

IChO 2009

Problemas teóricos y soluciones · Cambridge, Reino Unido · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2009/

Problema 1: Estimación de la constante de Avogadro

Se han utilizado muchos métodos distintos para determinar la constante de Avogadro. A continuación se presentan tres métodos diferentes.

Método A – a partir de datos de difracción de rayos X (moderno)

La celda unidad es la unidad repetitiva más pequeña de una estructura cristalina. Mediante difracción de rayos X se determina que la celda unidad de un cristal de oro tiene una estructura cúbica centrada en las caras (es decir, el centro de un átomo se encuentra en cada vértice de un cubo y en el centro de cada cara). Se determina que la arista de la celda unidad mide 0.408 nm.

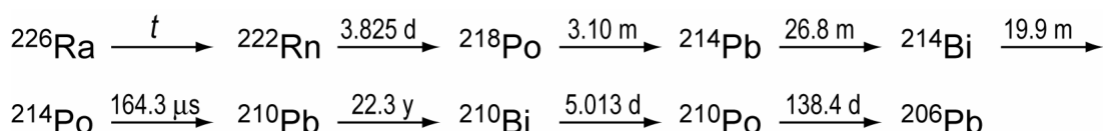
1.1 Dibuje un esquema de la celda unidad y calcule cuántos átomos de Au contiene.

1.2 La densidad del Au es $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. Calcule el volumen y la masa de la celda unidad cúbica.

1.3 A partir de estos resultados, calcule la masa de un átomo de oro y la constante de Avogadro, sabiendo que la masa atómica relativa del Au es 196.97.

Método B – a partir de la desintegración radiactiva (Rutherford, 1911)

La serie de desintegración radiactiva del ^{226}Ra es la siguiente:



Los tiempos indicados son períodos de semidesintegración; las unidades son y = años, d = días, m = minutos. La primera desintegración, señalada arriba con t , tiene un período de semidesintegración mucho mayor que las demás.

1.4 En la tabla siguiente, identifique qué transformaciones son desintegraciones α y cuáles son desintegraciones β .

	Desintegración α	Desintegración β
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		

	Desintegración α	Desintegración β
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

1.5 Una muestra que contenía 192 mg de ^{226}Ra se purificó y se dejó reposar durante 40 días. Identifique el primer isótopo de la serie (excluyendo el Ra) que no ha alcanzado un estado estacionario.

1.6 A continuación, se determinó por centelleo que la tasa total de desintegración α de la muestra era de 27.7 GBq (donde $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$). Después, la muestra se mantuvo sellada durante 163 días. Calcule el número de partículas α producidas.

1.7 Al cabo de los 163 días, se determinó que la muestra contenía 10.4 mm^3 de He, medidos a 101325 Pa y 273 K. Calcule la constante de Avogadro a partir de estos datos.

1.8 Sabiendo que la masa isotópica relativa del ^{226}Ra , medida mediante espectrometría de masas, es 226.25, utilice el valor de la constante de Avogadro que figura en los libros de texto ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) para calcular el número de átomos de ^{226}Ra en la muestra original, n_{Ra} , la constante de desintegración, λ , y el período de semidesintegración, t , del ^{226}Ra (en años). Solo es necesario considerar las desintegraciones hasta el isótopo identificado en 1.5, sin incluirlo.

Método C – dispersión de partículas (Perrin, 1909)

Una de las primeras determinaciones precisas de la constante de Avogadro se realizó estudiando la distribución vertical, bajo la acción de la gravedad, de partículas coloidales suspendidas en agua. En uno de estos experimentos, se suspendieron partículas de radio $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ y densidad $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ en un tubo de agua a 15°C . Tras dejar transcurrir un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, los números medios de partículas por unidad de volumen observados a cuatro alturas respecto del fondo del tubo fueron:

altura / 10^{-6} m	5	35	65	95
número medio por unidad de volumen	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 Suponiendo que las partículas son esféricas, calcule:

- i) la masa, m , de una partícula;
- ii) la masa, $m_{\text{H}_2\text{O}}$, del agua que desplaza;
- iii) la masa efectiva, m^* , de la partícula en el agua teniendo en cuenta la flotación (es decir, considerando el empuje ascendente debido al volumen de agua desplazado).

Tome la densidad del agua como 999 kg m^{-3} .

En el equilibrio, el número de partículas por unidad de volumen a distintas alturas puede modelizarse mediante una distribución de Boltzmann:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

donde

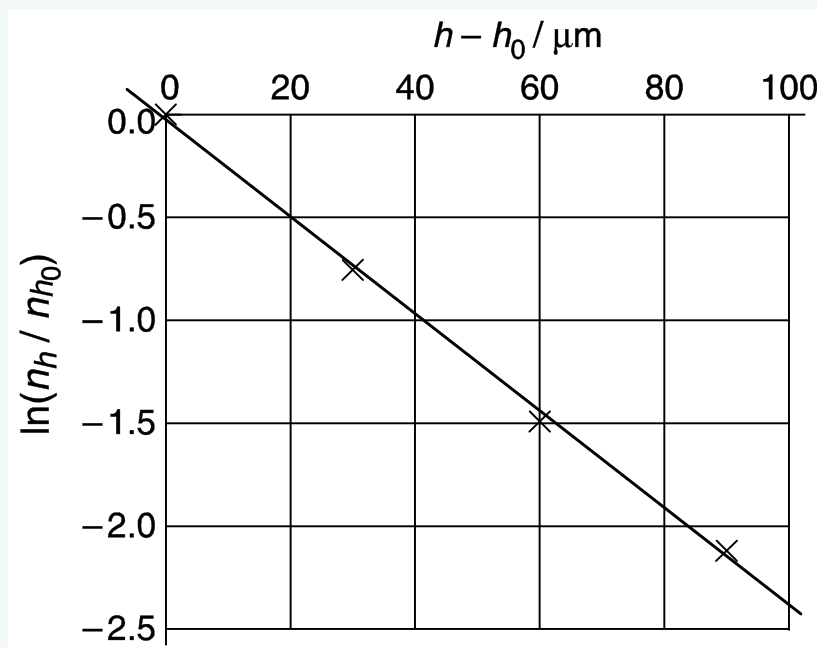
n_h es el número de partículas por unidad de volumen a la altura h ,

n_{h_0} es el número de partículas por unidad de volumen a la altura de referencia h_0 ,

E_h es la energía potencial gravitatoria por mol de partículas a la altura h con respecto a las partículas situadas en el fondo del tubo,

R es la constante de los gases, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A continuación se muestra una gráfica de $\ln(n_h/n_{h_0})$ frente a $(h - h_0)$, basada en los datos de la tabla anterior. Se toma como altura de referencia $5 \mu\text{m}$ desde el fondo del tubo.



1.10 Deduzca una expresión para la pendiente de la gráfica.

1.11 Determine la constante de Avogadro a partir de estos datos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** Un cubo con centros atómicos en sus ocho vértices y en los centros de sus seis caras;
4 átomos por celda unidad.
- **1.2:** $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$.
- **1.3:** $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$; $N_A = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **1.4:** En el orden de la tabla: α , α , α , β^- , β^- , α , β^- , β^- , α .
- **1.5:** Plomo-210, ^{210}Pb .
- **1.6:** 3.90×10^{17} partículas α .
- **1.7:** $N_A = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- **1.8:** $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20}$ átomos; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3$ years.
- **1.9:** i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$; ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$; iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$.
- **1.10:** $s = -\frac{N_A m^* g}{RT}$, con s en m^{-1} cuando la altura se mide en metros.

- 1.11: $N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Solución

1.1

Dibuje un cubo con un centro atómico en cada uno de sus ocho vértices y en el centro de cada una de sus seis caras. No hay ningún átomo en el centro del cubo. Las aristas y las posiciones atómicas ocultas pueden indicarse con líneas discontinuas.

Cada átomo de un vértice es compartido por ocho celdas unidad, mientras que cada átomo situado en el centro de una cara es compartido por dos. Por tanto, el número de átomos que pertenecen a una celda unidad es

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

1.2

La arista del cubo es

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Por tanto,

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

Utilizando la densidad,

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

La celda unidad contiene cuatro átomos de oro, de modo que

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

La masa molar del oro es $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$. En consecuencia,

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

Una partícula α es un núcleo de helio-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, con SMILES [4He+2]. Su emisión disminuye el número másico en 4 y el número atómico en 2.

En la desintegración β^- , el número másico no cambia y el número atómico aumenta en 1. Se emiten un electrón y un antineutrino electrónico, $\bar{\nu}_e$.

Las ecuaciones nucleares ajustadas son:

Ecuación nuclear ajustada	Desintegración
${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Ecuación nuclear ajustada	Desintegración
${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Así, cada asignación se deduce directamente de los cambios en el número másico y el número atómico.

1.5

Un isótopo hijo alcanza un estado aproximadamente estacionario cuando su tasa de formación iguala su tasa de desintegración. Si la actividad del progenitor es casi constante, para ello deben transcurrir varios períodos de semidesintegración del isótopo hijo.

Para el ${}^{222}\text{Rn}$, 40 días corresponden a

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

períodos de semidesintegración. Por tanto, su actividad ha alcanzado aproximadamente

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

de su valor de equilibrio. Los isótopos siguientes, hasta el ${}^{214}\text{Po}$ inclusive, tienen períodos de semidesintegración mucho más cortos y también alcanzan un estado aproximadamente estacionario.

El siguiente isótopo, ${}^{210}\text{Pb}$, tiene un período de semidesintegración de 22.3 años, mucho mayor que 40 días. Todavía se está acumulando. Por tanto, el primer isótopo que no ha alcanzado el estado estacionario es

$$\boxed{{}^{210}\text{Pb, plomo-210}}.$$

1.6

Considere constante la actividad α total medida durante el período de recogida. Esta aproximación se basa en el largo período de semidesintegración del radio y desprecia los pequeños cambios asociados a los isótopos hijos posteriores, que se acumulan lentamente.

El tiempo transcurrido es

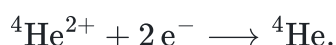
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s.}$$

Por tanto,

$$N_\alpha = A_\alpha \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = \boxed{3.90 \times 10^{17} \text{ partículas}}.$$

1.7

Cada partícula α adquiere dos electrones para convertirse en un átomo de helio-4, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]:



Por tanto, el número de átomos de helio recogidos es igual al número de partículas α producidas.

El volumen del gas es

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

A partir de la ecuación de los gases ideales,

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$N_A = \frac{N_\alpha}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

Utilizando la masa isotópica indicada y la constante de Avogadro de los libros de texto, el número inicial de átomos de radio es

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ átomos}}.$$

Antes de la desintegración del ^{210}Pb , los cuatro nucleidos emisores α son

$$^{226}\text{Ra}, \quad ^{222}\text{Rn}, \quad ^{218}\text{Po}, \quad ^{214}\text{Po}.$$

En el estado estacionario, la actividad de cada uno de estos isótopos hijos es igual a la actividad del radio. Por tanto, la actividad α total es cuatro veces la actividad del radio:

$$A_\alpha = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

Así,

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

y

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

Para una desintegración radiactiva de primer orden,

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

Tomando un año como 365 días,

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

El volumen de una partícula esférica es

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

i) La masa de la partícula es

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

ii) El agua desplazada, H_2O (SMILES o), ocupa el mismo volumen que la partícula:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

iii) El empuje ascendente es igual al peso del agua desplazada. Por tanto,

$$m^* g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}} g,$$

de modo que, conservando los valores sin redondear,

$$m^* = (\rho_p - \rho_w) V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

Teniendo en cuenta el empuje, el aumento de energía potencial por partícula entre h_0 y h es $m^* g(h - h_0)$. El aumento correspondiente por mol es

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^* g(h - h_0).$$

Sustituyendo en la distribución de Boltzmann dada y tomando logaritmos naturales se obtiene

$$\ln \left(\frac{n_h}{n_{h_0}} \right) = - \frac{N_A m^* g}{RT} (h - h_0).$$

Por tanto, la pendiente respecto a la altura en metros es

$$s = - \frac{N_A m^* g}{RT} = - \frac{4\pi r^3 (\rho_p - \rho_w) g N_A}{3RT}.$$

Sus unidades son m^{-1} . El signo negativo expresa la disminución de la concentración de partículas al aumentar la altura.

Para la coordenada horizontal numérica representada $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$, la pendiente es

$$\frac{d}{dx} \ln \left(\frac{n_h}{n_{h_0}} \right) = - \frac{N_A m^* g (10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

1.11

La recta dibujada pasa aproximadamente por $(0, 0)$ y $(100 \mu\text{m}, -2.4)$. Por tanto,

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

Despejando en la expresión de 1.10,

$$N_A = - \frac{sRT}{m^* g}.$$

Utilizando $T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$ y $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$,

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Con la precisión que permite la lectura de la gráfica,

$$\boxed{N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Producción interestelar de H₂

Producción interestelar de H₂

Si dos átomos colisionan en el espacio interestelar, la energía de la molécula resultante es tan grande que esta se disocia rápidamente. Los átomos de hidrógeno solo reaccionan para dar moléculas estables de H₂ sobre la superficie de partículas de polvo. Las partículas de polvo absorben la mayor parte del exceso de energía y el H₂ recién formado se desorbe rápidamente. Este problema examina dos modelos cinéticos para la formación de H₂ sobre la superficie de una partícula de polvo.

En ambos modelos, la constante de velocidad de adsorción de átomos de H sobre la superficie de las partículas de polvo es $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La densidad numérica típica de átomos de H (número de átomos de H por unidad de volumen) en el espacio interestelar es $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[Nota: En lo que sigue, puede tratar los números de átomos adsorbidos en la superficie y las densidades numéricas de átomos en fase gaseosa del mismo modo que utilizaría normalmente las concentraciones en las ecuaciones de velocidad. Por ello, las unidades de las constantes de velocidad pueden resultarle poco familiares. Las velocidades de reacción tienen unidades de número de átomos o moléculas por unidad de tiempo.]

2.1 Calcule la velocidad a la que se adsorben los átomos de H sobre una partícula de polvo. Puede suponer que esta velocidad es constante en todo momento.

La desorción de átomos de H es de primer orden respecto al número de átomos adsorbidos. La constante de velocidad de la etapa de desorción es $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.2 Suponiendo que solo tienen lugar la adsorción y la desorción, calcule el número de átomos de H en estado estacionario, N , sobre la superficie de una partícula de polvo.

Los átomos de H pueden desplazarse sobre la superficie. Cuando se encuentran, reaccionan para formar H₂, que después se desorbe. Los dos modelos cinéticos considerados difieren en la forma de modelizar la reacción, pero comparten las mismas constantes de velocidad k_a , k_d y k_r , para la adsorción, la desorción y la reacción bimolecular, respectivamente, cuyos valores se indican a continuación.

$$k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Modelo A

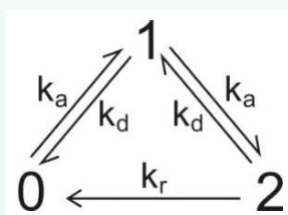
Se supone que la reacción de formación de H₂ es de segundo orden. En una partícula de polvo, la velocidad de desaparición de átomos de H por reacción es $k_r N^2$.

2.3 Escriba una ecuación para la velocidad de variación de N , que incluya la adsorción, la desorción y la reacción. Suponiendo condiciones de estado estacionario, determine el valor de N .

2.4 Calcule la velocidad de producción de H₂ por partícula de polvo en este modelo.

Modelo B

El modelo B intenta analizar la probabilidad de que las partículas de polvo contengan 0, 1 o 2 átomos de H. Los tres estados están relacionados mediante el siguiente esquema de reacción. Se supone que no pueden estar adsorbidos simultáneamente más de 2 átomos.



x_0 , x_1 y x_2 son las fracciones de partículas de polvo que se encuentran en los estados 0, 1 o 2, respectivamente. Estas fracciones pueden tratarse del mismo modo que las concentraciones en el siguiente análisis cinético. Para un sistema en el estado m con fracción x_m , las velocidades de los tres procesos posibles son

Adsorción ($m \rightarrow m + 1$) : velocidad = $k_a[\text{H}]x_m$

Desorción ($m \rightarrow m - 1$) : velocidad = $k_d m x_m$

Reacción ($m \rightarrow m - 2$) : velocidad = $\frac{1}{2}k_r m(m - 1)x_m$

2.5 Escriba las ecuaciones para las velocidades de variación, dx_m/dt , de las fracciones x_0 , x_1 y x_2 .

2.6 Suponiendo condiciones de estado estacionario, utilice las ecuaciones de velocidad anteriores para obtener expresiones de los cocientes x_2/x_1 y x_1/x_0 , y calcule sus valores.

2.7 Calcule las fracciones en estado estacionario x_0 , x_1 y x_2 .

[Si no ha podido determinar los cocientes en 2.6, utilice $x_2/x_1 = a$ y $x_1/x_0 = b$ y dé el resultado algebraicamente.]

2.8 Calcule la velocidad de producción de H_2 por partícula de polvo en este modelo.

2.9 Actualmente no es posible medir experimentalmente la velocidad de esta reacción, pero las simulaciones por ordenador más recientes de dicha velocidad dan un valor de $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones se aplican a cada modelo en estas condiciones? Marque todas las casillas que considere apropiadas.

Afirmación	Modelo A	Modelo B	Ninguno de los modelos
La etapa determinante de la velocidad es la adsorción de átomos de H.			
La etapa determinante de la velocidad es la desorción de moléculas de H_2 .			
La etapa determinante de la velocidad es la reacción bimolecular de los átomos de H sobre la superficie.			
La etapa determinante de la velocidad es la adsorción del segundo átomo de H.			

Afirmación	Modelo A	Modelo B	Ninguno de los modelos
La suposición implícita de que la reacción puede tener lugar independientemente del número de átomos adsorbidos conduce a un error considerable (de al menos un factor de dos).			
Limitar a 2 el número de átomos adsorbidos en la partícula conduce a un error considerable (de al menos un factor de dos).			

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Sea $F = k_a[\text{H}]$. El producto molecular es **dihidrógeno**, H_2 , SMILES [H][H]. Todas las velocidades de producción que se indican a continuación se expresan por partícula de polvo.

- 2.1: $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ átomos s}^{-1}$.
- 2.2: $N = 7.4 \times 10^{-2}$ átomos adsorbidos en promedio.
- 2.3: $\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2$, lo que da $N = 5.2 \times 10^{-5}$ átomos adsorbidos en promedio.
- 2.4: $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ moléculas s}^{-1}$.
- 2.5:

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -F x_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= F x_0 - (F + k_d) x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= F x_1 - (2k_d + k_r) x_2.\end{aligned}$$

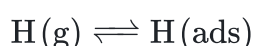
- 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9}, \quad \frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

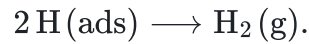
- 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}$.
- 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ moléculas s}^{-1}$.
- 2.9: En el orden en que aparecen: **A; ninguno; ninguno; B; A; ninguno**, distinguiendo el aporte global por adsorción de la adsorción del segundo átomo. Con una interpretación más amplia de la primera afirmación, **también puede marcarse B en esa fila**, ya que la adsorción del segundo átomo es en sí misma la adsorción de un átomo de H.

Solución

El hidrógeno atómico, H, tiene el SMILES [H]. Los procesos superficiales ajustados son



y, incluyendo la rápida liberación del producto molecular,



Aquí, «ads» indica adsorción sobre el polvo; la unión a la superficie no está representada en los SMILES.

2.1

La velocidad de adsorción por partícula es

$$F = k_a[\text{H}] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

Por tanto,

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ átomos de H por partícula por segundo.}$$

2.2

Si solo tienen lugar la adsorción y la desorción,

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

En estado estacionario, la adsorción compensa la desorción:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

Por tanto,

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ átomos por partícula.}$$

Este es un promedio sobre las partículas o sobre el tiempo; cada partícula individual contiene un número entero de átomos.

2.3

El problema define $k_r N^2$ como la velocidad de **desaparición de átomos** por reacción. Por ello,

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

La condición de estado estacionario da

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

Solo la raíz no negativa tiene sentido físico:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

Al sustituir los valores se obtiene

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

Por tanto,

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ átomos por partícula.}$$

2.4

Cada molécula consume dos átomos, de modo que la velocidad de producción molecular es la mitad de la velocidad de desaparición de átomos:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

Utilizando el valor de N sin redondear,

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Por tanto,

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ moléculas por partícula por segundo.}$$

El balance de átomos en estado estacionario permite comprobar el resultado:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

Las velocidades de transición son

Transición	Velocidad
$0 \rightarrow 1$, adsorción	Fx_0
$1 \rightarrow 0$, desorción	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$, adsorción	Fx_1
$2 \rightarrow 1$, desorción	$2k_d x_2$
$2 \rightarrow 0$, reacción	$k_r x_2$

El factor de dos en la desorción desde el estado 2 se debe a que cualquiera de los dos átomos puede desorberse. Para la reacción en el estado 2,

$$\frac{1}{2} k_r m(m-1) x_m = \frac{1}{2} k_r (2)(1) x_2 = k_r x_2.$$

La adsorción desde el estado 2 queda excluida por el límite impuesto de dos átomos. Restando el flujo saliente del entrante para cada estado se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2. \end{aligned}$$

Su suma es cero, como exige la conservación de la fracción total:

$$\frac{d}{dt} (x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

En estado estacionario, la ecuación para x_2 da

$$Fx_1 = (2k_d + k_r) x_2.$$

En consecuencia,

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

La ecuación de estado estacionario para x_0 da

$$Fx_0 = k_dx_1 + k_rx_2 = (k_d + k_raq_1.$$

Por tanto,

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_raq} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_rF}.$$

Numéricamente,

$$b = 0.06862745 \dots,$$

de modo que

$$\boxed{\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

Las fracciones satisfacen

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

De ello se deduce que

$$\boxed{x_0 = \frac{1}{1 + b + ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1 + b + ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1 + b + ab}.$$

Utilizando los cocientes sin redondear,

$$x_0 = 0.935779816 \dots, \quad x_1 = 0.064220184 \dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

Por ello,

$$\boxed{x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

El valor extremadamente pequeño de x_2 refleja el tiempo de vida muy corto de una partícula que contiene dos átomos.

2.8

Cada reacción $2 \rightarrow 0$ produce una molécula. Su velocidad de transición ya cuenta los sucesos de formación molecular, por lo que

$$R_B = k_rx_2.$$

Por tanto,

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

o bien

$$\boxed{R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ moléculas por partícula por segundo.}}$$

El balance de átomos correspondiente es

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

que satisfacen las fracciones calculadas.

2.9

Al distinguir el aporte global por adsorción de la llegada específica del segundo átomo, se obtienen las siguientes marcas.

Afirmación	Modelo A	Modelo B	Ninguno de los modelos
La adsorción de átomos de H determina la velocidad.	✓		
La desorción de moléculas de H ₂ determina la velocidad.			✓
La reacción bimolecular superficial determina la velocidad.			✓
La adsorción del segundo átomo de H determina la velocidad.		✓	
Permitir la reacción independientemente del número de átomos adsorbidos provoca un error de al menos un factor de dos.	✓		
Limitar la adsorción a dos átomos provoca un error de al menos un factor de dos.			✓

Para el **modelo A**, la desorción elimina átomos a una velocidad de tan solo

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

que es despreciable frente a $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Por tanto, en el modelo se consume casi cada átomo que llega:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

El aporte por adsorción controla la producción.

Para el **modelo B**, una partícula ocupada por un solo átomo suele perderlo antes de que llegue otro. Los tiempos medios pertinentes son

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

La probabilidad de que el segundo átomo llegue antes de que el primero se desorba es

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

Una vez que hay dos átomos presentes, su reacción es extremadamente rápida:

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}.$$

Por tanto, el suceso lento crucial es la adsorción de un **segundo átomo mientras el primero permanece en la partícula**. En efecto, como k_r es muy grande,

$$R_B \simeq Fx_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

La reacción superficial es rápida en ambos modelos, y el enunciado supone explícitamente una desorción rápida de la molécula recién formada. Ninguno de esos procesos determina la velocidad.

Finalmente, la comparación con la velocidad de simulación proporcionada da

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

mientras que

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

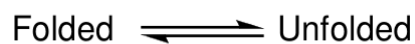
El modelo A sobreestima la producción en un factor de aproximadamente **7.4**. Una ocupación media fraccionaria es válida, pero el uso de N^2 no representa el requisito de que dos átomos coexistan en la misma partícula. El modelo B impone explícitamente ese requisito.

El modelo B da un valor solo un **4.4% inferior** al de la simulación. Por tanto, su límite de dos átomos no produce un error que se aproxime a un factor de dos en estas condiciones.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Plegamiento de proteínas

La reacción de desplegamiento de muchas proteínas pequeñas puede representarse mediante el equilibrio:



Puede suponerse que la reacción de plegamiento de la proteína tiene lugar en una sola etapa. La posición de este equilibrio cambia con la temperatura; la temperatura de fusión T_m se define como la temperatura a la que la mitad de las moléculas están desplegadas y la otra mitad están plegadas.

Se midió la intensidad de la señal de fluorescencia a una longitud de onda de 356 nm de una muestra de $1.0 \mu\text{M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) de la proteína inhibidor de la quimotripsina 2 (CI2) en función de la temperatura en el intervalo de 58 a 66 °C:

Temperatura / °C	58	60	62	64	66
Intensidad de fluorescencia (unidades arbitrarias)	27	30	34	37	40

Una muestra de $1.0 \mu\text{M}$ en la que todas las moléculas de proteína están plegadas da una señal de fluorescencia de 21 unidades a 356 nm. Una muestra de $1.0 \mu\text{M}$ en la que todas las moléculas de proteína están desplegadas da una señal de fluorescencia de 43 unidades.

3.1 Suponiendo que la intensidad de fluorescencia de cada especie es directamente proporcional a su concentración, calcule la fracción, x , de moléculas desplegadas presentes a cada temperatura.

3.2 Escriba una expresión para la constante de equilibrio, K , en función de x y, a partir de ella, calcule el valor de K a cada temperatura.

3.3 Estime el valor de T_m para esta proteína (redondeado al grado Celsius más próximo).

Si se supone que los valores de ΔH° y ΔS° para la reacción de desplegamiento de la proteína no varían con la temperatura, entonces:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

donde C es una constante.

3.4 Trace una gráfica adecuada y, a partir de ella, determine los valores de ΔH° y ΔS° para la reacción de desplegamiento de la proteína.

[Si no ha podido calcular los valores de ΔH° y ΔS° , utilice los siguientes valores incorrectos en los apartados posteriores del problema:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.]$$

3.5 Calcule la constante de equilibrio de la reacción de desplegamiento a 25 °C.

[Si no ha podido calcular un valor de K , utilice el siguiente valor incorrecto en los apartados posteriores del problema: $K = 3.6 \cdot 10^{-6}$]

La constante de velocidad de primer orden de la reacción de plegamiento de la proteína CI2 puede determinarse siguiendo la intensidad de fluorescencia cuando se permite que una muestra de proteína desplegada vuelva a plegarse (normalmente se modifica el pH de la disolución). Se midió la concentración de proteína a una temperatura de 25 °C cuando se permitió que una muestra de 1.0 μM de CI2 desplegada volviera a plegarse:

tiempo / ms	0	10	20	30	40
concentración / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 Trace una gráfica adecuada y, a partir de ella, determine el valor de la constante de velocidad de la reacción de plegamiento de la proteína, k_f , a 25 °C.

[Si no ha podido calcular el valor de k_f , utilice el siguiente valor incorrecto en los apartados posteriores de la pregunta: $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$.]

3.7 Determine el valor de la constante de velocidad de la reacción de *desplegamiento* de la proteína, k_u , a 25 °C.

3.8 A 20 °C, la constante de velocidad de la reacción de plegamiento de la proteína es 33 s^{-1} . Calcule la energía de activación de la reacción de plegamiento de la proteína.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1** A 58, 60, 62, 64, 66 °C, respectivamente:

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

• 3.2

$$K = \frac{x}{1-x}$$

lo que da, en el mismo orden de temperaturas,

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

• 3.3 $T_m \approx 61^\circ\text{C}$.

• 3.4 Represente $\ln K$ frente a $1/T$:

$$\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

• 3.5 $K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}$.

• 3.6 Represente $\ln([U]_t/[U]_0)$ frente al tiempo:

$$k_f \approx 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

• 3.7 $k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

• 3.8 $E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$, o aproximadamente 60 kJ mol^{-1} si se utiliza el valor redondeado a partir de la gráfica, $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$.

Solución

Sean F y U las formas plegada y desplegada del inhibidor de la quimotripsina 2 (CI2), respectivamente. Se trata de estados conformacionales de la misma proteína. No se proporciona su secuencia de aminoácidos, por lo que no puede especificarse una representación SMILES molecular a partir de los datos; una representación SMILES convencional no describiría la distinción entre sus conformaciones plegada y desplegada.

Los resultados numéricos que se presentan a continuación se obtienen mediante ajustes lineales por mínimos cuadrados a los cinco puntos, conservando los parámetros del ajuste sin redondear para los cálculos posteriores. Utilizamos $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

3.1 — Fracción de moléculas desplegadas

Si la fracción desplegada es x , la fracción plegada es $1 - x$. Puesto que las contribuciones a la fluorescencia son proporcionales a la concentración y aditivas, la intensidad medida I es

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

Por tanto,

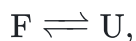
$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

Temperatura / °C	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$

Temperatura / °C	I	x
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — Constantes de equilibrio

Para el equilibrio de desplegamiento, utilizando los símbolos de los estados definidos anteriormente,



la constante de equilibrio es

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

Si expresamos la concentración total de proteína como c_{tot} ,

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

se obtiene

$$K = \frac{x}{1 - x} = \frac{I - 21}{43 - I}.$$

Temperatura / °C	K
58	$6/16 = 0.375$
60	$9/13 = 0.6923$
62	$13/9 = 1.4444$
64	$16/6 = 2.6667$
66	$19/3 = 6.3333$

Estas constantes de equilibrio son adimensionales.

3.3 — Temperatura de fusión

A la temperatura de fusión,

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

La intensidad de fluorescencia correspondiente es

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

Este valor se encuentra entre las intensidades de 30 a 60 °C y de 34 a 62 °C. La interpolación lineal da

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61 \text{ °C}.$$

Por tanto, redondeando al grado más próximo,

$$T_m = 61 \text{ °C}.$$

3.4 — Entalpía y entropía de desplegamiento

Las relaciones termodinámicas

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

y

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

dan

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Por tanto, represente $\ln K$ en el eje vertical frente a $1/T$, en K^{-1} , en el eje horizontal, utilizando temperaturas absolutas.

T/K	$1/T/\text{K}^{-1}$	$\ln K$
331.15	0.00301978	-0.98083
333.15	0.00300165	-0.36772
335.15	0.00298374	0.36772
337.15	0.00296604	0.98083
339.15	0.00294855	1.84583

Los puntos se sitúan aproximadamente sobre una recta descendente. Un ajuste por mínimos cuadrados da

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

La pendiente es $-\Delta H^\circ/R$, por lo que

$$\Delta H^\circ = -R(\text{pendiente}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

De ahí,

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

La ordenada en el origen es $C = \Delta S^\circ/R$, lo que da

$$\Delta S^\circ = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

y, por tanto,

$$\boxed{\Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

El desplegamiento es endotérmico y presenta una variación de entropía estándar positiva. Como comprobación de coherencia, la recta ajustada da

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92^\circ \text{C},$$

en concordancia con el apartado 3.3.

3.5 — Constante de equilibrio a 25 °C

A 25 °C,

$$T = 298.15 \text{ K}.$$

Utilizar directamente la ecuación ajustada evita errores de redondeo en la extrapolación:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

Por tanto,

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

de modo que

$$K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}.$$

El equilibrio favorece fuertemente a la proteína plegada.

3.6 — Constante de velocidad de plegamiento

Las concentraciones decrecientes de la tabla cinética corresponden a la proteína desplegada. Puesto que la fracción desplegada en el equilibrio a 25°C es de tan solo

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

el desplegamiento inverso es despreciable durante estas mediciones. Por tanto, la ecuación de plegamiento de primer orden es

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

La integración da

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

o bien

$$\ln\left(\frac{[U]_t}{[U]_0}\right) = -k_f t.$$

Represente $\ln([U]_t/[U]_0)$ en el eje vertical frente a t , en segundos, en el eje horizontal.

t / s	$[U]_t/[U]_0$	$\ln([U]_t/[U]_0)$
0.000	1.00	0.00000
0.010	0.64	-0.44629
0.020	0.36	-1.02165
0.030	0.23	-1.46968
0.040	0.14	-1.96611

La gráfica es aproximadamente una recta que pasa por el origen y tiene pendiente negativa. Un ajuste por mínimos cuadrados da

$$\ln\left(\frac{[U]_t}{[U]_0}\right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

En consecuencia,

$$k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

En un tratamiento reversible exacto, se restaría la concentración de equilibrio antes de tomar logaritmos, y la constante de decaimiento sería $k_f + k_u$. La corrección es despreciable para la precisión de estos datos.

3.7 — Constante de velocidad de desplegamiento

En el equilibrio, las velocidades de desplegamiento y plegamiento son iguales:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

Por tanto,

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

de modo que

$$k_u = Kk_f.$$

Utilizando los resultados sin redondear,

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Así,

$$\boxed{k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}.$$

3.8 — Energía de activación del plegamiento

La ecuación de Arrhenius es

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

Suponiendo que el factor preexponencial es constante en este intervalo de temperaturas,

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

En este caso,

$$\begin{aligned} T_1 &= 293.15 \text{ K}, & k_1 &= 33 \text{ s}^{-1}, \\ T_2 &= 298.15 \text{ K}, & k_2 &= 49.556 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

Esto da

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

o bien

$$\boxed{E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

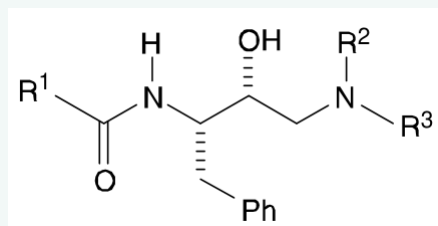
Utilizando $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$, redondeado a partir de la gráfica, se obtiene aproximadamente 60 kJ mol^{-1} , en consonancia con la precisión gráfica.

La solución se comprobó con la solución oficial.

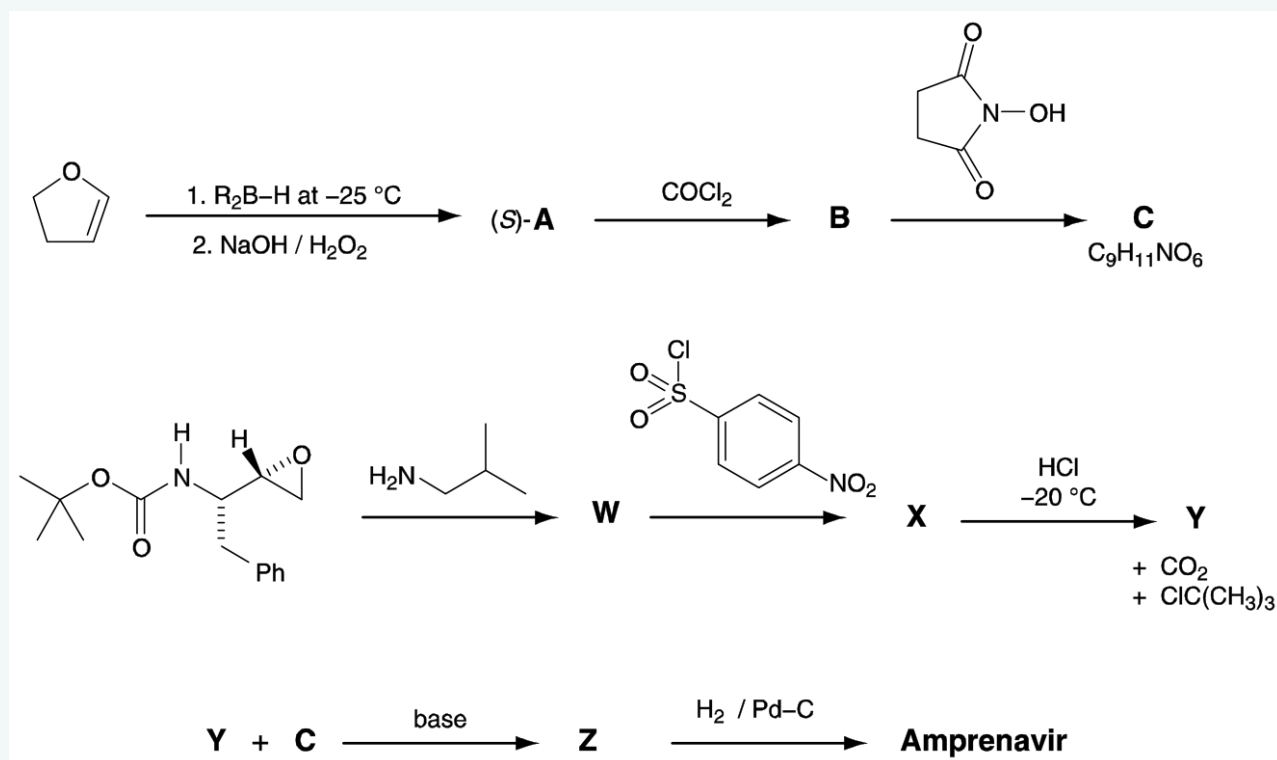
Problema 4: Síntesis de Amprenavir

Una clase de fármacos contra el VIH, conocidos como *inhibidores de la proteasa*, actúa bloqueando el centro activo de una de las enzimas utilizadas en el ensamblaje de los virus dentro de la célula huésped. Dos fármacos eficaces, *saquinavir* y *amprenavir*, contienen la unidad

estructural que se muestra a continuación, que imita el estado de transición dentro de la enzima. En la estructura, R^1 , R^2 y R^3 pueden representar cualquier átomo o grupo distinto del hidrógeno.



El *amprenavir* puede sintetizarse como se muestra en el siguiente esquema convergente.



El reactivo R_2B-H utilizado en la primera etapa es quiral.

El producto **A** se forma como el enantiómero (*S*).

Tres de las señales del espectro de RMN de ^1H del amprenavir desaparecen al agitar con D_2O : δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) y δ 5.1 (1H).

4.1 Proponga estructuras para:

a) los intermedios **A**, **B**, **C**, **W**, **X**, **Y** y **Z**,

b) el *amprenavir*.

Sus respuestas deben mostrar claramente la estereoquímica de cada centro.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1(a), A — (3*S*)-Tetrahidrofuran-3-ol.**
O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), B — Cloroformiato de (3*S*)-tetrahidrofuran-3-ilo.**
O=C(Cl)O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), C — Carbonato de N-succinimidilo y (3*S*)-tetrahidrofuran-3-ilo, el carbonato activado de A.**
O=C(ON1C(=O)CCC1=O)O[C@@H]1COCC1
- **4.1(a), W — [(2*S*,3*R*)-3-Hidroxi-4-[(2-metilpropil)amino]-1-fenilbutan-2-il]carbamato de terc-butilo.**
CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CNCC(C)C
- **4.1(a), X — [(2*S*,3*R*)-3-Hidroxi-4-[(2-metilpropil)(4-nitrobenzenosulfonil)amino]-1-fenilbutan-2-il]carbamato de terc-butilo.**
CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(a), Y — N-[(2*R*,3*S*)-3-Amino-2-hidroxi-4-fenilbutil]-N-(2-metilpropil)-4-nitrobenzenosulfonamida, representada como base libre.**
N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(a), Z — [(2*S*,3*R*)-3-Hidroxi-4-[(2-metilpropil)(4-nitrobenzenosulfonil)amino]-1-fenilbutan-2-il]carbamato de (3*S*)-tetrahidrofuran-3-ilo.**
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- **4.1(b), Amprenavir — el análogo 4-amino de Z.** Su centro del tetrahidrofurano es (3*S*), y su cadena de aminoalcohol tiene configuración (2*S*, 3*R*), numerando desde el metileno que lleva el grupo fenilo.
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1

Solución

4.1(a): Identificación de los intermedios

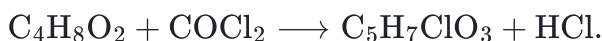
A: hidroboración–oxidación asimétrica.

El alqueno de partida es el **2,3-dihidrofurano**, C1COC=C1. La hidroboración sitúa el boro en el carbono del alqueno más alejado del oxígeno del anillo y el hidrógeno en el carbono adyacente a dicho oxígeno. La oxidación sustituye el enlace carbono–boro por un enlace carbono–oxígeno con retención de la configuración.

Por tanto, el producto es tetrahidrofuran-3-ol. El enunciado especifica la formación del enantiómero (*S*), lo que establece que **A** es (3*S*)-**tetrahidrofuran-3-ol**.

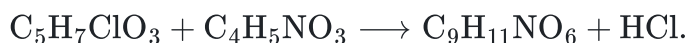
B y C: formación de un carbonato activado.

El oxígeno del grupo alcohol de **A** ataca al **fosgeno**, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{Cl}$, desplazando el cloruro y dando el cloroformiato **B**:

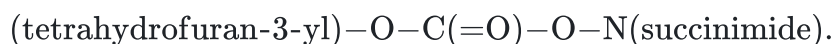


Aquí, el cloruro de hidrógeno tiene el SMILES Cl . El carbono estereogénico no se ve afectado, por lo que **B** conserva la configuración ($3S$).

El siguiente reactivo es la **N-hidroxisuccinimida**, $\text{ON1C}(=\text{O})\text{CCC1}=\text{O}$. El oxígeno de su grupo hidroxilo sustituye al cloruro restante de **B**, dando el carbonato activado **C**:



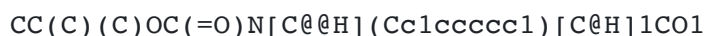
Así, **C** contiene la conexión



Su fórmula molecular es exactamente la proporcionada, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_6$. De nuevo, la reacción tiene lugar en el carbono carbonílico, por lo que el estereocentro del tetrahydrofurano sigue siendo ($3S$).

W: apertura regioselectiva del epóxido.

El epóxido de partida es el **[(1S)-1-[(2S)-oxiran-2-il]-2-feniletil]carbamato de terc-butilo**:



El nucleófilo es la **2-metilpropan-1-amina (isobutilamina)**, $\text{CC}(\text{C})\text{CN}$. Su nitrógeno ataca al carbono terminal del epóxido, que presenta menor impedimento estérico. El enlace carbono-oxígeno de ese carbono se rompe; una transferencia de protón posterior da lugar al alcohol y a la amina secundaria de **W**:



Para la cadena común de cuatro carbonos, se numera desde el metileno que lleva el grupo fenilo: C2 lleva el grupo amino protegido y C3 lleva el grupo hidroxilo recién formado.

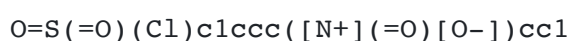
Ninguno de los estereocentros existentes experimenta una inversión geométrica. No obstante, el carbono sustituido del epóxido cambia su descriptor de S a R , porque sus prioridades CIP cambian:

En el carbono sustituido del epóxido	Tras la apertura, en el carbono del alcohol
1 : oxígeno	1 : oxígeno del grupo hidroxilo
2 : carbono terminal del epóxido, cuyos siguientes átomos son O, H, H	2 : carbono adyacente que lleva el grupo amino, cuyos siguientes átomos son N, C, H
3 : carbono adyacente que lleva el grupo amino, cuyos siguientes átomos son N, C, H	3 : carbono del grupo aminometilo terminal, cuyos siguientes átomos son N, H, H
4 : hidrógeno	4 : hidrógeno

El intercambio de las prioridades 2 y 3 cambia el descriptor sin cambiar la geometría. En consecuencia, **W** tiene la configuración ($2S, 3R$) requerida.

X: formación de la sulfonamida.

El reactivo es el **cloruro de 4-nitrobenzenosulfonilo**:



La amina alifática secundaria de **W** ataca al azufre y desplaza el cloruro. Este nitrógeno es más nucleófilo que el nitrógeno del carbamato o el oxígeno del alcohol. Su hidrógeno N–H se sustituye por el grupo 4-nitrobenzenosulfonilo, produciendo la sulfonamida terciaria **X**:

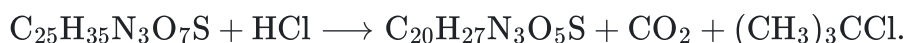


Se conservan el grupo hidroxilo y las configuraciones de ambos carbonos.

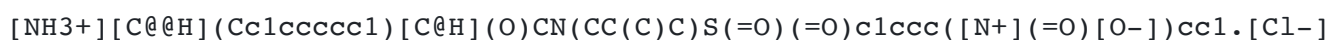
Y: eliminación del grupo protector Boc.

El cloruro de hidrógeno elimina el grupo terc-butoxicarbonilo (Boc), dejando libre la amina primaria. Los coproductos especificados son **dióxido de carbono**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, y **2-cloro-2-metilpropano (cloruro de terc-butilo)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{Cl}$.

Al representar **Y** como su base libre neutra, se obtiene la ecuación ajustada:



Con un exceso de cloruro de hidrógeno, el grupo amino primario se protona. El **clorhidrato de Y** correspondiente es:



La base de la etapa siguiente hace que la amina esté disponible para el acoplamiento. Ninguno de los estereocentros cambia. Los descriptores (*2R*, *3S*) del nombre de sulfonamida de **Y** se deben únicamente a que su cadena lateral se numera desde el extremo opuesto.

Z: acoplamiento de los dos fragmentos sintéticos.

La amina primaria de **Y** ataca al carbonilo del carbonato de **C**. El colapso del intermedio tetraédrico expulsa el grupo saliente derivado de la N-hidroxisuccinimida, formando el carbamato **Z**:

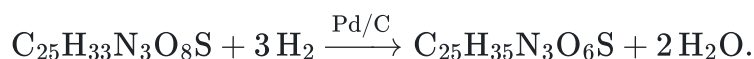


El grupo amino se acila preferentemente frente al alcohol. Por tanto, el producto conserva un grupo hidroxilo libre e incorpora la conexión que une la cadena de aminoalcohol con el fragmento de (*3S*)-tetrahidrofurano.

Los tres estereocentros conservan sus configuraciones: (*2S*, *3R*) en la cadena de aminoalcohol y (*3S*) en el anillo de tetrahidrofurano.

4.1(b): Formación e identificación de Amprenavir

La hidrogenación catalítica reduce el grupo para-nitro de **Z** a un grupo amino:



El hidrógeno tiene el SMILES $[\text{H}][\text{H}]$, y el agua tiene el SMILES O . No se altera ningún carbono estereogénico, lo que da lugar a la estructura del amprenavir indicada anteriormente.

El producto contiene exactamente cuatro hidrógenos intercambiables:

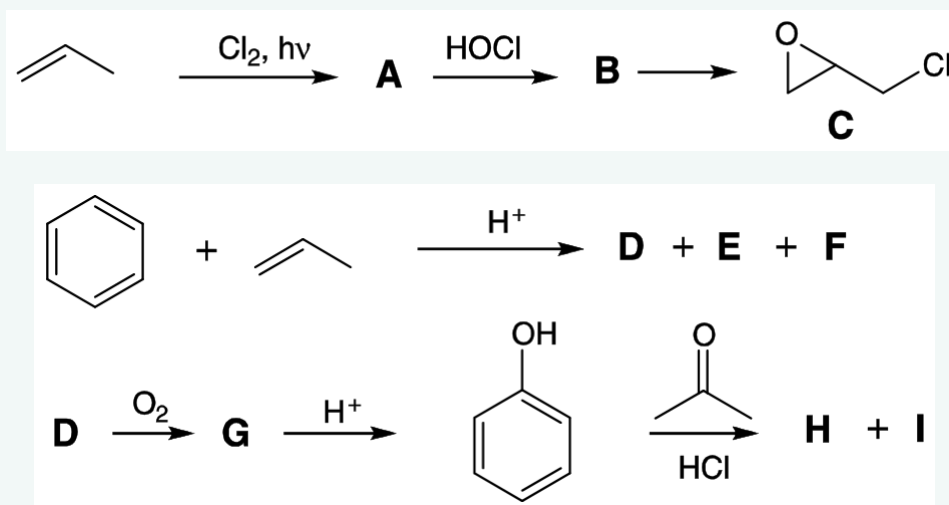
- El grupo aromático NH_2 explica la **señal de 2H a $\delta 4.2$** .
- El OH del alcohol y el NH del carbamato explican las **dos señales de 1H a $\delta 4.9$ y $\delta 5.1$** .
- El nitrógeno de la sulfonamida no tiene ningún hidrógeno.

No es necesario asignar individualmente las dos señales de un protón para establecer la estructura; el experimento de intercambio indicado las identifica conjuntamente como OH y NH. Su desaparición al tratar con D₂O concuerda con el producto propuesto.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 5: Resinas epoxi

La síntesis de resinas epoxi constituye una industria que mueve miles de millones de dólares en todo el mundo. Las resinas epoxi son adhesivos de altas prestaciones sintetizados mediante la reacción de un bisepóxido con una diamina. El bisepóxido se obtiene a partir de **H** y epiclorohidrina, **C**. Los compuestos **C** y **H** pueden sintetizarse según los esquemas siguientes.



La síntesis de epiclorohidrina **C** comienza con la reacción de propeno con cloro en presencia de luz.

5.1 Dibuje las estructuras de **A** y **B**.

5.2 Indique la fórmula de un reactivo adecuado para la conversión de **B** en epiclorohidrina **C**.

La síntesis de **H** comienza con la reacción de benceno con propeno en presencia de un catalizador ácido, que da **D** como producto mayoritario y **E** y **F** como productos minoritarios.

5.3 Dibuje las estructuras de **D**, **E** y **F** a partir de los siguientes datos:

D: Composición elemental: C 89.94 %, H 10.06 %; 6 señales en el espectro de RMN de ¹³C.

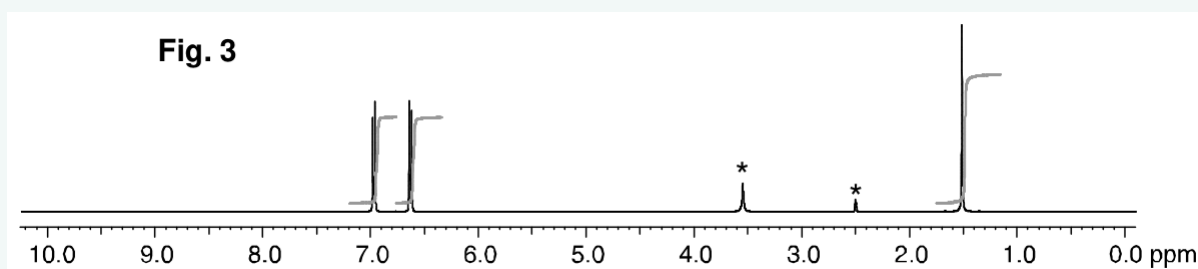
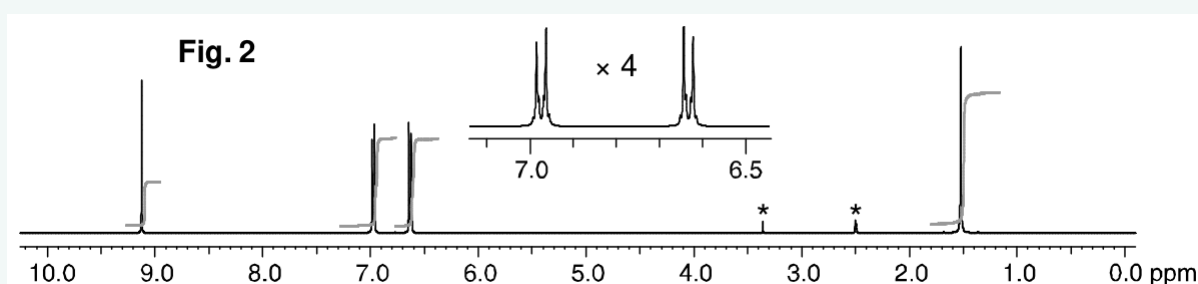
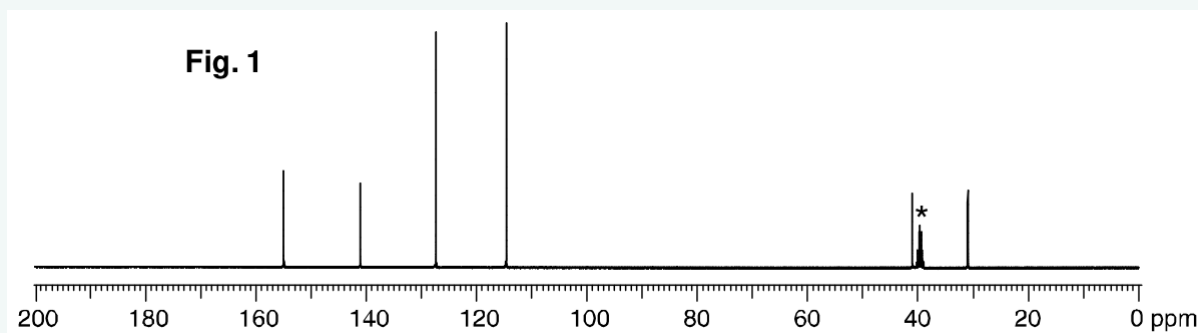
E: Composición elemental: C 88.82 %, H 11.18 %; 4 señales en el espectro de RMN de ¹³C.

F: Composición elemental: C 88.82 %, H 11.18 %; 5 señales en el espectro de RMN de ¹³C.

Al burbujear oxígeno a través de una disolución caliente de **D** se obtiene **G**, que, al tratarse con ácido, da fenol (hidroxibenceno) y acetona (propanona). **G** hace que el papel de yoduro-almidón pase de blanco a azul oscuro. **G** presenta 6 señales en el espectro de RMN de ¹³C y las siguientes señales en el espectro de RMN de ¹H: δ 7.78 (1H, s), 7.45 – 7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); la adición de D₂O provoca la desaparición de la señal a δ = 7.78.

5.4 Dibuje la estructura de **G**.

El tratamiento de fenol y acetona con ácido clorhídrico da el compuesto **H**. El espectro de RMN de ^{13}C de **H** se muestra en la Fig. 1. El espectro de RMN de ^1H se muestra en la Fig. 2, junto con una ampliación de cuatro veces de la región 6.5 – 7.1 ppm. El espectro de RMN de ^1H tras la adición de una gota de D_2O se muestra en la Fig. 3. Los picos debidos al disolvente están marcados con un asterisco (*).



5.5 Dibuje la estructura de **H**.

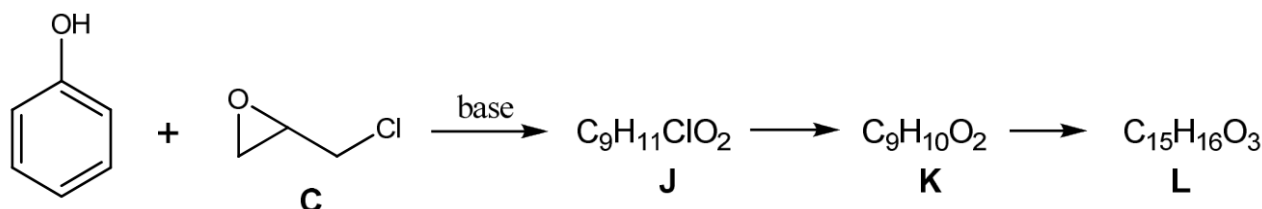
5.6 Dibuje una estructura resonante del fenol que explique la formación regioselectiva de **H**.

En la reacción de fenol con acetona también se forma un segundo compuesto, **I**. El espectro de RMN de ^{13}C de **I** presenta 12 señales. El espectro de RMN de ^1H presenta las siguientes señales:

δ 7.50 – 6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); la adición de D_2O provoca la desaparición de las señales a $\delta = 5.19$ y 4.45

5.7 Dibuje una estructura para **I**.

El fenol en exceso reacciona con epiclorohidrina **C** en presencia de una base para dar el compuesto **L**, que presenta 6 señales en su espectro de RMN de ^{13}C . Si la reacción se detiene antes de completarse, también pueden aislarse los compuestos **J** y **K**. El compuesto **L** se forma a partir del compuesto **K**, y el compuesto **K** se forma a partir del compuesto **J**.



5.8 Dibuje las estructuras de **J**, **K** y **L**.

El tratamiento de **H** con un gran exceso de epiclorohidrina **C** y una base da un bisepóxido monomérico **M**. **M** no contiene átomos de cloro ni grupos OH.

5.9 Dibuje la estructura de **M**.

El tratamiento de **H** con un pequeño exceso de epiclorohidrina y una base da **N**. **N** tiene la forma: grupo terminal 1-[unidad repetitiva]_n-grupo terminal 2, donde *n* es aproximadamente 10 – 15. **N** no contiene átomos de cloro y contiene un grupo OH por unidad repetitiva.

5.10 Dibuje la estructura de **N** en la forma indicada anteriormente:

(grupo terminal 1-[unidad repetitiva]_n-grupo terminal 2).

5.11 Dibuje la unidad repetitiva de la resina epoxi polimérica **O** formada a partir de la reacción del bisepóxido **M** con etano-1,2-diamina.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En las estructuras poliméricas siguientes, [*] indica un punto de unión, no un átomo real. Se definen:

- **Q**: el **grupo 4,4'-isopropilidendifenileno**, [*]c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1. Cada unión externa está en posición para respecto al grupo central C(CH₃)₂.
- **g**: el **grupo glicidilo (oxiran-2-ilmetilo)**, [*]CC1CO1, unido a través de su carbono metilénico exocíclico.

Las condiciones no especifican la estereoquímica absoluta. Por tanto, los SMILES de los productos quirales dejan la configuración sin especificar; se entienden productos racémicos o mezclas de estereoisómeros.

- **5.1 — A**: cloruro de alilo, **3-cloroprop-1-eno**, C=CCC1. **B**: **1,3-dicloropropan-2-ol**, OC(CC1)CC1.
- **5.2 —** Un reactivo adecuado es el **hidróxido de sodio**, NaOH, [Na+].[OH-].
- **5.3 — D**: **cumeno (propan-2-ilbenceno)**, CC(C)c1ccccc1. **E**: **1,4-diisopropilbenceno**, CC(C)c1ccc(C(C)C)cc1. **F**: **1,2-diisopropilbenceno**, CC(C)c1ccccc1C(C)C.
- **5.4 — G**: **hidroperóxido de cumeno**, CC(C)(OO)c1ccccc1.
- **5.5 — H**: **bisfenol A**, **2,2-bis(4-hidroxifenil)propano**, CC(C)(c1ccc(O)cc1)c1ccc(O)cc1.

- **5.6** — La **forma resonante del fenol con un centro oxonio y un carbanión en posición para**, $[\text{OH}^+]=\text{C1C}=\text{C}[\text{CH}^-]\text{C}=\text{C1}$: el oxígeno lleva una carga positiva y el carbono en posición para respecto al oxígeno lleva una carga negativa.
- **5.7 — I: 2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano**, el isómero orto/para del bisfenol A, CC(C)(c1ccccc1O)c1ccc(O)cc1.
- **5.8 — J: 1-cloro-3-fenoxipropan-2-ol**, OC(CC1)COc1ccccc1. **K: éter de fenilo y glicidilo, 2-(fenoximetil)oxirano**, c1ccc(OCC2CO2)cc1. **L: 1,3-difenoxipropan-2-ol**, OC(COc1ccccc1)COc1ccccc1.
- **5.9 — M: éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA)**, CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(OCC2CO2)cc1.
- **5.10 — N: el oligómero de bisfenol A-epiclorohidrina con grupos terminales glicidilo**,

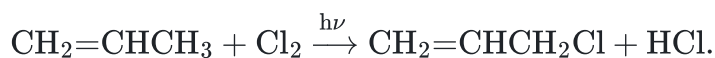
$$\underbrace{g-O-Q-O-}_{\text{grupo terminal 1}} \left[\underbrace{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-Q-\text{O}-}_{\text{unidades repetitivas}} \right]_n \underbrace{g}_{\text{grupo terminal 2}} .$$

El SMILES de su fragmento repetitivo es [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1.
- **5.11 — O: la resina DGEBA curada con etano-1,2-diamina**. Su puente de DGEBA con los anillos abiertos es [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1. Los nodos de diamina completamente reaccionados son [*]N([*])CCN([*])[*], con cada nitrógeno unido a dos de esos puentes. La unidad repetitiva lineal inicial, antes de que sigan reaccionando los enlaces N-H restantes, es [*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Solución

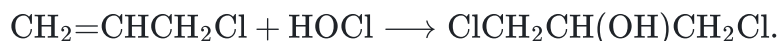
5.1 — Cloración alílica y formación de la clorohidrina

El propeno, C=CC, experimenta una sustitución alílica con cloro, ClCl, en las condiciones fotoquímicas previstas en el esquema. La sustitución de un hidrógeno alílico da **A**, cloruro de alilo:



El coproducto es cloruro de hidrógeno, Cl.

A continuación, el ácido hipocloroso, OC1, se adiciona al doble enlace. La clorohidrina mayoritaria esperada tiene su grupo hidroxilo en el carbono más sustituido del alqueno:



Por tanto, **B** tiene un carbono central que porta un grupo hidroxilo y dos grupos clorometilo idénticos.

5.2 — Formación de epiclorohidrina

El hidróxido de sodio convierte **B** en su alcóxido, **1,3-dicloropropan-2-olato**, [O-]C(CC1)CC1. El oxígeno ataca intramolecularmente a uno de los carbonos clorometílicos adyacentes, desplazando cloruro, [Cl-], y formando el anillo de epóxido de tres miembros.

El producto **C** es **epiclorohidrina, 2-(clorometil)oxirano**, ClCC1CO1. La ecuación global ajustada es



Los otros productos son cloruro de sodio, $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$, y agua, O . Los dos grupos clorometilo equivalentes de **B** dan lugar a **C** racémico.

5.3 — Identificación de los alquilbencenos

Utilizando las masas molares atómicas estándar de 12.01 g mol^{-1} para el carbono y 1.008 g mol^{-1} para el hidrógeno, una muestra de 100.00 g da:

Compuesto	Cantidad de átomos de carbono	Cantidad de átomos de hidrógeno	Relación atómica H:C
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

La alquilación del benceno, c1ccccc1 , con k moléculas de propeno da la fórmula molecular

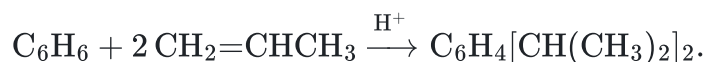
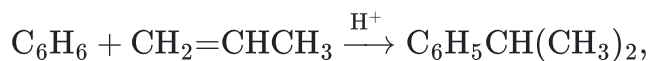


Por consiguiente,

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k = 1, \\ 3/2 & \Rightarrow k = 2. \end{cases}$$

Por tanto, **D** es C_9H_{12} , mientras que **E** y **F** son $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$.

El catalizador ácido se representa mediante un ion hidrógeno, $[\text{H}^+]$. La protonación del propeno produce un electrófilo isopropilo secundario, representado como el **cation propan-2-ilo**, $\text{C}[\text{CH}_3]_2\text{CH}_2^+$. Por tanto, la sustitución electrófila aromática introduce grupos isopropilo:



La segunda ecuación se aplica por separado a los productos orto y para.

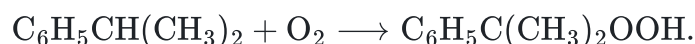
Las equivalencias de sus carbonos permiten identificar las estructuras:

Compuesto	Entornos de carbono aromático	Entornos de carbono de las cadenas laterales	Total
D: cumeno	4: ipso, orto, meta, para	2: metino y metilos equivalentes	6
E: para-diisopropilbenceno	2: carbonos sustituidos y carbonos que portan un protón	2	4
F: orto-diisopropilbenceno	3: tres pares equivalentes	2	5

El isómero meta tendría cuatro entornos aromáticos y seis señales de carbono en total, por lo que no corresponde a **E** ni a **F**. Las fórmulas también reproducen los porcentajes elementales indicados con la precisión señalada.

5.4 — Hidroperóxido de cumeno

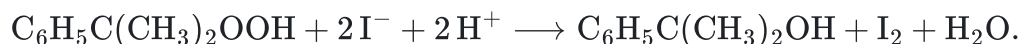
La oxidación de la posición bencílica del cumeno por dióxígeno, $\text{O}=\text{O}$, da **G**:



Los datos respaldan la presencia de un hidroperóxido:

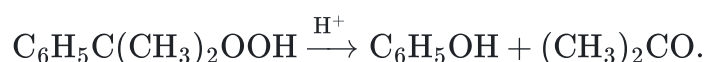
- Los cinco protones aromáticos identifican un grupo fenilo monosustituido.
- El singlete de 6H a $\delta = 1.56$ corresponde a dos grupos metilo equivalentes unidos a un carbono sin hidrógeno.
- El singlete intercambiable de 1H a $\delta = 7.78$ corresponde al protón del hidroperóxido.
- Cuatro entornos de carbono aromático, un carbono central y un entorno de metilo dan seis señales de ^{13}C .

Un hidroperóxido oxida el yoduro a yodo, produciendo la coloración azul oscura del complejo almidón-yodo. Una ecuación ajustada es



Aquí, el yoduro es $[\text{I}^-]$, el yodo es I_2 y el producto orgánico de reducción es **alcohol cumílico, 2-fenilpropan-2-ol**, CC(C)(O)c1ccccc1.

La transposición de Hock de **G**, catalizada por ácido, da **fenol**, Oc1ccccc1, y **acetona**, CC(=O)C:



5.5 — Bisfenol A

Dos moléculas de fenol se condensan con una molécula de acetona, eliminando una molécula de agua:



En **H**, cada grupo hidroxilo está en posición **para** respecto al grupo isopropilideno central.

Los espectros establecen la simetría y el patrón de sustitución:

Desplazamiento aproximado de ^1H	Integral	Asignación
9.1 ppm	2H	Dos grupos OH fenólicos equivalentes
7.0 ppm	4H	Un conjunto de protones aromáticos
6.65 ppm	4H	El otro conjunto de protones aromáticos
1.55 ppm	6H	Dos grupos metilo equivalentes

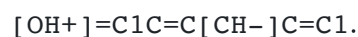
Los dos conjuntos aromáticos dan el patrón característico de anillos para-disustituidos equivalentes.

La adición de **óxido de deuterio**, $[2\text{H}]\text{O}[2\text{H}]$, elimina la señal de resonancia del OH mediante intercambio hidrógeno-deuterio.

Excluyendo los picos del disolvente marcados con asteriscos, el espectro de ^{13}C contiene seis señales: cuatro entornos aromáticos, el carbono cuaternario central y los carbonos metílicos equivalentes. Esto identifica al **bisfenol A**.

5.6 — Resonancia y regioselectividad

Utilice la forma resonante



Para dibujarla con precisión, numere como 1 el carbono del anillo que porta el grupo hidroxilo:

- Dibuje un doble enlace entre el carbono 1 y el oxígeno; el oxígeno conserva su hidrógeno y lleva una carga positiva.
- Dibuje dobles enlaces en el anillo entre los carbonos 2-3 y 5-6.

- Coloque una carga negativa en el carbono 4, en posición para respecto al oxígeno; ese carbono conserva su hidrógeno.

El flujo de electrones consiste en la donación de un par solitario del oxígeno al enlace oxígeno-carbono, acompañada del desplazamiento de los electrones π del anillo hacia el carbono para. Esta es una forma resonante del fenol, no un producto de reacción independiente.

Muestra una mayor densidad electrónica en la posición para. Otras formas resonantes relacionadas aumentan la densidad electrónica en las posiciones orto. Por tanto, el fenol orienta la sustitución electrófila hacia orto y para; las posiciones para, menos impedidas estéricamente, favorecen la formación de **H**.

5.7 — El isómero orto/para del bisfenol

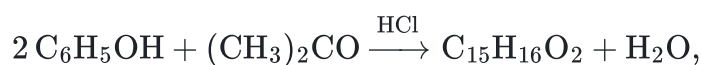
El compuesto **I** tiene dos grupos OH fenólicos no equivalentes: sus singletes separados de 1H desaparecen tras la adición de óxido de deuterio. Sus ocho protones aromáticos y sus seis protones metílicos equivalentes son compatibles con otro isómero del bisfenol A.

El número de señales de carbono distingue la estructura orto/para:

$$\underbrace{6}_{\text{anillo orto-disustituido}} + \underbrace{4}_{\text{anillo para-disustituido}} + \underbrace{1}_{\text{carbono central}} + \underbrace{1}_{\text{metilos equivalentes}} = 12.$$

Por tanto, dibuje un grupo hidroxilo en posición **orto** respecto al sustituyente del carbono central y el otro en posición **para** respecto a él.

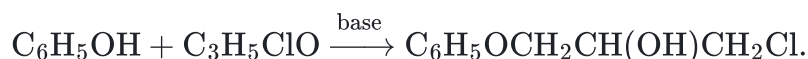
La condensación ajustada es



donde el producto $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ tiene la conectividad especificada para **I**.

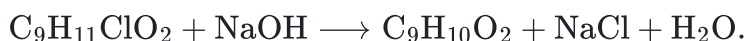
5.8 — Clorohidrina, éter glicidílico y diéter

La base produce el **ion fenóxido**, $[\text{O}^-]\text{c1ccccc1}$, que ataca al carbono menos sustituido del anillo de epóxido de **C**. La apertura del anillo y la transferencia de un protón dan **J**:

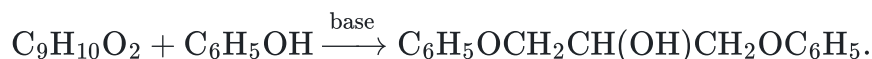


Este producto tiene la fórmula $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$, como se requiere.

A continuación, la base promueve el desplazamiento intramolecular de cloruro, formando el epóxido **K**:



Un nuevo ataque del fenóxido abre **K** en su carbono terminal del epóxido:



El **L** resultante tiene la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Sus dos extremos son idénticos, por lo que sus seis señales de carbono comprenden:

4 entornos de fenilo + 1 entorno de metilenos equivalentes + 1 entorno de hidroximetino central.

5.9 — El bisepóxido monomérico

Cada grupo fenólico de **H** experimenta la secuencia de formación de clorohidrina y cierre del anillo establecida en 5.8. Con un gran exceso de epiclorohidrina, ambos extremos se convierten en éteres glicidílicos, dando **M**.

Dibuje un esqueleto de bisfenol A que tenga, en cada posición para, un enlace $-\text{O}-\text{CH}_2^-$ a un anillo de oxirano. El oxígeno del oxirano forma un puente entre su carbono metínico adyacente y su carbono metilénico terminal.

La reacción global ajustada es



Los cuatro átomos de oxígeno de **M** son dos oxígenos de éter arílico y dos oxígenos de epóxido. No hay grupos OH ni átomos de cloro.

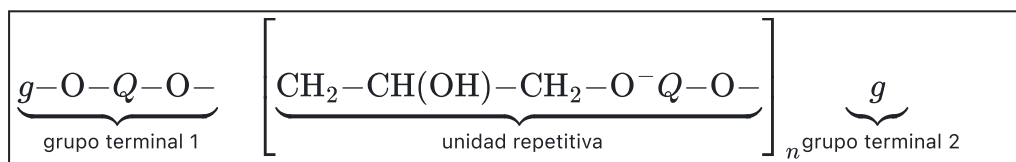
5.10 — El oligómero y sus grupos terminales

Con un exceso menor de epiclorohidrina, los grupos fenólicos también abren grupos epóxido glicídicos de otras moléculas. Cada etapa de este tipo de extensión de cadena crea el enlace



que contiene exactamente un grupo alcohol secundario.

La estructura requerida es

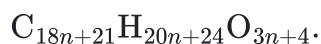


Los SMILES de los fragmentos, con puntos de unión, son:

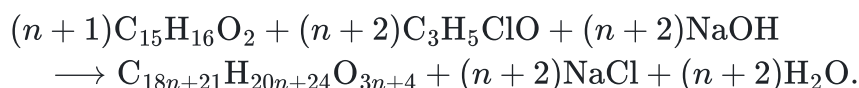
Fragmento	SMILES
Grupo terminal 1: extremo de éter de bisfenol A glicidilado	<chem>CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(O[*])cc1</chem>
Unidad repetitiva	<chem>[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1</chem>
Grupo terminal 2: grupo glicidilo	<chem>[*]CC1CO1</chem>

Una los átomos adyacentes a los puntos de unión correspondientes, eliminando los átomos ficticios. Ambos extremos son epóxidos. Cada unidad repetitiva aporta un grupo OH y no queda cloro. Al fijar $n = 0$ se recupera **M**, lo que comprueba la asignación de los grupos terminales.

La fórmula de la unidad repetitiva es $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, y la fórmula del oligómero completo es



Su preparación ajustada puede escribirse como



Para $n = 10-15$, la relación ideal de epiclorohidrina:bisfenol A incorporados es

$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063-1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

coherente con un pequeño exceso molar de epiclorohidrina.

5.11 — Apertura por aminas y reticulación

La **etano-1,2-diamina**, NCCN , ataca al carbono menos sustituido de cada epóxido. El oxígeno del epóxido se convierte en un grupo OH, mientras que el carbono terminal atacado forma un enlace carbono-nitrógeno. No se elimina ninguna molécula pequeña.

Se define el puente P de **M** con ambos anillos abiertos como



con el SMILES del fragmento

[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

Si cada nitrógeno amínico reacciona una vez, la unidad repetitiva de adición lineal es



El SMILES de su fragmento es

[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.

La composición correspondiente de la unidad repetitiva se obtiene por adición directa:



Cada nitrógeno conserva un enlace N–H. Estas aminas secundarias pueden abrir otros anillos de epóxido, produciendo enlaces de reticulación. En la resina completamente reaccionada, cada nitrógeno tiene tres enlaces con carbonos: uno con el puente etileno y dos con grupos metileno de epóxidos abiertos.

Para dibujar con precisión ese motivo de la red:

1. Dibuje dos átomos de nitrógeno unidos por $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$.
2. Añada a cada nitrógeno dos enlaces adicionales con brazos $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-$.
3. Prolongue cada brazo a través de Q , después a través de otro brazo $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2^-$, hasta un nitrógeno situado en otra parte de la resina.

Una celda estructural representativa con cuatro puntos de unión es

[*:1]N(CCN([*:2])CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*:3])cc2)cc1)CC(O)COc3ccc(C(C)(C)c4ccc(OCC(O)C[*:4])cc4)cc3.

Los puntos de unión 1 y 2 terminan en nitrógenos; los puntos de unión 3 y 4 terminan en carbonos metilénicos. Conecte los extremos de nitrógeno con extremos de metileno de otras celdas. Esto especifica la conectividad covalente local; la disposición de los enlaces de reticulación a largo alcance no tiene por qué ser periódica.

Una celda completamente reaccionada contiene dos moléculas de **M** por diamina, porque una diamina aporta cuatro enlaces N–H reactivos:

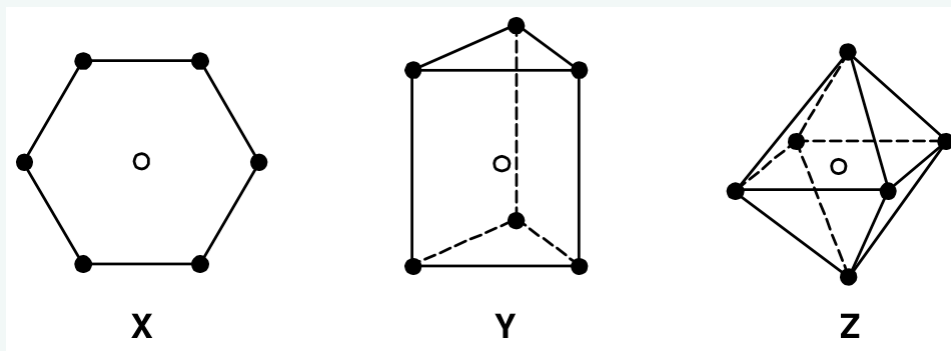


Contiene cuatro grupos OH recién formados y ningún enlace N–H residual.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 6: Complejos de metales de transición

Alfred Werner utilizó la técnica del «recuento de isómeros» para deducir la estructura de los complejos metálicos con número de coordinación seis. A continuación se muestran tres de las geometrías que consideró.



En cada estructura, el círculo vacío indica la posición del átomo metálico central y los círculos rellenos indican las posiciones de los ligandos. La estructura **X** es hexagonal plana, la estructura **Y** es prismática trigonal y la estructura **Z** es octaédrica.

Para cada una de las tres geometrías, existe una sola estructura cuando todos los ligandos son iguales, es decir, cuando el complejo tiene la fórmula general MA_6 , donde A es el ligando. Sin embargo, cuando los ligandos aquirales A se sustituyen por uno o más ligandos aquirales, puede que cada estructura forme isómeros geométricos. También puede que uno o más de los isómeros geométricos sean ópticamente activos y existan como pares de enantiómeros.

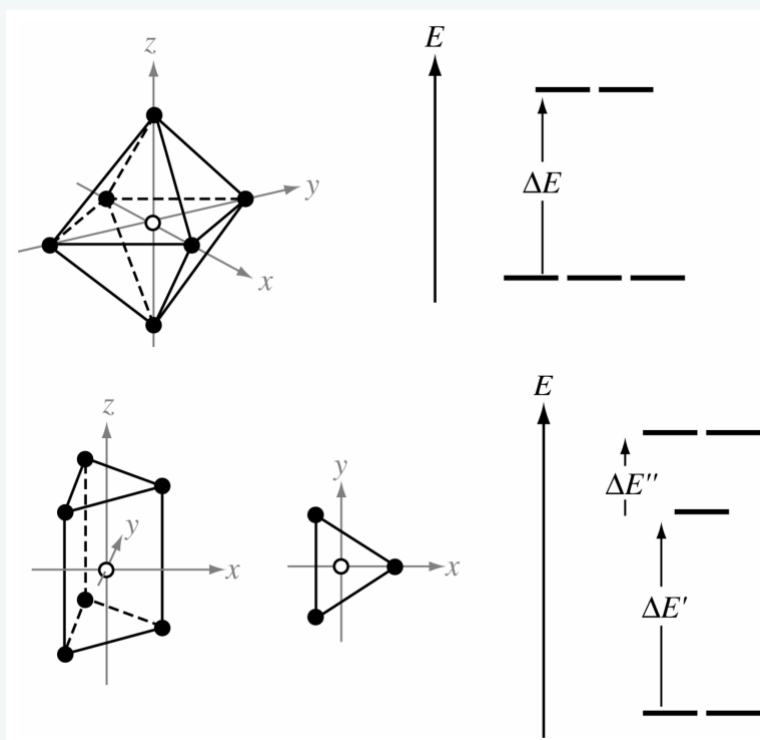
6.1 Complete la tabla siguiente para indicar cuántos isómeros geométricos pueden formarse para cada estructura **X**, **Y** y **Z** cuando los ligandos monodentados A se sustituyen por ligandos monodentados B o por ligandos bidentados simétricos, designados C–C. El ligando bidentado C–C solo puede unir dos átomos situados en posiciones adyacentes, es decir, aquellas posiciones conectadas por una línea en las estructuras **X**, **Y** y **Z**.

En cada caso, escriba el número de isómeros geométricos en el espacio correspondiente. Si uno de los isómeros existe como un par de enantiómeros, incluya un asterisco, *, en la casilla. Si dos existen como dos pares de enantiómeros, incluya dos asteriscos, y así sucesivamente. Por ejemplo, si cree que hay cinco isómeros geométricos de una estructura determinada, tres de los cuales existen como pares de enantiómeros, escriba 5 ***

Número de isómeros geométricos previstos

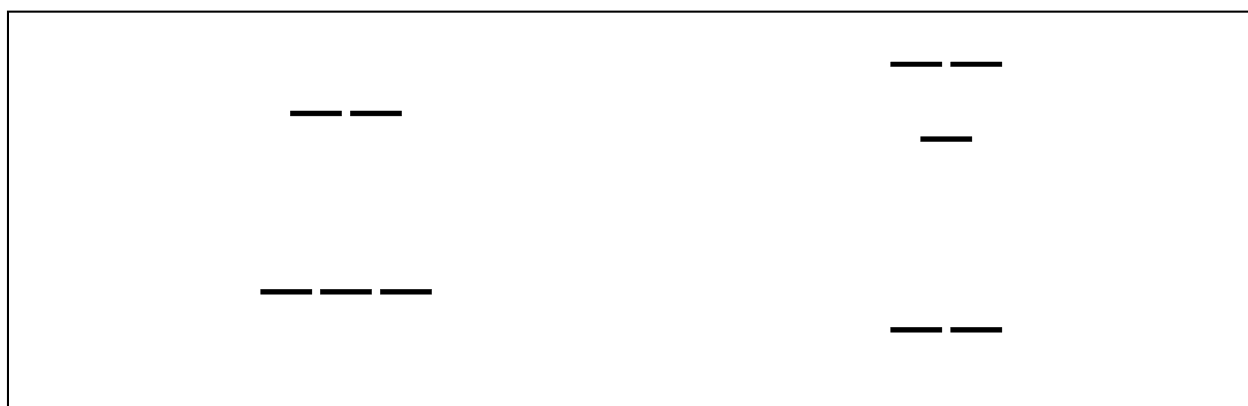
	Hexagonal plana X	Prismática trigonal Y	Octaédrica Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

No se conocen complejos que adopten la geometría hexagonal plana **X**, pero sí se conocen estructuras tanto con la geometría prismática trigonal **Y** como con la geometría octaédrica **Z**. En estos complejos, los orbitales derivados de los orbitales d del metal tienen energías diferentes según la geometría del complejo. A continuación se muestran los esquemas de desdoblamiento para las geometrías prismática trigonal y octaédrica.



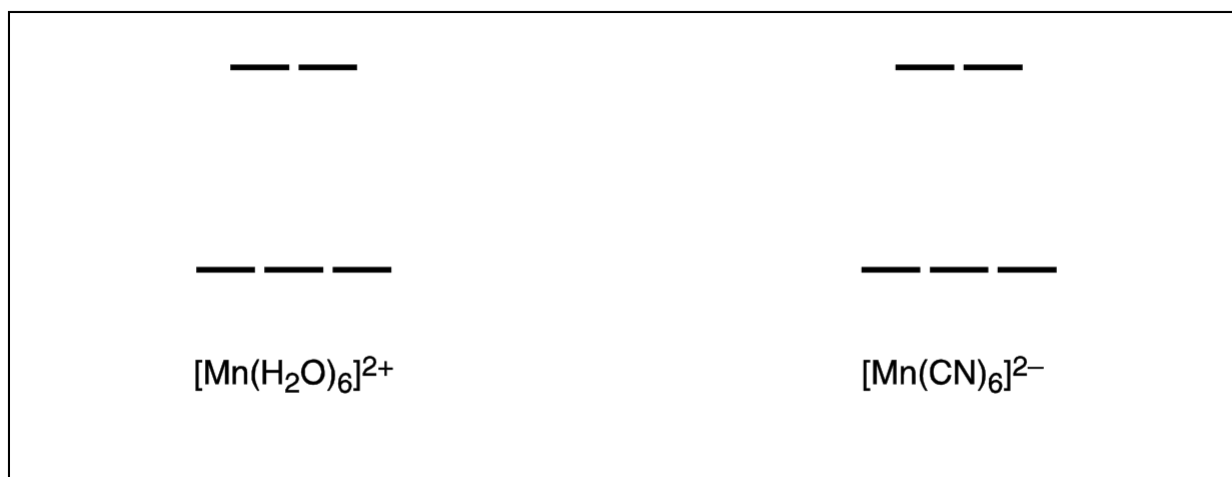
Las separaciones energéticas, ΔE , $\Delta E'$ y $\Delta E''$, dependen del complejo concreto.

6.2 Identifique los orbitales d en cada uno de los esquemas de desdoblamiento que se muestran a continuación.

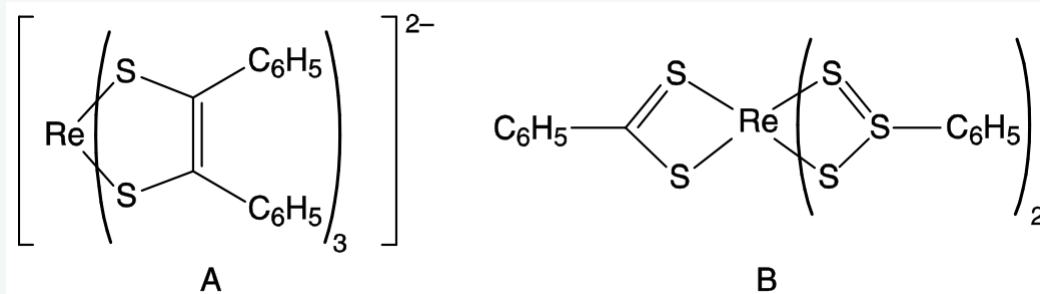


Los dos complejos $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ son octaédricos. Uno tiene un momento magnético de 5.9 BM y el otro tiene un momento magnético de 3.8 BM, pero debe decidir cuál corresponde a cada uno.

6.3 Dibuje las distribuciones electrónicas de cada complejo en el diagrama siguiente.



Se han medido los momentos magnéticos de los complejos **A** y **B** que se muestran a continuación y se han obtenido los valores 1.9 y 2.7 BM, pero debe decidir cuál corresponde a cada uno.



6.4 Dibuje los diagramas de desdoblamiento de orbitales de los dos complejos, incluyendo las distribuciones de los electrones.

Los complejos octaédricos son mucho más comunes que los prismáticos trigonales. Werner aisló cinco compuestos **C – G** que contenían únicamente Co(III), Cl y NH_3 , cada uno de los cuales contenía un complejo octaédrico. (En realidad existe un sexto compuesto, pero Werner no pudo aislarlo.) Los cinco compuestos de Werner tenían las conductividades molares que se muestran a continuación. Las conductividades están extrapoladas a dilución infinita y se expresan en unidades arbitrarias. El compuesto **G** no reacciona con AgNO_3 acuoso; los compuestos **C**, **D** y **E** reaccionan con AgNO_3 acuoso en distintas proporciones estequiométricas; **E** y **F** reaccionan con AgNO_3 acuoso en la misma proporción estequiométrica.

	C	D	E	F	G
conductividad molar	510	372	249	249	~ 0

6.5 En la medida de lo posible, proponga una estructura para cada uno de los compuestos **C – G**.

Werner también fue la primera persona en separar los enantiómeros de un compuesto octaédrico, **H**, que no contenía átomos de carbono. El compuesto **H** está formado únicamente por cobalto, amoníaco, cloruro y una especie de oxígeno que podría ser H_2O , HO^- o O^{2-} . El compuesto contiene iones de cobalto con coordinación octaédrica. Todo el cloruro se elimina fácilmente del compuesto mediante valoración con nitrato de plata acuoso. Una muestra de 0.2872 g de **H** (sin agua de cristalización) requirió 22.8 cm^3 de una disolución de nitrato de plata ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) para intercambiar todo el cloruro.

6.6 Calcule el porcentaje en masa de cloruro en **H**.

H es estable frente a los ácidos, pero se hidroliza en medio alcalino. Se calentó una muestra de 0.7934 g de **H** (sin agua de cristalización) con un exceso de hidróxido de sodio acuoso. Se formó óxido de cobalto(III) y se desprendió amoníaco gaseoso. El amoníaco producido se separó por destilación y se absorbió en 50.0 cm³ de HCl acuoso ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$). El HCl residual requirió 24.8 cm³ de disolución acuosa de KOH ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) para su neutralización.

Se dejó enfriar la suspensión restante de óxido de cobalto(III), se añadió aproximadamente 1 g de yoduro de potasio y, a continuación, se acidificó la mezcla con HCl acuoso. Después se valoró el yodo liberado con una disolución acuosa de tiosulfato de sodio ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$) y se necesitaron 21.0 cm³ para que la reacción fuera completa.

6.7 Calcule el porcentaje en masa de amoníaco en **H**.

6.8 Escriba la ecuación de la reacción del óxido de cobalto(III) con yoduro de potasio en medio acuoso ácido.

6.9 Calcule el porcentaje en masa de cobalto en **H**.

6.10 Determine mediante cálculos la identidad de la especie de oxígeno contenida en **H**. Muestre sus cálculos.

6.11 Escriba la fórmula empírica de **H**.

6.12 Proponga una estructura para el compuesto quiral **H**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres moleculares y los SMILES de coordinación se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución.

- **6.1.** Cada asterisco indica un isómero geométrico que existe como un par de enantiómeros.

Fórmula	Hexagonal plana X	Prismática trigonal Y	Octaédrica Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B	1	1	1
MA ₄ B ₂	3	3*	2
MA ₃ B ₃	3	3*	2
MA ₄ (C–C)	1	2	1
MA ₂ (C–C) ₂	2	4*	2*
M(C–C) ₃	1	2	1*

- **6.2.** De menor a mayor energía:
 - Octaédrica: $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
 - Prismática trigonal, para el esquema proporcionado: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})$.

- **6.3.**
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: d^5 de espín alto, $t_{2g}^3 e_g^2$, cinco electrones desapareados, **5.9 BM**.
- $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$: d^3 , t_{2g}^3 , tres electrones desapareados, **3.8 BM**.
- **6.4.**
- **A:** Re(IV) , d^3 , prismático trigonal; tres electrones en el doblete de menor energía, uno desapareado; **1.9 BM**.
- **B:** Re(III) , d^4 , octaédrico de espín bajo en el tratamiento de campo fuerte previsto; t_{2g}^4 , dos desapareados; **2.7 BM**.
- **6.5.**
- **C:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
- **D:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
- **E, F:** cis- y trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, en un orden indeterminado.
- **G:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, ya sea fac o mer; los datos no permiten distinguirlos.
- **6.6.** Cloruro: **28.1% en masa**.
- **6.7.** Amoníaco: **27.0% en masa**.
- **6.8.** $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **6.9.** Cobalto: **31.2% en masa**.
- **6.10.** La especie de oxígeno es el hidróxido, OH^- , SMILES $[\text{OH-}]$.
- **6.11.** Fórmula empírica: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3$, equivalentemente $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$.
- **6.12.** Una estructura adecuada es el **cloruro de hexol**, $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$: un ion de cobalto octaédrico central unido mediante tres pares de puentes hidróxido a tres centros periféricos de tetraamminocobalto. Su disposición central tris-quelato da lugar a los enantiómeros Δ y Λ .

Solución

Los SMILES de coordinación siguientes utilizan enlaces dativos, $\rightarrow$, y estereodescriptores octaédricos, @OH, cuando corresponde. Un descriptor @OH puede especificar la configuración geométrica incluso cuando el complejo es aquiral. La geometría prismática trigonal se describe con palabras porque estos descriptores octaédricos no la codifican.

6.1 — Isómeros geométricos y ópticos

Un par de enantiómeros cuenta como **un isómero geométrico**, con un asterisco. Los ligandos A, B y C–C son designaciones genéricas sin especificar, por lo que no tienen nombres moleculares ni SMILES moleculares únicos.

Para **X**, numere consecutivamente las seis posiciones alrededor del hexágono.

- Con un ligando B, todas las posiciones son equivalentes.
- Con dos ligandos B, su separación puede ser de una, dos o tres aristas: tres isómeros.
- Con tres ligandos B, unos conjuntos representativos de posiciones ocupadas son 123, 124 y 135: tres isómeros.
- Un quelato puede ocupar cualquier arista: un isómero.

- Dos quelatos tienen como representantes (12)(34) y (12)(45): dos isómeros.
- Tres quelatos tienen una única disposición (12)(34)(56), salvo equivalencia por simetría.

Todos son aquirales en el modelo plano idealizado de posiciones y enlaces del problema: la reflexión en el plano molecular deja cada disposición inalterada.

Para **Y**, etiquete el triángulo superior como u_1, u_2, u_3 y el inferior como l_1, l_2, l_3 , con aristas verticales $u_i l_i$. Los siguientes representantes abarcan todas las posibilidades:

Sustitución	Representantes	Quiralidad
Un B	u_1	Aquiral
Dos B	$u_1 u_2, u_1 l_1, u_1 l_2$	Solo $u_1 l_2$ es quiral
Tres B	$u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 l_3$	Solo $u_1 u_2 l_1$ es quiral
Un quelato	$(u_1 u_2), (u_1 l_1)$	Ambos aquirales
Dos quelatos	$(u_1 l_1)(u_2 l_2); (u_1 u_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2); (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	Solo el último es quiral
Tres quelatos	$(u_1 l_1)(u_2 l_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2)(u_3 l_3)$	Ambos aquirales

Por ejemplo, los dos ligandos B en $u_1 l_2$ ocupan extremos opuestos de una diagonal de una cara rectangular. Su imagen especular no puede superponerse mediante una rotación propia. La misma prueba da las otras dos disposiciones prismáticas marcadas con asterisco.

Para **Z**:

- MA_5B tiene una disposición.
- MA_4B_2 tiene disposiciones cis y trans.
- MA_3B_3 tiene disposiciones fac y mer.
- Un quelato puede ocupar cualquier arista octaédrica: una disposición.
- Dos quelatos dejan los dos ligandos A en posición cis o trans. La disposición cis tiene enantiómeros Δ/Λ ; la disposición trans es aquiral.
- Tres quelatos dan una disposición geométrica con enantiómeros Δ/Λ .

Estos resultados dan la tabla completa de **Respuestas**.

6.2 — Identificación de los orbitales d

En un complejo octaédrico, los ligandos se encuentran a lo largo de los ejes de coordenadas. Los orbitales dirigidos a lo largo de estos ejes experimentan una mayor repulsión por parte de los ligandos:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\text{inferior } t_{2g}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\text{superior } e_g}.$$

Por tanto, escriba d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} en las tres líneas inferiores y $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ en las dos líneas superiores, en cualquier orden dentro de cada conjunto degenerado.

Para el esquema prismático trigonal proporcionado, con z a lo largo del eje del prisma:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{doblete de menor energía}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{singlete intermedio}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{doblete de mayor energía}}.$$

El único singlete es d_{z^2} . Los otros cuatro orbitales forman los dos pares indicados, relacionados por simetría.

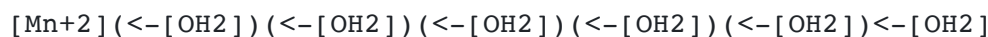
6.3 — Distribuciones electrónicas del manganeso

El momento magnético debido únicamente al espín es aproximadamente

$$\mu_{so} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM},$$

donde n es el número de electrones desapareados.

El **ion hexaaquamanganeso(II)**, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tiene el SMILES de coordinación:



El agua es neutra, por lo que el manganeso tiene estado de oxidación +2. El manganeso es un elemento del grupo 7; por tanto, Mn(II) es d^5 . Con ligandos de agua de campo débil, es de espín alto:

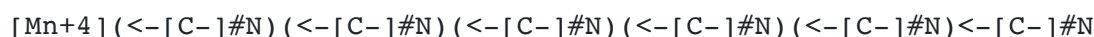


Hay cinco electrones desapareados:

$$\mu_{so} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}.$$

Por tanto, le corresponde el momento medido de **5.9 BM**.

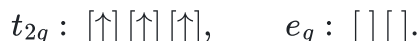
El **ion hexacianidomanganato(IV)**, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, tiene el SMILES de coordinación:



Cada ligando cianido tiene carga -1 , por lo que

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

Mn(IV) es d^3 , lo que da



Así,

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM},$$

que corresponde al valor medido de **3.8 BM**. Ambos complejos son octaédricos; la diferencia en el número de electrones es esencial.

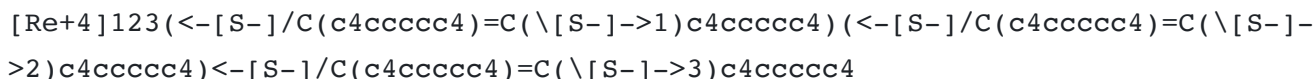
6.4 — Distribuciones electrónicas del renio

En **A**, cada ligando eno-ditiolato es dianiónico. En consecuencia,

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

El renio es un elemento del grupo 7, por lo que Re(IV) es d^3 .

A es el **ion tris[(Z)-1,2-difeniletano-1,2-ditiolato]renato(IV)**, representado por el SMILES de conectividad:



Un ion d^3 octaédrico tendría tres electrones desapareados. En cambio, el menor momento magnético corresponde a un electrón desapareado, obtenido en el desdoblamiento prismático trigonal proporcionado:

Nivel en A, de mayor a menor energía	Ocupación
d_{xz}, d_{yz}	$[\uparrow][\uparrow]$
d_{z^2}	$[\uparrow]$
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow\downarrow][\uparrow]$

La elección de qué miembro del doblete de menor energía contiene el par es arbitraria. Con un electrón desapareado,

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM},$$

lo que concuerda con asignar a A el valor observado de **1.9 BM**. Su geometría de coordinación es **prismática trigonal**, algo que el SMILES de conectividad no especifica por sí mismo.

En **B**, cada quelato de azufre es monoaniónico. Como el complejo es neutro,

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

por lo que Re(III) es d^4 .

Interpretando literalmente la **S** central del ligando repetido de la derecha, B es

bis(bencenoditiosulfonato)(ditiobenzoato)renio(III), con el SMILES de conectividad:

[Re+3]123(<-S=C(c4ccccc4)[S-]->1)(<-S=S(c4ccccc4)[S-]->2)<-S=S(c4ccccc4)[S-]->3

Según el tratamiento de campo fuerte previsto para estos complejos 5d, B tiene la distribución octaédrica de espín bajo:

Nivel en B, de mayor a menor energía	Ocupación
$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow][\uparrow]$
$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$[\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow]$

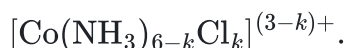
Hay dos electrones desapareados:

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

que corresponde a **2.7 BM**. La conectividad mostrada deja sin especificar su configuración enantiomérica, al igual que el dibujo del problema.

6.5 — Compuestos de cobalto de Werner

Co(III) tiene número de coordinación seis. El amoníaco es neutro, mientras que cada ligando clorido coordinado reduce en una unidad la carga del complejo:



Los iones cloruro restantes son contraiones. Estos precipitan con los iones de plata, mientras que el cloruro coordinado no se elimina inmediatamente en el ensayo indicado.

La secuencia de conductividades es compatible con cuatro, tres, dos, dos y cero iones por unidad fórmula:

Compuesto	Estructura	Cloruros como contraiones	Iones disueltos por unidad fórmula
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3

Compuesto	Estructura	Cloruros como contraiones	Iones disueltos por unidad fórmula
E	Un isómero de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
F	El otro isómero de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

Las estructuras, los nombres y los SMILES son:

- **C: cloruro de hexaamminocobalto(III)**

$[\text{Co}+3](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{Cl}-] . [\text{Cl}-] . [\text{Cl}-]$

- **D: cloruro de pentaamminocloridocobalto(III)**

$[\text{Co}+3](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{Cl}-] . [\text{Cl}-]$

- **Uno de E/F: cloruro de cis-tetraamminodicloridocobalto(III)**, con ligandos clorido adyacentes, a 90° :

$[\text{Co@OH21+3}](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{Cl}-]$

- **El otro de E/F: cloruro de trans-tetraamminodicloridocobalto(III)**, con ligandos clorido opuestos, a 180° :

$[\text{Co@OH27+3}](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3] . [\text{Cl}-]$

- **G puede ser fac-triamminotricloridocobalto(III)**, con los tres ligandos clorido mutuamente cis en una cara triangular:

$[\text{Co@OH6+3}](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3]$

- **Alternativamente, G puede ser mer-triamminotricloridocobalto(III)**, con dos ligandos clorido trans y el tercero cis respecto a ambos:

$[\text{Co@OH27+3}](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3]$

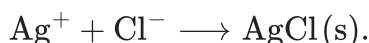
Ni la conductividad ni el resultado de la precipitación del cloruro permiten distinguir E de F, ni fac-G de mer-G. El otro isómero geométrico de G es el sexto compuesto mencionado en la pregunta.

6.6 — Porcentaje en masa de cloruro

Para los cálculos numéricos, utilice las masas molares estándar

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

El ion cloruro, $[\text{Cl}-]$, precipita con el ion plata(I), $[\text{Ag}+]$, en una proporción 1:1:



El cloruro de plata tiene el SMILES iónico estequiométrico $[\text{Ag}+] . [\text{Cl}-]$; este no describe su red cristalina.

$$n(\text{Cl}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Por tanto,

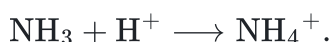
$$m(\text{Cl}^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g,}$$

y

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 — Porcentaje en masa de amoníaco

El amoníaco, N, consume un equivalente de ácido para formar el ion amonio, $[\text{NH}_4^+]$:



El ácido restante se determina mediante



Aquí, el hidrón, el ion hidróxido y el agua tienen los SMILES $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ y O, respectivamente.

Inicialmente,

$$n_0(\text{H}^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol.}$$

El ácido residual es

$$n_{\text{res}}(\text{H}^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol.}$$

Por consiguiente,

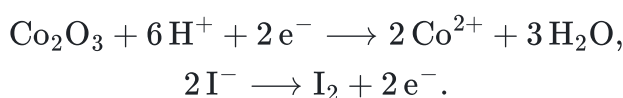
$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol,} \\ m(\text{NH}_3) &= (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g,} \end{aligned}$$

y

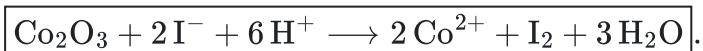
$$w(\text{NH}_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 — Reacción del óxido de cobalto(III) con yoduro

El cobalto(III) se reduce a cobalto(II), mientras que el yoduro se oxida a yodo:



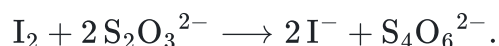
Al sumar se obtiene



Las especies pertinentes son el óxido de cobalto(III), con SMILES iónico estequiométrico $[\text{Co}+3] \cdot [\text{Co}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$; el ion yoduro, $[\text{I}-]$; el ion cobalto(II), $[\text{Co}+2]$; y el yodo, I_2 . El óxido de cobalto(III) es un sólido de estructura extendida, por lo que su SMILES iónico especifica la composición y no la estructura de la red.

6.9 — Porcentaje en masa de cobalto

El yodo reacciona con el tiosulfato según



Los iones son **tiosulfato**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$, y **tetratiónato**, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

Así,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Según la ecuación de 6.8, dos átomos de cobalto corresponden a una molécula de yodo:

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g},$$

$$w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%.$$

6.10 — Identificación de la especie de oxígeno

El porcentaje en masa sin asignar es aproximadamente

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

Este incluye tanto el oxígeno como cualquier hidrógeno perteneciente a su especie.

Para la muestra de 0.7934 g, el contenido de cloruro deducido de 6.6 es

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Las cantidades de cobalto y amoníaco dan, por tanto,

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

Con el cobalto en estado de oxidación +3 y el amoníaco neutro, la especie de oxígeno debe aportar

$$3 - 1.5 = 1.5$$

unidades de carga negativa por átomo de cobalto.

La masa restante por mol de cobalto es aproximadamente

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

por mol de cobalto. Compare las especies candidatas:

Especie candidata	Cantidad necesaria por cobalto según el balance de carga	Masa restante prevista por mol de cobalto
Agua, H_2O , o	No puede aportar carga negativa	Incompatible
Hidróxido, OH^- , [OH-]	1.5 mol	$1.5(17.01) = 25.5 \text{ g}$
Óxido, O^{2-} , [O-2]	0.75 mol	$0.75(16.00) = 12.0 \text{ g}$

La masa residual medida concuerda con el hidróxido:

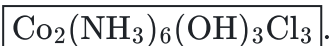
La especie de oxígeno es OH^- .

6.11 — Fórmula empírica

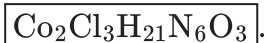
La proporción entre los componentes es

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

Al multiplicar por dos se obtiene la proporción entera mínima:



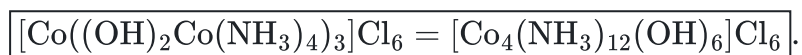
Expresada en términos de los elementos, es



Una fórmula empírica especifica una proporción, no un grafo molecular único. La estructura molecular y el SMILES propuestos para H se presentan a continuación, en 6.12.

6.12 — Estructura y quiralidad de H

Una estructura adecuada es el **cloruro de hexol**, también descrito como **cloruro de dodecaamminohexa-μ-hidroxidotetracobalto(III)**:



Describa el dibujo de la siguiente manera:

1. Coloque un ion cobalto(III) en el centro de un octaedro.
2. Sitúe seis átomos donadores de oxígeno de los hidróxidos en sus seis vértices.
3. Divida esos donadores en tres pares adyacentes.
4. Conecte cada par a un ion cobalto(III) periférico, de modo que cada hidróxido forme un puente entre el cobalto central y uno periférico.
5. Complete el octaedro de cada cobalto periférico con cuatro ligandos de amoníaco. Sus dos donadores de oxígeno puente están en posición cis.
6. Coloque seis contraiones cloruro fuera de la esfera de coordinación.

Cada cobalto tiene número de coordinación seis:

- El cobalto central se une a seis donadores hidróxido.
- Cada cobalto periférico se une a dos donadores hidróxido y cuatro ligandos de amoníaco.

La carga del ion complejo es

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

lo que requiere seis contraiones cloruro. Su composición es el doble de la fórmula empírica obtenida en 6.11.

Para realizar un esquema estereoquímico preciso, coloque los donadores centrales sobre los ejes $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ y agrúpelos en pares como

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

Cada par se conecta a un cobalto periférico distinto. La reflexión de esta disposición da la configuración enantiomérica opuesta. Los tres pares de puentes actúan como tres ligandos bidentados alrededor del cobalto central, produciendo los conocidos **enantiómeros tris-quelato** Δ/Λ .

Los dos enantiómeros del cloruro de hexol pueden representarse mediante los siguientes SMILES de coordinación:

```
[Co@OH8+3]123(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->1)(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->2)<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->3).[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
```

```
[Co@OH10+3]123(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->1)
(<-[OH-]->[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->2)<-[OH-]->[Co+3]
(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]->3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
```

Los índices @OH8 y @OH10 especifican configuraciones opuestas para este orden concreto de átomos en SMILES; no son signos de rotación óptica. La coordinación cis periférica y las geometrías octaédricas son las descritas anteriormente.

La solución se comprobó con la solución oficial.