciona con 1.00 cm^3 de la disolución de yodo. T se determina experimentalmente mediante la valoración de una muestra con un contenido de agua conocido. La muestra puede ser, por ejemplo, un compuesto hidratado o una disolución patrón de agua en metanol. En este último caso debe tenerse en cuenta que el propio metanol puede contener cierta cantidad de agua.

En todos los cálculos, utilice las masas atómicas con dos cifras decimales.

4.1 A veces, la valoración de agua se realiza en un medio de piridina sin metanol. ¿Cómo tendría lugar en este caso la reacción de I_2 con SO_2 y H_2O ? Escriba la ecuación química ajustada.

Calcule los valores de T de la disolución de yodo en cada uno de los siguientes casos:

4.2 Se utilizaron 12.20 cm^3 de disolución de reactivo de Fischer para valorar 1.352 g de tartrato de sodio dihidrato $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

4.3 Se introdujo una cantidad conocida de agua (21.537 g) en un matraz aforado de 1.000 dm^3 , que se enrasó con metanol. Para valorar 10.00 cm^3 de la disolución obtenida se necesitaron 22.70 cm^3 de disolución de reactivo de Fischer, mientras que se utilizaron 2.20 cm^3 de yodo para valorar 25.00 cm^3 de metanol.

4.4 Se diluyeron 5.624 g de agua con metanol hasta un volumen total de 1.000 dm^3 (disolución A); se utilizaron 22.45 cm^3 de esta disolución para valorar 15.00 cm^3 de un reactivo de Fischer (disolución B).

A continuación se mezclaron 25.00 cm^3 de metanol (del mismo lote que el utilizado para preparar la disolución A) y 10.00 cm^3 de la disolución B, y la mezcla se valoró con la disolución A. Se consumieron 10.79 cm^3 de esta última disolución.

4.5 Un analista sin experiencia intentó determinar el contenido de agua de una muestra de CaO utilizando el reactivo de Fischer. Escriba la ecuación o las ecuaciones de las reacciones que ponen de manifiesto las posibles fuentes de error.

Para valorar 0.6387 g de un compuesto hidratado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, se consumieron 10.59 cm^3 de disolución de yodo ($T = 15.46 \text{ mg/cm}^3$).

4.6 ¿Qué otras reacciones, además de las indicadas en el enunciado, pueden tener lugar durante la valoración? Escriba las ecuaciones de dos de estos procesos.

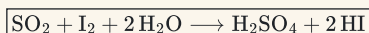
4.7 Escriba una ecuación de la reacción global de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ con el reactivo de Fischer.

4.8 Calcule la composición del hidrato $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x =$ entero).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1



Un mol de yodo consume dos moles de agua.

- 4.2

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

- 4.3

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

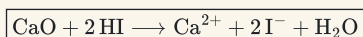
Este resultado utiliza la aproximación de volumen para disoluciones diluidas que se explica más adelante.

- 4.4

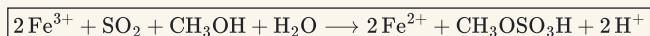
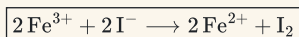
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

Este resultado utiliza la misma aproximación de volumen.

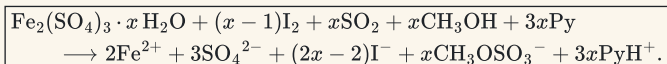
- 4.5 La neutralización de ácidos por el óxido de calcio genera agua adicional, lo que provoca un resultado erróneamente elevado. Por ejemplo,



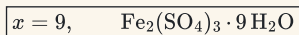
- **4.6** El hierro(III) puede oxidar el yoduro y el dióxido de azufre:



- **4.7** Una ecuación global, con los productos escritos en forma de iones, es



- **4.8**



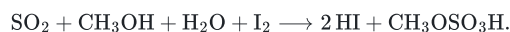
El compuesto es **sulfato de hierro(III) nonahidrato**.

Solución

Los nombres y los SMILES de las especies utilizadas en las ecuaciones se recopilan aquí una sola vez. Los SMILES desconectados de los compuestos iónicos describen su composición; no especifican una estructura cristalina ni una geometría de coordinación.

Especie	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
CH ₃ OH	Metanol	CO
SO ₂	Dióxido de azufre	O=S=O
I ₂	Yodo	II
Py	Piridina	n1ccccc1
HI	Yoduro de hidrógeno	[H]I
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	Hidrogenosulfato de metilo	COS(=O)(=O)O
H ⁺	Ion hidrógeno, o protón	[H+]
I ⁻	Ion yoduro	[I-]
PyH ⁺	Ion piridinio	[nH+]1ccccc1
CH ₃ OSO ₃ ⁻	Ion metilsulfato	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fe ³⁺	Ion hierro(III)	[Fe+3]
Fe ²⁺	Ion hierro(II)	[Fe+2]
Ca ²⁺	Ion calcio	[Ca+2]
CaO	Óxido de calcio	[Ca+2].[O-2]

La reacción dada en medio metanólico es



Por tanto, en ausencia de reacciones interferentes,

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{reactivo}}}.$$

Las masas atómicas utilizadas son

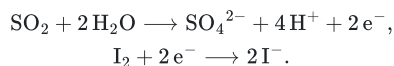
$$A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00, \\ A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{S}) = 32.07, \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85.$$

En consecuencia,

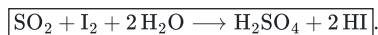
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

Sin metanol, la oxidación del dióxido de azufre produce sulfato. Las semirreacciones ajustadas de oxidación y reducción son



Su suma puede escribirse en forma molecular como



Al incluir la neutralización por el exceso de piridina se obtiene



Dos moléculas de agua aportan los dos átomos de oxígeno adicionales necesarios para convertir el dióxido de azufre en sulfato. En la reacción en medio metanólico, el metanol aporta uno de estos átomos de oxígeno, de modo que solo se consume una molécula de agua por molécula de yodo.

4.2

El tartrato de sodio dihidrato tiene el siguiente SMILES, que describe únicamente su composición:

[Na+].[Na+].[O-]C(=O)C(O)C(O)C(=O)[O-].O.O.

El enunciado no especifica la estereoquímica del tartrato, por lo que no se asigna ninguna en el SMILES.

Su masa molar es

$$M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ = 230.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa de agua de cristalización de la muestra es

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

Por tanto,

$$T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.3

Para este apartado y el 4.4, se utiliza la aproximación habitual para disoluciones diluidas según la cual la contribución del metanol a una preparación de 1.000 dm^3 es aproximadamente el agua contenida en 1.000 dm^3 del metanol original.

El agua añadida deliberadamente que contiene la alícuota es

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

El blanco de metanol correspondiente a la alícuota requiere

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

de reactivo.

El volumen de reactivo atribuible al agua añadida deliberadamente es, en consecuencia,

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

Por consiguiente,

$$T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.4

Sea c_m la concentración de agua en el metanol original, y c_A la concentración total de agua en la disolución A, ambas en mg cm^{-3} .

Con la aproximación de volumen indicada,

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

La primera valoración da

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

En el segundo experimento, el agua del metanol añadido consume parte del yodo inicialmente presente en la disolución B. La disolución A consume el resto:

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

Eliminando T ,

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

Así,

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

y

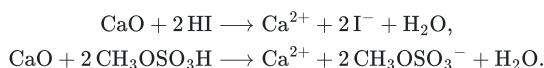
$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

Finalmente,

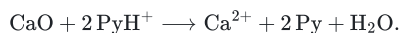
$$T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}.$$

4.5

El óxido de calcio es un óxido básico. Reacciona con los componentes ácidos del sistema de reactivos y genera agua. Dos ejemplos, con las sales de calcio escritas en forma de iones, son



La reacción correspondiente con la piridina protonada es



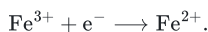
El agua recién generada consume yodo adicional. La combinación de la primera ecuación con la reacción de Fischer pone de manifiesto la interferencia:



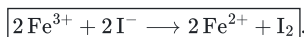
Por tanto, incluso el óxido de calcio anhidro puede consumir yodo. Cada mol de óxido de calcio que reacciona mediante este proceso produce un mol de agua aparente, lo que da lugar a una determinación de agua erróneamente elevada.

4.6

El hierro(III) es un agente oxidante adicional presente en la muestra. Su reducción es

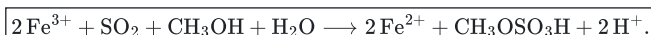


Puede aceptar electrones del yoduro:



Esto regenera yodo a partir del yoduro formado durante la reacción de Fischer.

El hierro(III) también puede aceptar electrones directamente del dióxido de azufre. Escribiendo la reacción de forma coherente con el hidrogenosulfato de metilo especificado como producto en el medio metanólico,

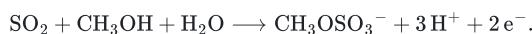


Aquí, el azufre se oxida de +4 a +6, liberando dos electrones, mientras que cada uno de los dos iones hierro(III) acepta un electrón.

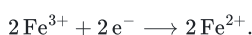
Estas son vías alternativas para la reducción del mismo hierro(III): cada unidad fórmula del hidrato acepta dos electrones en total a través de sus dos iones hierro.

4.7

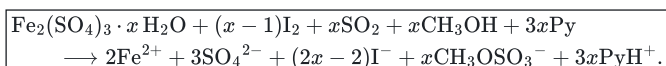
Incluyendo la disociación del hidrogenosulfato de metilo, la semirreacción de oxidación del azufre es



Para x moléculas de agua de hidratación, este proceso libera $2x$ electrones. La reducción de los dos iones hierro(III) consume dos electrones:



Los $2x - 2$ electrones restantes reducen $x - 1$ moléculas de yodo. La piridina capta los $3x$ protones producidos. Por tanto,



Los tres iones sulfato originalmente presentes en el hidrato se conservan. Tanto los átomos como la carga están equilibrados; la carga total de los productos es

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

La consecuencia analítica es

$$n(\text{I}_2) = (x-1)n(\text{hidrato}).$$

4.8

La unidad fórmula del sulfato de hierro(III) anhidro tiene el siguiente SMILES, que describe únicamente su composición:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].

Su masa molar es

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

El yodo consumido corresponde a una masa aparente de agua de

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

Como el título del reactivo se basa en la reacción habitual 1 : 1 entre el yodo y el agua,

$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

Por otra parte,

$$n(\text{hidrato}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Utilizando la estequiometría establecida en 4.7,

$$0.009085538 = \frac{0.6387(x-1)}{399.91 + 18.02x}.$$

Resolviendo,

$$x = \frac{0.6387 + (0.009085538)(399.91)}{0.6387 - (0.009085538)(18.02)} = 8.9943.$$

Puesto que x debe ser un entero,

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$$

El compuesto es **sulfato de hierro(III) nonahidrato**, con el siguiente SMILES, que describe únicamente su composición:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.

La fórmula y este SMILES especifican nueve moléculas de agua por unidad fórmula. No establecen qué moléculas de agua se coordinan al hierro ni la geometría cristalina del hidrato.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Una mezcla misteriosa (juego del escondite orgánico)

Una mezcla equimolar **X** de tres líquidos orgánicos incoloros **A**, **B**, **C** se trató con agua que contenía una gota de ácido clorhídrico, calentando, para obtener (tras separarla del agua) una mezcla de ácido acético y etanol en proporción molar 1 : 2, sin ningún otro componente. Se añadió una cantidad catalítica (una o dos gotas) de ácido sulfúrico concentrado a la mezcla después de la hidrólisis y, tras un período prolongado de reflujo (ebullición con un refrigerante de reflujo), se formó un compuesto **D**, un líquido volátil de olor agradable, con un rendimiento del 85%. El compuesto **D** no es idéntico a ninguno de los compuestos **A**, **B**, **C**.

5.1 ¿Cuál es la estructura del compuesto **D**? Dibújela.

5.2 ¿A qué clase de compuestos orgánicos pertenece **D**? Elija la opción adecuada entre las que figuran en la hoja de respuestas.

5.3 Aunque se prolongue el reflujo durante el doble de tiempo, el rendimiento de **D** no superaría el 85%. Calcule el rendimiento esperado de **D** si se parte de una mezcla de etanol y ácido acético en proporción molar 1 : 1. Suponga que: a) los volúmenes no cambian durante las reacciones; b) todos los factores concomitantes, como los efectos del disolvente, la no aditividad de los volúmenes, la variación de la temperatura, etc., son despreciables. Si no puede realizar una estimación cuantitativa, indique si el rendimiento será: a) el mismo (85 %); b) superior al 85 %; c) inferior al 85 %.

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **A**, **B**, **C** son muy similares y cada uno presenta un singlete, un triplete y un cuarteto con una relación de intensidades integradas de 1 : 3 : 2.

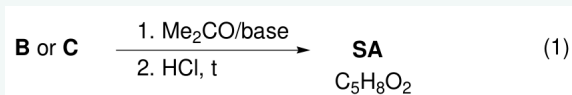
La misma mezcla **X** se sometió a hidrólisis alcalina. **A** permaneció inalterado y se separó. Tras la acidificación y una breve ebullición, la disolución restante dio una mezcla de ácido acético y etanol en proporción molar 2 : 3, con desprendimiento de gas.

La mezcla **X** (3.92 g) se disolvió en éter dietílico y se sometió a hidrogenación en presencia de un catalizador de Pd sobre carbón. Se absorbieron 0.448 dm^3 (en condiciones estándar) de hidrógeno, pero, tras la reacción, se aislaron **A** y **C** inalterados (se recuperaron 3.22 g de mezcla), mientras que después de la hidrogenación no pudo identificarse ni **B** ni ningún otro compuesto orgánico, excepto el éter dietílico.

5.4 Determine y dibuje las estructuras de **A**, **B**, y **C**.

5.5 ¿Qué compuestos intermedios se forman durante la hidrólisis ácida de **C** y la hidrólisis básica de **B**?

La reacción tanto de **B** como de **C** con acetona (en presencia de una base), seguida de acidificación con HCl diluido y calentamiento suave, da el mismo producto, el ácido senecioico (**SA**), un compuesto ampliamente distribuido en la naturaleza. Como alternativa, el ácido senecioico puede obtenerse a partir de acetona mediante su tratamiento con HCl concentrado y la posterior oxidación del producto intermedio con yodo en disolución alcalina. Esta última reacción da, además de la sal sódica del ácido senecioico, un precipitado amarillo pesado **E** (véase el esquema 2).



5.6 Determine la estructura del ácido senecioico y dibuje el esquema de reacción que conduce al ácido senecioico a partir de acetona.

5.7 Indique la estructura de **E**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

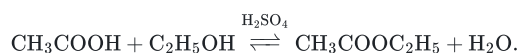
Respuestas

- 5.1:** **D** es **acetato de etilo (etanoato de etilo)**, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, SMILES $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$.
- 5.2:** **D** es un **éster carboxílico**.
- 5.3:** El rendimiento esperado en el equilibrio es aproximadamente del **67%** (conversión calculada 0.6718); por tanto, se elige **c)**, **inferior al 85%**.
- 5.4:** **A** es **ortoacetato de trietilo**, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$; **B** es **etoxietino (éter etil etinílico)**, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CCOC}\# \text{C}$; **C** es **malonato de dietilo**, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$.
- 5.5:** **C** da **ácido malónico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, antes de la descarboxilación. En el caso de **B**, la hidratación da **acetato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, que se saponifica para dar **ion acetato**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$, antes de la acidificación.
- 5.6:** **SA** es el **ácido 3-metilbut-2-enoico (ácido senecioico)**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. La acetona experimenta una condensación aldólica para dar **óxido de mesitilo**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$; la escisión mediante la reacción del haloformo da **senecioato de sodio**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$, seguida de acidificación.
- 5.7:** **E** es **yodoformo (triiodometano)**, CHI_3 , SMILES $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Solución

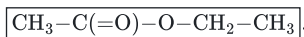
5.1 — Identificación y estructura de D

El ácido acético, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, y el etanol, CCO , experimentan una esterificación de Fischer catalizada por ácido:



Por tanto, **D es acetato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, un líquido volátil de olor agradable. El agua tiene el SMILES O .

Para el dibujo solicitado, dibuje un carbono carbonílico unido a un grupo metilo y a un átomo de oxígeno; ese oxígeno está unido a un grupo etilo:



5.2 — Clase de compuesto

La agrupación característica es $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, con grupos carbonados a ambos lados. Por tanto, **D es un éster carboxílico**.

5.3 — Rendimiento en el equilibrio con reactivos equimolares

El rendimiento deja de aumentar porque la esterificación alcanza el equilibrio. El catalizador acelera la llegada al equilibrio, pero no modifica su posición.

Se toman cantidades iniciales de 1.00 mol de ácido acético y 2.00 mol de etanol, sin éster ni agua iniciales tras la separación indicada. Un rendimiento del 85% corresponde a un avance de reacción de 0.85 mol.

Especie	Cantidad inicial / mol	Cantidad en el equilibrio / mol
Ácido acético	1.00	0.15
Etanol	2.00	1.15
Acetato de etilo	0	0.85
Agua	0	0.85

Bajo las hipótesis indicadas,

$$K_c = \frac{[\text{acetato de etilo}][\text{agua}]}{[\text{ácido acético}][\text{etanol}]}.$$

Los factores de volumen se cancelan, con lo que se obtiene

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1-0.85)(2-0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

Ahora se parte de 1.00 mol de cada reactivo. Sea y la fracción convertida:

$$K_c = \frac{y^2}{(1-y)^2}.$$

Por tanto,

$$\frac{y}{1-y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1+\sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

Así pues,

$$\boxed{\text{Rendimiento} \approx 67\%}.$$

Eliminar el exceso inicial de etanol reduce la conversión en el equilibrio. La opción cualitativa adecuada es **c**).

5.4 — Identificación de A, B y C

Las estructuras son:

Compuesto	Nombre y SMILES	Descripción del dibujo solicitado
A	Ortoacetato de trietilo, $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$	Un carbono central tetraédrico unido a un grupo metilo y a tres grupos etoxi a través del oxígeno: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
B	Etoxi-etino, $\text{CCOC}\equiv\text{C}$	Un triple enlace carbono-carbono terminal unido al oxígeno de un grupo etoxi: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
C	Malonato de dietilo, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Un grupo metileno entre dos grupos carbonilo de éster, cada éster con un grupo etilo.

Estas asignaciones satisfacen todas las observaciones independientes.

La hidrogenación identifica a B.

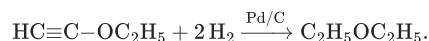
La masa de **B** en la muestra es

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g}.$$

Utilizando el volumen molar convencional de un gas en condiciones estándar,

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol}.$$

El éter dietílico, CCOCC , es el único producto orgánico que podría quedar oculto en el disolvente. El etoxietino da exactamente este producto al hidrogenarse por completo:



El hidrógeno tiene el SMILES $[\text{H}][\text{H}]$. En consecuencia,

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol},$$

y

$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto concuerda con el etoxietino, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$:

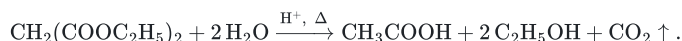
$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

El comportamiento en medio ácido y básico identifica a A y C.

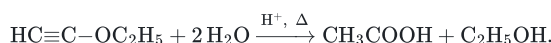
Un ortoéster se hidroliza en medio ácido acuoso, pero permanece inalterado durante el tratamiento alcalino. El ortoéster que da ácido acético y etanol es el **ortoacetato de trietilo, A**:



En el caso de **C**, dos grupos etoxi equivalentes y un singlete de metileno sugieren un éster malónico. La hidrólisis seguida de descarboxilación da ácido acético, etanol y dióxido de carbono, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



En el caso de **B**, la hidrólisis ácida global es



Así, un mol de cada compuesto de partida da:

Compuesto de partida	Ácido acético / mol	Etanol / mol
A	1	3
B	1	1
C	1	2
Total	3	6

La proporción es, por tanto, $3 : 6 = 1 : 2$, como se requiere. El dióxido de carbono se desprende y no constituye un componente adicional de la mezcla líquida recuperada.

En el experimento en medio alcalino, **A** permanece inalterado. Tras la acidificación y el calentamiento, **B** y **C** dan conjuntamente

$$n(\text{ácido acético}) : n(\text{etanol}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

con desprendimiento de dióxido de carbono a partir del ácido malónico intermedio.

Las integraciones de RMN concuerdan.

Compuesto	Singlete	Triplete	Cuarteto	Relación de integraciones
A	Metilo unido al carbono central: 3H	Tres grupos metilo de los grupos etilo: 9H	Tres grupos metileno de los grupos etoxi: 6H	$3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2$
B	Protón acetilénico terminal: 1H	Metilo del grupo etilo: 3H	Metileno del grupo etoxi: 2H	$1 : 3 : 2$
C	Metileno entre grupos carbonilo: 2H	Dos grupos metilo de los grupos etilo: 6H	Dos grupos metileno de los grupos etoxi: 4H	$2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2$

Los grupos etilo dan su triplete y cuarteto habituales. Los protones restantes no tienen ningún carbono adyacente portador de protones que produzca el desdoblamiento vecinal habitual.

Las masas restantes concuerdan.

Como la mezcla es equimolar,

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol}.$$

Para **A**, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$, $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$; para **C**, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$. Por tanto,

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g},$$

y

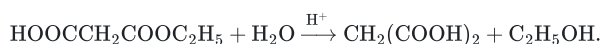
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g}.$$

Ambos resultados reproducen las masas medidas.

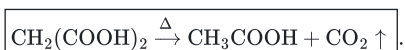
5.5 — Intermedios de hidrólisis

En el caso de **C**, el intermedio importante antes de la descarboxilación es el **ácido malónico (ácido propanodioico)**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

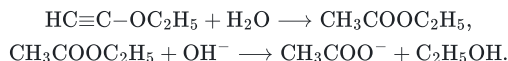
La hidrólisis del éster por etapas puede dar primero **hidrogenomalonato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



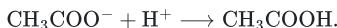
A continuación, el ácido malónico se descarboxila:



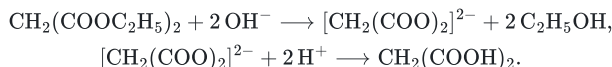
En el caso de **B**, la hidratación da **acetato de etilo**, **D**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, seguido de saponificación para dar **ion acetato**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. La estequiometría por etapas es



Aquí, el ion hidróxido tiene el SMILES $[\text{OH}^-]$. La acidificación posterior da



Para completar la descripción, **C** da inicialmente **ion malonato**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, en medio alcalino:



El ácido malónico resultante experimenta la descarboxilación mostrada anteriormente.

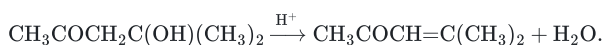
5.6 — Ácido seneciico y su síntesis a partir de acetona

El precipitado amarillo formado con yodo y álcali indica una **reacción del haloformo**. Una metilcetona se escinde para dar un carboxilato y yodoformo.

La acetona, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, experimenta primero una autoadición aldólica catalizada por ácido para dar **alcohol diacetónico (4-hidroxi-4-metilpentan-2-ona)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



La deshidratación produce **óxido de mesitilo (4-metilpent-3-en-2-ona)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$:



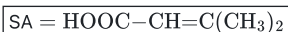
Su grupo metilcetona experimenta la escisión de la reacción del haloformo:



El carboxilato obtenido es **3-metilbut-2-enoato de sodio**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$. La acidificación da ácido seneciico:



Por tanto,

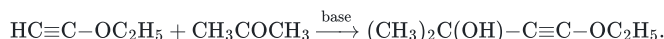


es el **ácido 3-metilbut-2-enoico**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

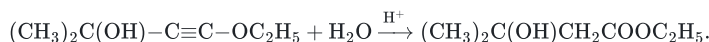
Para el dibujo solicitado, coloque un grupo carboxilo en un extremo de un alqueno: el carbono del alqueno adyacente a él lleva un hidrógeno, mientras que el otro carbono del alqueno lleva dos grupos metilo. **No hay estereoquímica *E/Z***, porque uno de los carbonos del alqueno tiene dos sustituyentes metilo idénticos.

Las reacciones de **B** y **C** respaldan esta estructura de forma independiente.

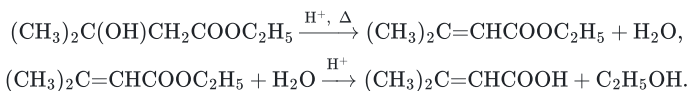
En el caso de **B**, la adición a la acetona promovida por una base da **4-etoxi-2-metilbut-3-in-2-ol**, $\text{CCOC}\# \text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



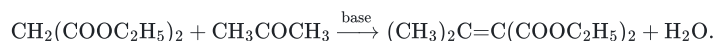
La hidratación del etoxialquino da **3-hidroxi-3-metilbutanoato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



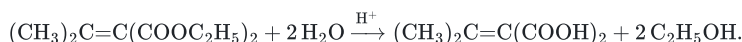
La deshidratación da **seneciato de etilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, que se hidroliza para dar SA:



En el caso de **C**, la condensación de Knoevenagel con acetona da **2-(propan-2-ilideno)malonato de dietilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C})(=\text{O})\text{OCC}$:



La hidrólisis da **ácido 2-(propan-2-ilideno)malónico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C})(=\text{O})\text{O}$:



La descarboxilación da el mismo ácido:



5.7 — Identificación y estructura de E

El precipitado amarillo pesado es **yodoformo (triyodometano)**:



Dibuje un átomo de carbono tetraédrico con tres enlaces simples a átomos de yodo y un enlace simple a hidrógeno. Es el haloformo producido en la reacción ajustada de **5.6**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Los silicatos como base de la corteza terrestre

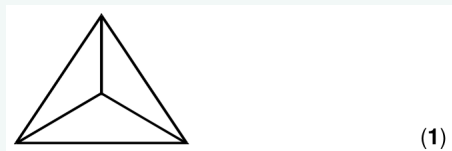
La sílice y los compuestos derivados de ella, los silicatos, constituyen aproximadamente el 90 % de las sustancias de la corteza terrestre. La sílice da lugar a un material hermoso: el vidrio. Nadie sabe exactamente cómo se descubrió el vidrio. Existe una historia muy popular relacionada con unos marineros fenicios que fundieron accidentalmente arena de mar y carbonato de sodio. Es probable que descubrieran el secreto del «vidrio líquido» (LGL): el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3), soluble en agua.

6.1 La disolución de LGL se utilizaba antiguamente como pegamento de oficina. Escriba la ecuación iónica neta que explica la capacidad del LGL para endurecerse al aire.

La hidrólisis del LGL en agua permite obtener una disolución coloidal de ácido silícico.

6.2 Complete la tabla de la hoja de respuestas. Escriba las ecuaciones iónicas netas correspondientes a los procesos enumerados en la tabla. Para cada proceso, marque la casilla «Sí» si provoca cambios en el pH. En caso contrario, marque la casilla «No».

La estructura de las especies presentes en las disoluciones acuosas de silicatos es bastante compleja. Sin embargo, es posible distinguir la unidad estructural básica de todas las especies: el tetraedro de ortosilicato (SiO_4^{4-} , **1**):



Para el ion $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ presente en las disoluciones acuosas de silicatos:

6.3 Determine la carga (n).

6.4 Determine el número de átomos de oxígeno que forman puentes entre tetraedros adyacentes.

6.5 Represente su estructura uniendo varios tetraedros (1). Tenga en cuenta que dos tetraedros adyacentes comparten un vértice.

En la caolinita (arcilla) se encuentran monocapas cargadas de composición $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$.

6.6 Siguiendo la misma estrategia que en **6.3** - **6.5**, represente un fragmento de la estructura laminar uniendo 16 tetraedros (1). Observe que 10 tetraedros comparten vértices con 2 vecinos cada uno, y los 6 restantes comparten vértices con 3 vecinos cada uno.

Al introducirlas en la disolución de LGL, las sales de metales de transición dan lugar a curiosos «árboles» teñidos del color de la sal del metal de transición correspondiente. Los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ producen «árboles» de color azul, mientras que los de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ forman «árboles» verdes.

6.7 Determine el pH de una disolución acuosa 0.1 M de sulfato de cobre a 25 °C, suponiendo que su grado de hidrólisis es pequeño. Utilice el valor de la primera constante de acidez de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$.

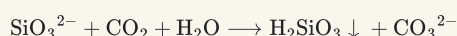
6.8 Escriba la ecuación de una reacción entre disoluciones acuosas de CuSO_4 y metasilicato de sodio (LGL). Tenga en cuenta los valores de pH de las disoluciones acuosas de las sales.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres y las representaciones SMILES se proporcionan junto con las explicaciones correspondientes en la Solución.

• 6.1



Aquí, H_2SiO_3 representa el gel de sílice hidratada.

• 6.2

Proceso	Ecuación iónica neta	¿Cambia el pH?
(a) Protonación	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	Sí
(b) Hidratación	$\text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	No
(c) Policondensación	$2\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2\text{OH}^-$	Sí

• 6.3 $n = 6$; el ion es $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$.

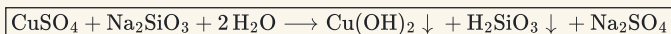
• 6.4 Tres átomos de oxígeno puente.

• 6.5 Un anillo cerrado de tres tetraedros que comparten vértices, que contiene un anillo de seis miembros con alternancia Si—O—Si—O—Si—O.

• 6.6 $m = 4$. Dibuje un fragmento de cuatro anillos hexagonales fusionados que contengan 16 tetraedros, con 19 vértices de oxígeno compartidos. Diez tetraedros tienen dos vecinos y seis tienen tres; más abajo se dan instrucciones precisas para dibujarlo.

• 6.7

$$\text{pH} \approx 4.0$$



Solución

6.1 — Endurecimiento del vidrio líquido al aire

El dióxido de carbono atmosférico acidifica la disolución alcalina de silicato. La protonación del silicato produce sílice hidratada, que forma un gel y se endurece al perder agua:



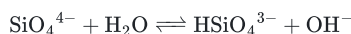
La ecuación está ajustada tanto en átomos como en carga: cada miembro tiene una carga total de -2 .

Las especies son el dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, el agua O , el ion carbonato $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ y el ion metasilicato, formalmente $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$.

Aquí, el **ácido metasilícico**, H_2SiO_3 , con el SMILES formal de su unidad fórmula $\text{O}=[\text{Si}](\text{O})\text{O}$, es una notación abreviada convencional para la sílice polimérica hidratada. El gel real contiene una red extensa de enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ y no tiene un SMILES molecular único.

6.2 — Protonación, hidratación y policondensación

(a) Protonación. Un oxígeno del ortosilicato acepta un protón del agua y forma un grupo $\text{Si}-\text{OH}$:



Se producen iones hidróxido, por lo que este proceso **cambia el pH: Sí**, aumentándolo.

(b) Hidratación. Dos moléculas de agua se coordinan al silicio:



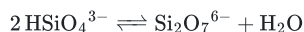
Esta etapa de hidratación no libera ni consume protones ni iones hidróxido. Por tanto, **cambia el pH: No**, para el proceso tal como está escrito.

(c) Policondensación. El producto de condensación más sencillo es el ion disilicato, que contiene un oxígeno puente:



En consecuencia, **cambia el pH: Sí**, aumentándolo.

La producción de hidróxido se obtiene explícitamente al combinar dos veces la reacción de protonación de (a) con la condensación de los grupos silanol resultantes:



Aunque esta última ecuación de condensación de silanoles solo libera agua, el **proceso global que parte de iones ortosilicato** libera dos iones hidróxido.

Las representaciones estructurales pertinentes son:

Especie	Nombre	SMILES
SiO_4^{4-}	Ion ortosilicato	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
HSiO_4^{3-}	Ion hidrogenoortosilicato	$\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
$[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Ion ortosilicato hidratado	$[\text{OH}2+][\text{Si}-2](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)[\text{OH}2+]$
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Ion disilicato, o piroxilicato	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
OH^-	Ion hidróxido	$[\text{OH}-]$

El SMILES del hidrato utiliza enlaces simples con separación de cargas formales para representar los dos enlaces donadores del agua al silicio; su carga total es -4 . Su silicio hexacoordinado tiene un entorno octaédrico idealizado. Los demás centros de silicio de esta tabla son tetraédricos. Estas geometrías no están codificadas en los SMILES.

6.3 — Carga del ion trisilicato

El silicio tiene un estado de oxidación de $+4$, y el oxígeno tiene un estado de oxidación de -2 . Por tanto,

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

Así,

$$n = 6, \quad [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}.$$

6.4 — Número de átomos de oxígeno puente

Sea B el número de oxígenos puente y T el número de oxígenos no puente.

Hay nueve átomos de oxígeno distintos:

$$B + T = 9.$$

Tres tetraedros tienen $3 \times 4 = 12$ incidencias de vértices de oxígeno. Cada oxígeno puente pertenece a dos tetraedros, por lo que

$$2B + T = 12.$$

Al restar se obtiene

$$\boxed{B = 3}, \quad T = 6.$$

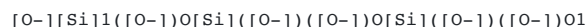
6.5 — Estructura del ion trisilicato

Hay tres tetraedros y tres vértices compartidos. Puesto que cada par de tetraedros adyacentes comparte un solo vértice, los tetraedros forman una disposición triangular cerrada.

Para dibujarla:

1. Coloque tres tetraedros alrededor de un hueco central.
2. Haga que cada tetraedro comparta un vértice de oxígeno distinto con cada uno de los otros dos.
3. Deje sin compartir los otros dos vértices de oxígeno de cada tetraedro.

El **ion ciclotrisilicato** resultante, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, tiene el SMILES:



El esqueleto de su anillo alterna tres átomos de silicio y tres átomos de oxígeno puente. Seis oxígenos adicionales, no puente, portan las cargas negativas formales. Cada silicio sigue siendo tetraédrico; el SMILES no especifica la conformación del anillo.

6.6 — La capa de silicato y su fragmento de 16 tetraedros

En primer lugar, la carga por unidad de composición indicada es

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

por lo que

$$\boxed{m = 4}.$$

En la lámina extensa, cada tetraedro comparte tres vértices de oxígeno con tres tetraedros vecinos. Su cuarto vértice no se comparte con otros tetraedros de silicio. Por tanto, el número de oxígenos distintos por silicio es

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

lo que da la composición $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Por cada cuatro átomos de silicio, hay seis oxígenos puente y cuatro oxígenos no compartidos con otros tetraedros de silicio.

Un fragmento finito adecuado consta de **cuatro anillos hexagonales fusionados**. Las siguientes instrucciones especifican el dibujo con exactitud:

- Dibuje un ciclo exterior de 14 tetraedros, etiquetados consecutivamente $1, 2, \dots, 14$, uniendo de nuevo el 14 con el 1.
- Coloque los tetraedros 15 y 16 dentro de este contorno.
- Añada las cinco conexiones $3-15$, $13-15$, $15-16$, $6-16$ y $10-16$.
- Represente cada conexión mediante **un vértice de oxígeno compartido**.

Los cuatro anillos hexagonales tienen entonces las secuencias de vértices

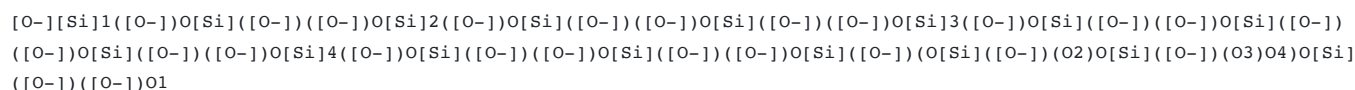
$$\begin{aligned} 1-2-3-15-13-14-1, \\ 3-4-5-6-16-15-3, \\ 6-7-8-9-10-16-6, \\ 10-11-12-13-15-16-10. \end{aligned}$$

Los tetraedros 3, 6, 10, 13, 15, 16 tienen tres vecinos cada uno; los diez restantes tienen dos cada uno. En consecuencia, el número de oxígenos compartidos es

$$B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19.$$

Para el dibujo poliédrico, mantenga los tres vértices potencialmente compartidos de cada tetraedro en el plano basal, con su cuarto vértice apuntando hacia el mismo lado de la lámina.

Una capa infinita no tiene un único SMILES molecular finito. Sin embargo, el **fragmento de lámina de silicato de 16 tetraedros completamente desprotonado** que se acaba de especificar puede representarse mediante:



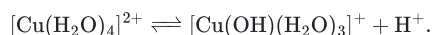
Como fragmento aislado, este tiene 19 oxígenos puente y 26 no puente:

$$N_{\Omega} = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

Así, su fórmula aislada es $[\text{Si}_{16}\text{O}_{45}]^{26-}$. Los oxígenos del borde explican la diferencia entre la composición de este fragmento finito y la de la capa periódica.

6.7 — pH de la disolución de sulfato de cobre(II)

En el modelo especificado, el **ion tetraaquacobre(II)**, $O \rightarrow [Cu^{+2}] (<O) (<O) <O$, experimenta su primera disociación ácida:



El producto es el **ion triaquahidroxidocobre(II)**, $[\text{OH}-] \rightarrow [\text{Cu}+2] (<-O) (<-O) <-O$. El protón se representa formalmente mediante $[\text{H}+]$. Estos SMILES con enlaces dativos especifican la conectividad de coordinación del oxígeno al cobre, sin fijar la geometría de coordinación ni la estructura del disolvente circundante.

Sea la concentración inicial de cobre

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}.$$

y sea x la concentración de iones hidrógeno producidos. En el tratamiento ideal habitual con un único equilibrio,

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Como la hidrólisis es pequeña, $c_0 - x \approx c_0$. Utilizando concentraciones molares,

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

La fracción hidrolizada es

$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

lo que confirma el pequeño grado de hidrólisis supuesto.

6.8 — Reacción del sulfato de cobre(II) con el vidrio líquido

La disolución de cobre(II) es ácida por la hidrólisis del catión, mientras que la disolución de metasilicato es alcalina por la hidrólisis del anión. Al mezclarlas se favorece la hidrólisis mutua, produciéndose hidróxido de cobre(II) y sílice hidratada.

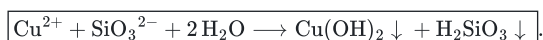
Una forma de expresar los procesos acoplados es



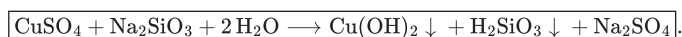
y



La ecuación iónica neta global es



Al incluir los iones espectadores se obtiene



El hidróxido de cobre(II) es el precipitado azul, y H_2SiO_3 representa el gel de sílice hidratada descrito en 6.1.

El ion cobre(II) es $[\text{Cu}+2]$; los iones espectadores son el sodio $[\text{Na}+]$ y el sulfato $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. Los SMILES de composición de las sustancias iónicas son:

Sustancia	SMILES
Sulfato de cobre(II)	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$
Metasilicato de sodio	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O-}][\text{Si}](=\text{O})[\text{O-}]$
Hidróxido de cobre(II)	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH-}] \cdot [\text{OH-}]$
Sulfato de sodio	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$

Estos SMILES de iones desconectados especifican la composición; no describen las redes de coordinación en estado sólido.

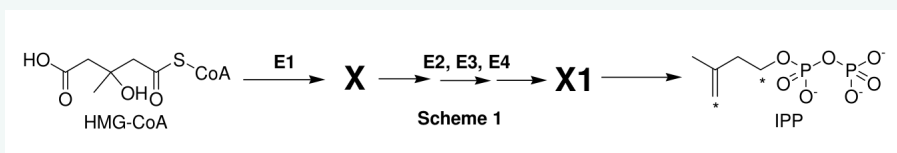
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Aterosclerosis e intermediarios de la biosíntesis del colesterol

El colesterol es un lípido ampliamente distribuido en los seres vivos. Las alteraciones de su metabolismo provocan aterosclerosis y enfermedades relacionadas potencialmente mortales.

Las sustancias **X** e **Y** son dos intermediarios clave de la biosíntesis del colesterol en los animales.

X es un ácido monocarboxílico ópticamente activo compuesto por átomos de solo tres elementos. Se forma en los organismos a partir de la (S)-3-hidroxi-3-metilpentanodioil-coenzima A (HMG-CoA). Esta reacción está catalizada por la enzima **E1** (que cataliza dos tipos de reacciones) y no utiliza agua como sustrato. A continuación, **X** se metaboliza a **X1** mediante un proceso de tres etapas que requiere las enzimas **E2**, **E3**, **E4**, las cuales catalizan reacciones de un mismo tipo (y solo de ese tipo). Finalmente, **X1** se descompone espontáneamente (sin intervención enzimática) para dar pirofosfato de isopentenilo (difosfato de 3-metilbut-3-enilo, IPP) y productos inorgánicos:

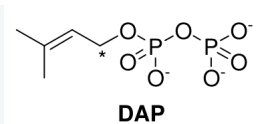


Esquema 1

7.1 En la hoja de respuestas, elija el tipo o los tipos de reacción correspondientes a **E1** y **E3**.

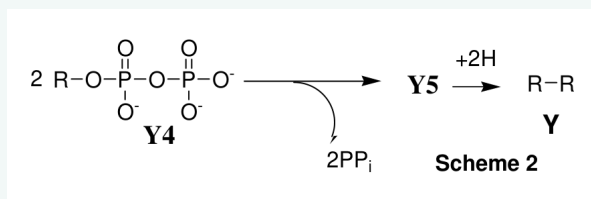
7.2 Dibuje la estructura de **X** con los detalles estereoquímicos e indique la configuración absoluta (R o S) del estereocentro.

Y es un hidrocarburo acíclico insaturado. Su ozonólisis reductora produce una mezcla de solo tres sustancias orgánicas **Y1**, **Y2** e **Y3** en una proporción molar de 2:4:1. **Y** se forma como resultado de varias reacciones sucesivas de acoplamiento de dos sustancias isómeras: IPP y pirofosfato de dimetilalilo (difosfato de 3-metilbut-2-enilo, DAP), seguidas de la reducción de un doble enlace en el producto final de acoplamiento **Y5**. Los átomos de carbono de IPP y DAP que intervienen en la formación de enlaces C-C durante la biosíntesis de **Y** están marcados con asteriscos.



7.3 Escriba la ecuación global de la reacción de ozonólisis reductora de DAP si se utiliza sulfuro de dimetilo como agente reductor.

El producto de la reacción final de acoplamiento (el hidrocarburo **Y5**) se forma al combinarse dos residuos hidrocarbonados (R) del intermediario **Y4**:



Esquema 2

En cada etapa de acoplamiento, excepto en la mostrada en el Esquema 2, se libera pirofosfato en una proporción molar de 1 : 1 respecto al producto de acoplamiento.

7.4 Determine la fórmula molecular de **Y**, sabiendo que **Y2** e **Y3** contienen 5 y 4 átomos de carbono, respectivamente.

7.5 Calcule el número de moléculas de IPP y DAP necesarias para obtener **Y5**, sabiendo que todos los átomos de carbono de los pirofosfatos isómeros se incorporan a **Y**.

7.6 Dibuje el producto de la reacción de acoplamiento de una molécula de IPP con una molécula de DAP (el enlace C-C solo puede formarse entre átomos de carbono marcados con asteriscos), sabiendo que la ozonólisis reductora posterior del producto de la reacción de acoplamiento da **Y1**, **Y2** y un producto más, que contiene fósforo.

El único doble enlace que se reduce en **Y5** durante su metabolismo a **Y** se formó en la reacción descrita en el Esquema 2. Todos los dobles enlaces de **Y** e **Y4** presentan configuración trans.

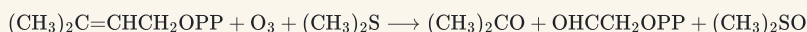
7.7 Dibuje las estructuras de **Y** e **Y4** con los detalles estereoquímicos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En las estructuras condensadas que se muestran a continuación, **—OPP** representa el grupo éster difosfato $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)\text{O}^-$. Su carga está incluida implícitamente.

- 7.1 E1:** reducción y eliminación del fragmento tiol de CoA: ruptura no hidrolítica del enlace C—S del tioéster. **E3:** fosforilación.
- 7.2 X** es el **ácido (R)-mevalónico**, o **ácido (3R)-3,5-dihidroxi-3-metilpentanoico**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$.
SMILES: C[C@@](O)(CCO)CC(=O)O
- 7.3**



Los productos son **acetona**, **difosfato de 2-oxoetilo** y **sulfóxido de dimetilo**.

- 7.4** $\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}$.
- 7.5** Cada molécula de **Y5** requiere 4 moléculas de IPP + 2 moléculas de DAP.
- 7.6** El producto es **difosfato de geranilo**, **difosfato de (2E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo**:
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$.
SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]
- 7.7 Y** es **escualeno todo-trans**, con configuraciones *E* en las posiciones 6, 10, 14, 18.
SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

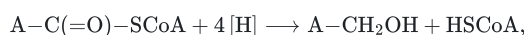
Y4 es **difosfato de (2E,6E)-farnesilo**, o **difosfato de (2E,6E)-3,7,11-trimetildodeca-2,6,10-trien-1-ilo**.

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

Solución

7.1 — Tipos de reacción

El extremo tioéster de HMG-CoA se convierte en un alcohol primario. El balance de grupos funcionales es



donde *A* representa el resto del sustrato, que permanece inalterado, y *[H]* denota equivalentes formales de hidrógeno.

Esta transformación implica la reducción del carbono acílico y la ruptura de su enlace con el azufre. Desde el punto de vista mecanístico, la reducción del tioéster produce un aldehído con eliminación del fragmento tiol de CoA; una reducción posterior da el alcohol primario. La ruptura global del tioéster es una hidrogenólisis y no se consume agua.

Por tanto, **E1 lleva a cabo una reducción y una eliminación/ruptura no hidrolítica de C–S.**

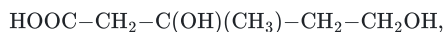
Las tres etapas posteriores son fosforilaciones:

1. **E2** fosforila el alcohol primario terminal.
2. **E3** añade un segundo grupo fosforilo para formar el éster difosfato.
3. **E4** fosforila el grupo hidroxilo terciario.

La última fosforilación convierte ese sustituyente oxigenado en un grupo saliente adecuado. La pérdida posterior de fosfato y la descarboxilación producen IPP. Por tanto, **E3 cataliza una fosforilación.**

7.2 — Identificación y configuración absoluta de X

La reducción del grupo tioéster da



que es el **ácido mevalónico**. Su estereocentro es C3.

Las prioridades CIP en el producto son



En el HMG-CoA de partida, la cadena lateral que contiene el tioéster tiene mayor prioridad que la cadena lateral que contiene el grupo ácido carboxílico: la comparación llega finalmente a un átomo de azufre frente a uno de oxígeno. Tras la reducción, la cadena que contiene el grupo ácido carboxílico tiene mayor prioridad que la cadena hidroxietilo.

En consecuencia, las prioridades 2 y 3 intercambian sus posiciones, mientras que se conserva la disposición espacial en C3. Por ello, el descriptor *S* inicial pasa a ser *R*.

La estructura que debe dibujarse es la del **ácido (R)-mevalónico**, SMILES C[C@H](O)(CCO)CC(=O)O. Una proyección de Fischer inequívoca tiene:

- CH_2COOH por encima del estereocentro;
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ por debajo;
- CH_3 a la izquierda;
- OH a la derecha.

Como es habitual en una proyección de Fischer, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él.

7.3 — Ozonólisis reductora de DAP

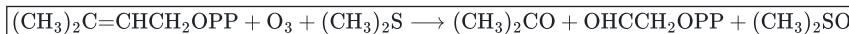
DAP es **difosfato de 3-metilbut-2-en-1-ilo**:



Su doble enlace tiene dos grupos metilo en uno de los carbonos y un hidrógeno más una cadena lateral que porta un grupo difosfato en el otro:



Por tanto, la ruptura reductora produce una cetona en el carbono sustituido por dos grupos metilo y un aldehído en el otro carbono. El sulfuro de dimetilo acepta el átomo de oxígeno restante del ozono:



Los nombres de las especies y sus SMILES son:

Especie	Nombre	SMILES
O_3	Ozono	<chem>[O-][O+]=O</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Sulfuro de dimetilo	<chem>CSC</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Acetona, o propanona	<chem>CC(=O)C</chem>
OHCCH_2OPP	Difosfato de 2-oxoetilo	<chem>O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]</chem>
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Sulfóxido de dimetilo	<chem>CS(=O)C</chem>

La ecuación conserva todos los átomos y la carga del éster difosfato. Cada doble enlace consume una molécula de ozono y una de sulfuro de dimetilo.

7.4 — Fórmula molecular de Y

Los grupos terminales $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ derivados de DAP dan acetona por ozonólisis. Por tanto, **Y1 es acetona**, que contiene tres átomos de carbono.

El acoplamiento final une dos cadenas prenilo, cada una de ellas con uno de esos grupos terminales. Por ello, una molécula de **Y** da dos moléculas de acetona, de modo que la proporción indicada corresponde a

$$2 \text{ Y1} + 4 \text{ Y2} + 1 \text{ Y3}$$

por molécula de **Y**.

Como la ozonólisis reductora conserva los átomos de carbono en estos fragmentos orgánicos,

$$N_{\text{C}} = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

Hay siete fragmentos. La ruptura de cada doble enlace en un esqueleto carbonado acíclico aumenta en uno el número de fragmentos separados, por lo que

$$N_{\text{dobles enlaces}} = 7 - 1 = 6.$$

Un hidrocarburo acíclico con 30 átomos de carbono y seis dobles enlaces tiene

$$N_{\text{H}} = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

Por tanto,

$$Y = C_{30}H_{50}.$$

7.5 — Número de moléculas de IPP y DAP

Tanto IPP como DAP contienen cinco átomos de carbono. No se pierde carbono durante el ensamblaje y la reducción final solo cambia el número de átomos de hidrógeno. Por tanto, se necesitan seis unidades de cinco carbonos:

$$N_{IPP} + N_{DAP} = \frac{30}{5} = 6.$$

Los dos residuos idénticos del Esquema 2 contienen cada uno 15 átomos de carbono, es decir, tres unidades de cinco carbonos.

Cada residuo tiene un doble enlace terminal sustituido por dos grupos metilo y derivado de DAP. Las otras dos unidades alargan esa cadena y proceden de IPP. Por tanto, cada **Y4** se ensambla a partir de

$$1 \text{ DAP} + 2 \text{ IPP}.$$

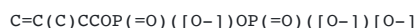
Para dos moléculas de **Y4**,

$$N_{DAP} = 2, \quad N_{IPP} = 4.$$

Esto también satisface el balance de difosfato: cuatro etapas ordinarias de acoplamiento liberan cuatro difosfatos y el acoplamiento final libera otros dos, lo que da cuenta de los seis grupos difosfato iniciales.

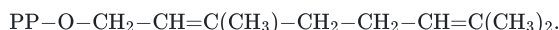
7.6 — Acoplamiento de un IPP con un DAP

IPP es **difosfato de 3-metilbut-3-en-1-ilo**:



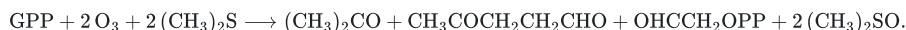
Numerando desde el carbono que porta el éster difosfato, el nuevo enlace requerido une **C1 de DAP con C4 de IPP**, el carbono metilénico terminal.

El grupo difosfato de DAP se libera, mientras que el grupo difosfato de IPP se conserva. La formación del nuevo enlace y la pérdida de un protón desplazan el doble enlace de IPP de C3–C4 a C2–C3. El producto es



Se trata del **difosfato de geranilo**, cuyo SMILES estereoquímico se indica en las Respuestas.

Su ozonólisis reductora da



Los tres fragmentos orgánicos son:

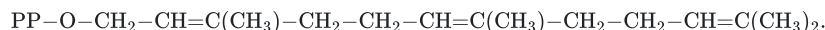
- **Y1:** acetona, $CC(=O)C$;
- **Y2:** 4-oxopentanal, $CH_3COCH_2CH_2CHO$, $CC(=O)CCC=O$;
- **difosfato de 2-oxoetilo**, $O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]$.

Sus números de átomos de carbono suman $3 + 5 + 2 = 10$, como se requiere.

La ozonólisis determina la conectividad, pero no distingue las geometrías de los dobles enlaces. El requisito posterior de configuración trans para **Y4**, cuyos dobles enlaces existentes se conservan durante el alargamiento de la cadena, selecciona la estructura de geranilo **2E**.

7.7 — Estructuras y estereoquímica de Y e Y4

La adición de una segunda unidad de IPP al difosfato de geranilo da el intermediario de 15 carbonos **difosfato de farnesilo, Y4**:



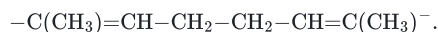
Para dibujar la estructura requerida, sitúe los dobles enlaces C2–C3 y C6–C7 en la configuración *E*. El doble enlace terminal C10–C11 tiene dos sustituyentes metilo idénticos en C11 y, por tanto, no tiene designación *E/Z*.

Por tanto, **Y4 es difosfato de (2E,6E)-farnesilo**:



En el Esquema 2, los dos residuos farnesilo se unen a través de los carbonos que originalmente portaban difosfato. El doble enlace recién formado se reduce posteriormente. Por tanto, para dibujar **Y**, sustituya los dos enlaces terminales C_1-O de dos moléculas de **Y4** por un **enlace sencillo C1–C1'**, conservando todas las configuraciones de los dobles enlaces preexistentes.

En consecuencia, el segmento central es



El hidrocarburo resultante es el **escualeno**, concretamente

(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-hexametil-tetracos-2,6,10,14,18,22-hexaeno:



Su ozonólisis permite una comprobación directa de la estructura:

Producto	Origen en el escualeno	Moléculas por molécula de Y	SMILES
Y1: acetona	Dos carbonos de los dobles enlaces terminales, cada uno sustituido por dos grupos metilo	2	$CC(=O)C$
Y2: 4-oxopentanal	Cuatro segmentos intermedios de cinco carbonos	4	$CC(=O)CCC=O$
Y3: butano-1,4-dial, o succinaldehído	Segmento central de cuatro carbonos	1	$O=CCCC=O$

La comprobación global ajustada es

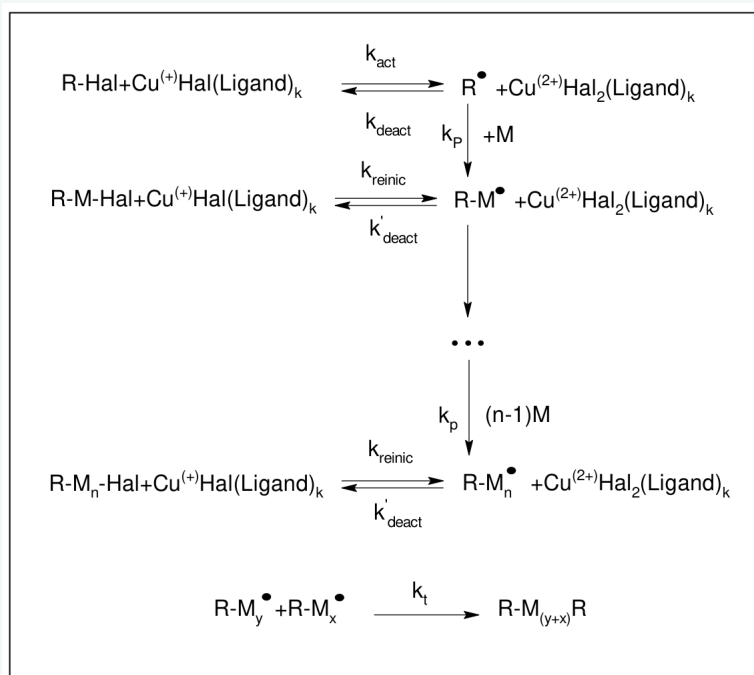


Esto reproduce la proporción requerida de 2 : 4 : 1 y los números de átomos de carbono especificados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: La ATRP permite obtener nuevos polímeros

La ATRP (polimerización radicalaria por transferencia de átomos) es uno de los nuevos métodos más prometedores para la síntesis de polímeros. Esta modificación de la polimerización radicalaria se basa en una reacción redox de haluros orgánicos con complejos de metales de transición, en particular de Cu (I). El proceso puede describirse mediante el siguiente esquema (M – monómero, Hal – halógeno):



Las constantes de velocidad de reacción son:

k_{act} – todas las reacciones de activación, k_{deact} – todas las reacciones de desactivación reversible, k_p – propagación de la cadena y k_t – terminación irreversible.

8.1 Escriba las expresiones de las velocidades de las etapas elementales de la ATRP: activación (v_{act}), desactivación (v_{deact}), propagación (v_p) y terminación (v_t). Escriba la ecuación generalizada suponiendo una sola especie reactiva $\text{R}'\text{X}$.

Considere que el número total de cadenas poliméricas es igual al de moléculas de iniciador. Suponga que, en cada instante de la polimerización, todas las cadenas tienen la misma longitud.

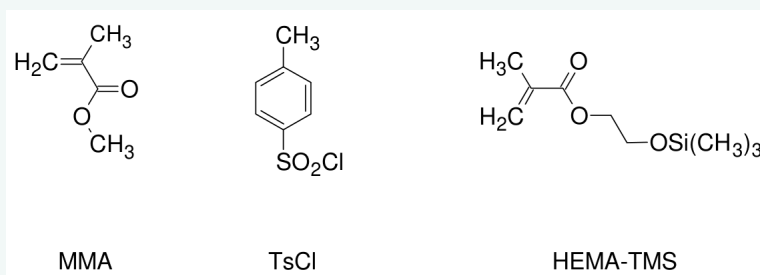
8.2 Compare la velocidad de desactivación con las velocidades de las etapas elementales de la ATRP.

La dependencia de la concentración de monómero ($[\text{M}]$) con el tiempo de reacción (t) en la ATRP es:

$$\ln \left(\frac{[\text{M}]}{[\text{M}]_0} \right) = -k_p [\text{R}^\bullet] t,$$

$[\text{M}]_0$ – concentración inicial de monómero, k_p – constante de velocidad de propagación, $[\text{R}^\bullet]$ – concentración de radicales activos.

Para preparar una muestra de polímero mediante ATRP, se mezclaron cantidades catalíticas de CuCl , ligando orgánico (L) y 31.0 mmol de monómero (metacrilato de metilo, o MMA). La reacción se inició añadiendo 0.12 mmol de cloruro de tosilo (TsCl). La polimerización se llevó a cabo durante 1400 s. k_p es $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y la concentración de radicales en estado estacionario es $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.



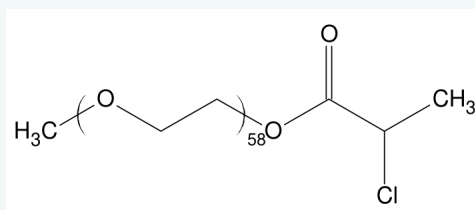
8.3 Calcule la masa (m) del polímero obtenido.

En otro experimento se modificó el tiempo de polimerización del MMA, manteniendo iguales todas las demás condiciones de reacción. La masa del polímero obtenido fue de 0.73 g. A continuación se añadió a la mezcla metacrilato de 2-(trimetilsililo)etilo, HEMA-TMS (23.7 mmol), y la polimerización continuó durante otros 1295 s. Las reactividades del MMA y del HEMA-TMS son iguales en las condiciones de reacción.

8.4 Calcule el grado de polimerización (DP) del polímero obtenido.

8.5 Represente la estructura del polímero obtenido (incluidos los grupos terminales), indicando las unidades de MMA y HEMA-TMS como A y B, respectivamente. Si es necesario, utilice los símbolos de representación de estructuras de copolímeros: block (en bloques), stat (estadístico), alt (alternante), grad (en gradiente), graft (de injerto). Por ejemplo, $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ significa que las cadenas del polímero C están injertadas sobre las unidades A del copolímero estadístico de A y B.

Se utilizó la ATRP para sintetizar dos copolímeros en bloques, P_1 y P_2 . Uno de los bloques era el mismo en ambos copolímeros y se sintetizó a partir de óxido de polietileno mono-(2-cloropropionilado), utilizado como macroiniciador:



El otro bloque de P_1 estaba formado por unidades de estireno (C), y el de P_2 , por unidades de p-clorometilostireno (D).

A continuación se muestran los espectros de RMN de ^1H del macroiniciador, de P_1 y de P_2 . Las intensidades integradas de las señales características se encuentran en la tabla.

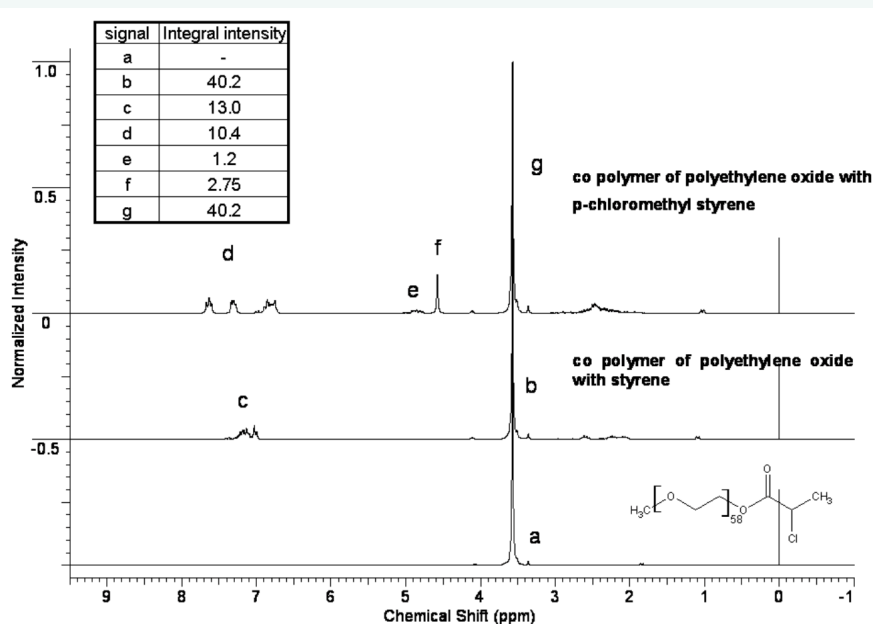
8.6 Asigne las señales de RMN de ^1H a las subestructuras indicadas en la hoja de respuestas.

8.7 Determine las fracciones molares de las unidades C y D y las masas moleculares de P_1 y P_2 .

8.8 Escriba todas las reacciones de activación posibles durante la síntesis de P_1 y P_2 . Puede utilizar el símbolo R para representar cualquier parte de la macromolécula que no cambie, pero debe especificar qué subestructura representa.

8.9 Dibuje la estructura de P_1 y una de las estructuras posibles de P_2 , representando la cadena de poli(óxido de etileno) mediante una línea ondulada e indicando las unidades de los comonómeros como C y D, respectivamente.

señal	Intensidad integrada
a	-
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



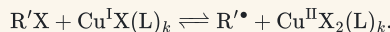
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• 8.1

$$\begin{aligned}v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\v_p &= k_p[\text{R}'\bullet][\text{M}], \\v_t &= k_t[\text{R}'\bullet]^2.\end{aligned}$$

Aquí, v_t cuenta los eventos de terminación; la desaparición de radicales por terminación es $2v_t$. La ecuación de activación-desactivación es



• 8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

• 8.3 Incluyendo los grupos terminales derivados del iniciador que se conservan,

$$m = 1.04 \text{ g.}$$

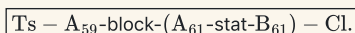
Si se desprecia su masa, se obtiene 1.02 g.

• 8.4 Incluyendo de forma coherente la masa de los grupos terminales,

$$\text{DP} \approx 181.$$

La aproximación que desprecia la masa de los grupos terminales da aproximadamente 183.

• 8.5



Los subíndices son números medios de unidades redondeados. El extremo iniciador es un grupo tosilo; el extremo de crecimiento durmiente lleva cloro.

• 8.6 a, b, g: protones metilénicos del PEO; c: protones aromáticos del estireno; d: protones aromáticos del p-clorometilostireno; e: protones bencílicos terminales $-\text{CH}(\text{Cl})^-$; f: protones bencílicos de los grupos laterales $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

• 8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

y

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

• 8.8 Ambas síntesis permiten la activación del α -cloroéster del macroiniciador y de los extremos de cadena bencílicos durmientes. P_2 permite además la activación del grupo cloruro de bencilo en D libre y en las unidades D incorporadas. Las reacciones ajustadas se muestran a continuación.

• 8.9 P_1 es un copolímero lineal en bloques de PEO–poliestireno, con aproximadamente 58 unidades EO y 15 unidades C. P_2 puede contener una porción D ramificada de aproximadamente 15 unidades unida al PEO, porque los grupos clorometilo laterales pueden iniciar brazos adicionales. A continuación se describe un ejemplo idealizado explícito.

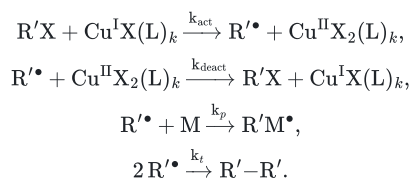
Solución

Los SMILES que contienen * describen fragmentos, y * indica la unión con el resto de una molécula. Un polímero estadístico no tiene un único SMILES finito; por tanto, sus unidades repetitivas y sus grupos terminales deben especificarse por separado. El problema no determina las configuraciones estereoquímicas ni la tacticidad del polímero.

8.1 — Reacciones elementales y leyes de velocidad

Sea $\text{R}'\text{X}$ cualquier iniciador o cadena polimérica durmiente, y sea $\text{R}'\bullet$ su radical activo.

Las reacciones elementales son



La ley de acción de masas da

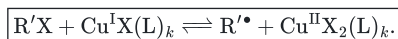
$$\begin{aligned}v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\ v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\ v_p &= k_p[\text{R}'\bullet][\text{M}], \\ v_t &= k_t[\text{R}'\bullet]^2.\end{aligned}$$

Estas velocidades tienen unidades de $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Definiendo v_t como el número de eventos de acoplamiento por unidad de volumen y tiempo, el balance de la concentración total de radicales activos es

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = v_{\text{act}} - v_{\text{deact}} - 2v_t.$$

La propagación no aparece en este balance porque en cada evento de propagación entra un radical y sale otro.

La ecuación generalizada de activación reversible es



Despreciando la terminación, la ecuación global de crecimiento de la cadena es



Para el sistema con cloruro, el cloruro de cobre(I) tiene la representación SMILES iónica $[Cu+].[Cl-]$, y el cloruro de cobre(II), $[Cu+2].[Cl-].[Cl-]$. Estas representaciones indican composiciones, no las estructuras reales de los catalizadores unidos a ligandos. Como L no está especificado, no pueden determinarse ni un SMILES completo del catalizador ni su geometría de coordinación.

8.2 — Velocidades relativas requeridas

Cuando la concentración de radicales es estacionaria,

$$v_{\text{act}} = v_{\text{deact}} + 2v_t.$$

La suposición de que el número de moléculas de polímero permanece igual al número de moléculas de iniciador requiere que la terminación por acoplamiento sea despreciable. Por tanto,

$$v_t \ll v_{\text{deact}}, \quad v_{\text{act}} \simeq v_{\text{deact}}.$$

Para que todas las cadenas crezcan casi por igual, una cadena activada debe desactivarse normalmente antes de añadir muchos monómeros. Los ciclos frecuentes de activación-desactivación distribuyen el crecimiento entre las cadenas. Así,

$$v_{\text{deact}} \gg v_p.$$

En conjunto,

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

Estas son comparaciones de velocidades de reacción, no simplemente de las constantes de velocidad correspondientes.

8.3 — Masa del primer polímero

Las moléculas relevantes son:

Molécula	Fórmula	SMILES	Masa molar aproximada
Metacrilato de metilo, MMA; 2-metilprop-2-enoato de metilo	$C_5H_8O_2$	<chem>C=C(C)C(=O)OC</chem>	$100.114 \text{ g mol}^{-1}$
Cloruro de tosilo; cloruro de 4-metilbencenosulfonilo	$C_7H_7ClO_2S$	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem>	$190.636 \text{ g mol}^{-1}$

La constante efectiva de primer orden es

$$k_{\text{obs}} = k_p[R^\bullet] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Después de 1400 s, la fracción de MMA consumida es

$$f_1 = 1 - e^{-k_{\text{obs}} t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

Por tanto,

$$n_{\text{MMA,consumed}} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol}.$$

La masa aportada por las unidades repetitivas es

$$m_{\text{repeat}} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g}.$$

En el mecanismo proporcionado, el grupo orgánico iniciador y el cloro terminal se conservan en el polímero. Su masa conjunta por cadena es igual a la masa de una molécula de TsCl. Así,

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g},$$

y

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g}.$$

Si se desprecia la masa de los grupos terminales, el resultado es, en cambio, 1.02 g.

8.4 — Grado de polimerización después de la segunda adición

El segundo monómero es el **metacrilato de 2-(trimetilsililoxi)etilo**, HEMA-TMS, SMILES C=C(C)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C.

La masa de polímero de la primera etapa de este experimento es 0.73 g. Restando la contribución de los grupos terminales se obtiene la cantidad de MMA ya incorporada:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto, el MMA restante es

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol}.$$

La cantidad de B recién añadida es 23.7 mmol.

Como los monómeros tienen reactividades iguales, ambos experimentan la misma conversión fraccionaria durante los 1295 s adicionales:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

En consecuencia,

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol},$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol}.$$

El número total de unidades monoméricas incorporadas, expresado como cantidad de sustancia, es

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol}.$$

Hay 0.120 mmol de cadenas poliméricas, de modo que

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

A modo de comparación, despreciando la masa de los grupos terminales y utilizando $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$, se obtiene

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol}, \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol},$$

y

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — Secuencia y grupos terminales

Los números medios de unidades incorporadas por cadena son

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

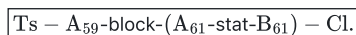
El primer segmento contiene solo A. Cuando se añade B aún queda MMA, por lo que el segundo segmento contiene ambos monómeros.

Las reactividades iguales implican que ninguno de los monómeros se consume preferentemente. Su proporción permanece constante durante esta etapa, lo que produce un segmento estadístico, aproximadamente equimolar en A y B.

Por tanto, el polímero es **poli(metacrilato de metilo)-block-poli(metacrilato de metilo-stat-HEMA-TMS) iniciado por tosilo y terminado en cloro**:



Con subíndices redondeados,

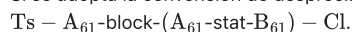


Las estructuras necesarias para dibujarlo son:

Componente	Estructura o significado	Fragmento SMILES
A, una unidad repetitiva de MMA	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)^-$	*CC(C)(C(=O)OC)*
B, una unidad repetitiva de HEMA-TMS	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)^-$	*CC(C)(C(=O)OCCO[Si](C)(C)C)*
Extremo iniciador de tosilo	Grupo 4-metilbencenosulfonilo, unido a través del azufre	Cc1ccc(S(=O)(=O)*)cc1
Unidad A terminal rematada con cloro	Cloro unido al carbono sustituido de la cadena principal	*CC(C)(Cl)C(=O)OC
Unidad B terminal rematada con cloro	La misma disposición terminal, con el sustituyente éster de B	*CC(C)(Cl)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C

Dibuje el azufre del tosilo unido al primer metileno de la cadena principal. En el otro extremo, una el cloro al carbono sustituido del monómero que se haya incorporado en último lugar. La secuencia estadística no especifica si la unidad final es A o B.

Si se adopta la convención de despreciar la masa de los grupos terminales, la notación redondeada correspondiente es



8.6 — Asignaciones de RMN

Los monómeros de esta parte son:

- **Estireno**, etenilbenceno: $\text{C}=\text{Cc1ccccc1}$.
- **p-Clorometilestireno**, 1-(clorometil)-4-etenilbenceno: $\text{C}=\text{Cc1ccc}(\text{CCl})\text{cc1}$.

Los fragmentos de sus unidades repetitivas polimerizadas son:

- C, una unidad de estireno: $*\text{CC}(\text{c1ccccc1})*$.
- D, una unidad de p-clorometilestireno con un grupo lateral no activado: $*\text{CC}(\text{c1ccc}(\text{CCl})\text{cc1})*$.

Las asignaciones son:

Señal	Desplazamiento aproximado	Asignación y razonamiento
a	3.6 ppm	Protones $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ del PEO en el macroiniciador
b	3.6 ppm	Los mismos protones del PEO en P_1
c	Alrededor de 7 ppm	Los cinco protones aromáticos por unidad C
d	Alrededor de 7 ppm	Los cuatro protones aromáticos por anillo D para-disustituido
e	Aproximadamente 4.9 ppm	Metino bencílico terminal, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{Ar}$, un protón por cada extremo de este tipo
f	Aproximadamente 4.6 ppm	Cloruro de bencilo lateral, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$, dos protones por grupo no activado
g	3.6 ppm	Protones del PEO en P_2

El fragmento repetitivo del PEO es *OCC*. Un fragmento representativo de clorometino terminal derivado de D es $*\text{CC}(\text{Cl})\text{c1ccc}(\text{CCl})\text{cc1}$; la subestructura lateral de cloruro de bencilo es $*\text{c1ccc}(\text{CCl})\text{cc1}$.

