

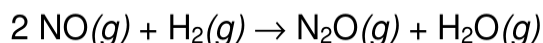
IChO 2011

Problemas teóricos y soluciones · Ankara, Turquía · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2011/

Problema 1: Cinética de la reacción del óxido nítrico con hidrógeno

Los óxidos de nitrógeno, contaminantes habituales del aire ambiente, son principalmente el óxido nítrico, NO, y el dióxido de nitrógeno, NO₂. El óxido nítrico atmosférico se produce principalmente durante las tormentas eléctricas y en los motores de combustión interna. A altas temperaturas, el NO reacciona con el H₂ para producir óxido nitroso, N₂O, un gas de efecto invernadero.



Para estudiar la cinética de esta reacción a 820 °C, se midieron las velocidades iniciales de formación de N₂O utilizando diversas presiones parciales iniciales de NO y H₂.

Exp.	Presión inicial, torr: p_{NO}	Presión inicial, torr: p_{H_2}	Velocidad inicial de producción de N ₂ O, torr s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

No utilice concentraciones en ningún apartado de este problema. Utilice unidades de presión (torr) y el tiempo en segundos.

1.1 Determine la ley de velocidad experimental y calcule la constante de velocidad.

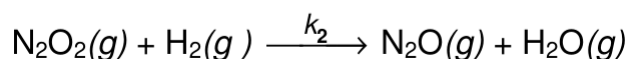
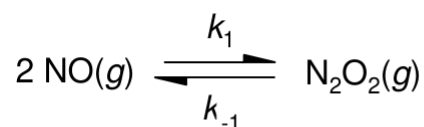
1.2 Calcule la velocidad inicial de desaparición del NO, si se mezclan NO a una presión de $2.00 \cdot 10^2$ torr y H₂ a $1.00 \cdot 10^2$ torr a 820 °C.

(Si no ha podido calcular el valor de la constante de velocidad, puede utilizar el valor de $2 \cdot 10^{-7}$ en las unidades apropiadas.)

1.3 Calcule el tiempo transcurrido hasta que la presión parcial del H₂ se reduzca a la mitad de su valor inicial, si se mezclan NO a una presión de $8.00 \cdot 10^2$ torr y H₂ a 1.0 torr a 820 °C.

(Si no ha podido calcular el valor de la constante de velocidad, puede utilizar el valor de $2 \cdot 10^{-7}$ en las unidades apropiadas.)

A continuación se presenta un mecanismo propuesto para la reacción entre el NO y el H₂:



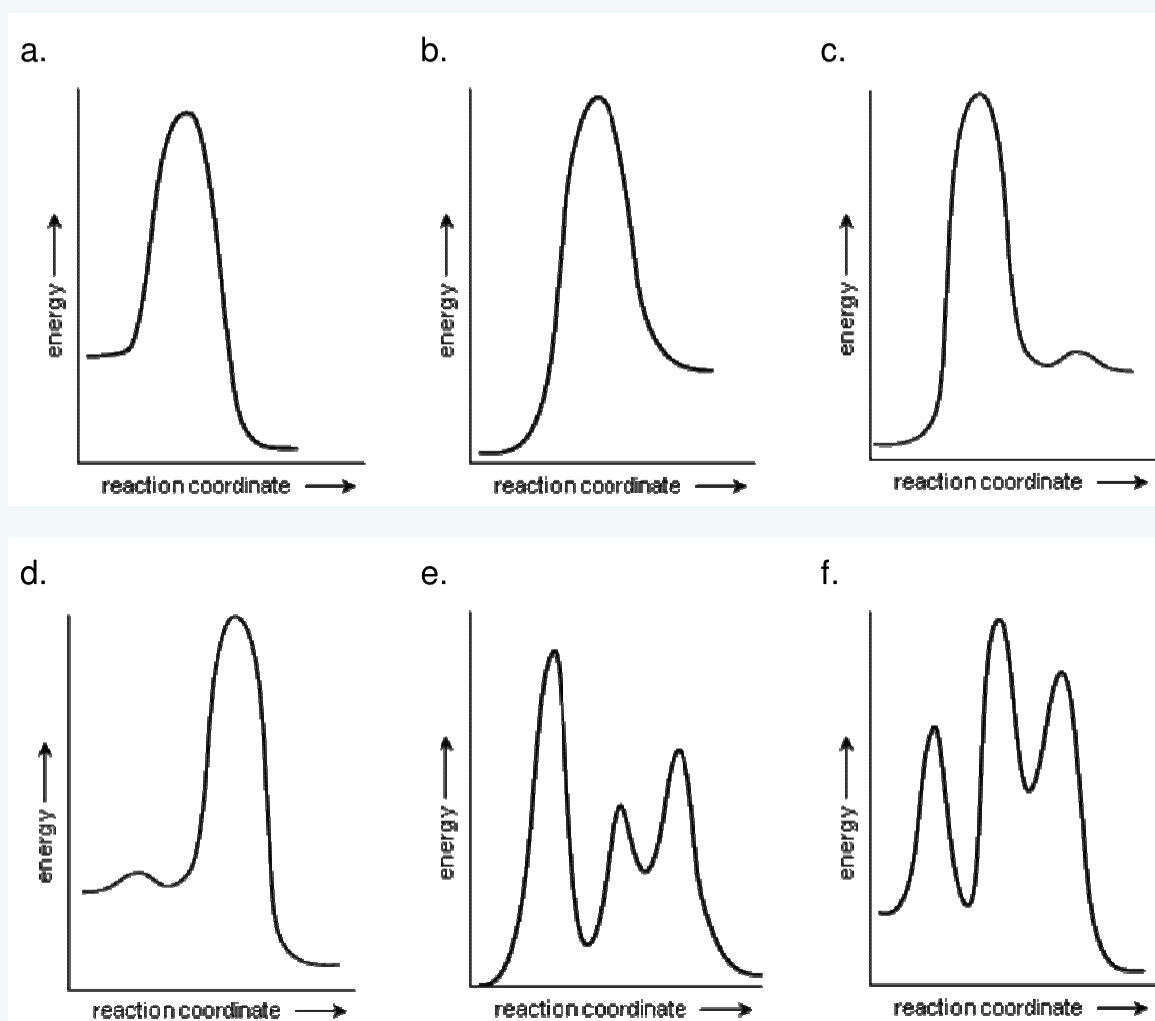
1.4 Deduzca la ley de velocidad de formación del N_2O a partir del mecanismo propuesto, utilizando la aproximación del estado estacionario para el intermedio.

1.5 ¿En qué condición se reduce esta ley de velocidad a la ley de velocidad determinada experimentalmente en la Parte 1.1? Marque la respuesta correspondiente.

- ☐ Si $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Si $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Si $k_{-1} > k_2$
- ☐ Si $k_1 > k_{-1}$

1.6 Expresé la constante de velocidad determinada experimentalmente, k , en función de k_1 , k_{-1} y k_2 .

1.7 Seleccione el diagrama esquemático de energía que sea compatible con el mecanismo de reacción propuesto y la ley de velocidad experimental.



Respuestas

- 1.1

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Segundo orden respecto al NO, primer orden respecto al H₂, tercer orden global.

- 1.2

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

- 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(10.8 s utilizando la aproximación de gran exceso).

- 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

- 1.5 Marque la **segunda opción**:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

- 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

- 1.7 Diagrama d.

Solución

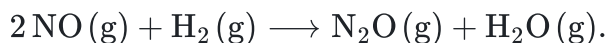
Los nombres de las moléculas y los SMILES utilizados aquí son:

Fórmula	Nombre	SMILES
NO	Óxido nítrico	[N]=O
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	O=[N+][O-]
H ₂	Hidrógeno	[H][H]
N ₂ O	Óxido nitroso	N#[N+][O-]
H ₂ O	Agua	O
N ₂ O ₂	Dióxido de dinitrógeno, el dímero del óxido nítrico	O=NN=O

El SMILES del dímero representa su conectividad; el problema no especifica su conformación.

1.1

La reacción global ajustada es



Utilizando presiones parciales a temperatura y volumen constantes, se define

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

Se supone una ley de velocidad experimental

$$r = kp_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

Los experimentos 1 y 2 tienen la misma presión de hidrógeno. Por lo tanto,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

Así pues, $m \approx 2$.

Los experimentos 2 y 3 tienen la misma presión de óxido nítrico:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

Así pues, $n \approx 1$. Por consiguiente, la ley con órdenes enteros respaldada por los datos es

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

Utilizando el experimento 1,

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Los experimentos 2 y 3 dan 1.0046×10^{-7} y $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Teniendo en cuenta la pequeña dispersión,

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

En los cálculos numéricos siguientes se utiliza $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

1.2

Por cada molécula de óxido nitroso producida desaparecen dos moléculas de óxido nítrico. Por tanto,

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \Big|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

Sustituyendo se obtiene

$$\begin{aligned} -\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \Big|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2 (1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

El hidrógeno tiene inicialmente una presión de 1.0 torr, mientras que el óxido nítrico tiene una presión de 800 torr. Cuando la presión del hidrógeno desciende a 0.50 torr, la presión del óxido nítrico disminuye tan solo en

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr.}$$

Así, p_{NO} pasa de 800 a 799 torr, por lo que considerarla constante es una excelente aproximación.

La ley de desaparición del hidrógeno se convierte en

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

donde

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

La integración da

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

Cuando la presión del hidrógeno es la mitad de su valor inicial,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

Como comprobación, si se tiene en cuenta la pequeña disminución del óxido nítrico, se obtiene

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

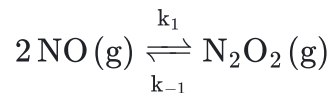
y, por lo tanto,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s}.$$

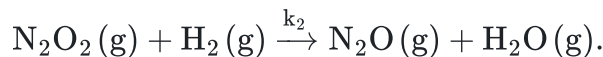
Este resultado difiere del obtenido con la aproximación de gran exceso en tan solo un 0.14%.

1.4

Las dos etapas elementales son



y



El intermedio es el dióxido de dinitrógeno. Su presión varía según

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

En la aproximación del estado estacionario, sus velocidades de formación y consumo se compensan aproximadamente:

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

Por consiguiente,

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

El óxido nitroso se forma en la segunda etapa, lo que da

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

Para recuperar una dependencia de primer orden respecto al hidrógeno, el denominador debe ser aproximadamente independiente de su presión. Esto requiere

$$\boxed{k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Entonces

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

lo que coincide con la ley experimental. Por tanto, debe marcarse la **segunda casilla**.

Físicamente, el intermedio se disocia para volver a formar óxido nítrico mucho más rápidamente de lo que reacciona con el hidrógeno. En la condición límite opuesta, la presión del hidrógeno se cancelaría en la ley de velocidad, dando $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$, en contradicción con los resultados experimentales.

1.6

Al comparar

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

con la expresión experimental se obtiene

$$\boxed{k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}.$$

Aquí, k_1 y k_2 tienen unidades de $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$, mientras que k_{-1} tiene unidades de s^{-1} . Por lo tanto, su combinación tiene las unidades requeridas, $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$.

1.7

La opción correcta es el **diagrama d**.

Dos etapas elementales requieren dos máximos correspondientes a estados de transición, separados por un mínimo correspondiente al intermedio. Entre los diagramas propuestos, c y d tienen esta forma.

En el diagrama d, la barrera desde el intermedio de vuelta a los reactivos es pequeña, mientras que la barrera desde el intermedio hacia los productos es mucho mayor. Esto es compatible con

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

y, por tanto, con la ley de velocidad observada.

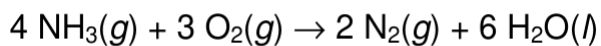
Concretamente, el diagrama d parte de la energía de los reactivos, asciende hasta superar un primer máximo pequeño, desciende hasta un mínimo poco profundo correspondiente al intermedio, asciende hasta un segundo máximo mucho más alto y, finalmente, desciende hasta los productos, situados por debajo de los reactivos.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Combustión del amoníaco

El amoníaco anhidro es un combustible líquido alternativo ultralimpio y de alta densidad energética. No produce gases de efecto invernadero al quemarse.

En un experimento, se quema NH_3 gaseoso con O_2 en un recipiente de volumen fijo según la ecuación que se muestra a continuación.



Los estados inicial y final se encuentran a 298 K. Tras la combustión con 14.40 g de O_2 , parte del NH_3 queda sin reaccionar.

2.1 Calcule el calor liberado durante el proceso.

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{y} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para determinar la cantidad de gas NH_3 disuelto en el agua producida durante el proceso de combustión, se extrajo del recipiente de reacción una muestra de 10.00 cm^3 de la disolución acuosa y se añadió a 15.0 cm^3 de una disolución de H_2SO_4 ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$). La disolución resultante se valoró con una disolución patrón de NaOH ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$) y se alcanzó el punto de equivalencia a los 10.64 cm^3 .

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 Calcule el pH de la disolución en el recipiente después de la combustión.

2.3 En el punto final de la valoración, los iones NH_4^+ y SO_4^{2-} están presentes en la disolución. Escriba las ecuaciones de los equilibrios pertinentes para mostrar cómo afecta la presencia de estos dos iones al pH y calcule su(s) constante(s) de equilibrio.

2.4 Marque la afirmación correcta sobre el pH de la disolución en el punto de equivalencia.

$$\square \text{pH} > 7 \quad \square \text{pH} = 7 \quad \square \text{pH} < 7$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** Calor liberado: 227.7 kJ . Por tanto, $q_V = -227.7 \text{ kJ}$ para el sistema reaccionante.
- **2.2:** $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$. La aproximación habitual para una base débil da 10.60.
- **2.3:** El ion amonio, $[\text{NH}_4^+]$, experimenta hidrólisis ácida con $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$. El ion sulfato, $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, experimenta hidrólisis básica con $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$. Las ecuaciones ajustadas de los equilibrios se presentan a continuación.
- **2.4:** Marque $\text{pH} < 7$.

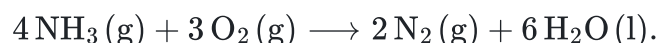
Solución

Las especies químicas utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES. Los estados físicos se indican en las ecuaciones; los SMILES no especifican el estado físico.

Fórmula	Nombre	SMILES
NH ₃	Amoníaco	N
O ₂	Dioxígeno	O=O
N ₂	Dinitrógeno	N#N
H ₂ O	Agua	O
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O
NaOH	Hidróxido de sodio	[Na+].[OH-]
NH ₄ ⁺	Ion amonio	[NH4+]
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HSO ₄ ⁻	Ion hidrogenosulfato	OS(=O)(=O)[O-]
H ₃ O ⁺	Ion hidronio	[OH3+]
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]

2.1 — Calor liberado a volumen constante

La ecuación ajustada de la combustión es



Como queda amoníaco sin reaccionar, el oxígeno es el reactivo limitante y se consume por completo:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

Por tanto, el avance de la reacción es

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

Las entalpías estándar de formación de las sustancias elementales N₂(g) y O₂(g) son cero. Así, por mol de reacción tal como está escrita,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

A volumen constante, cuando el único trabajo es el de presión-volumen, el calor es igual a la variación de energía interna. Suponiendo un comportamiento de gas ideal y despreciando la contribución pV del líquido,

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

El agua es líquida, por lo que la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas es

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

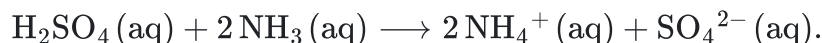
y

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

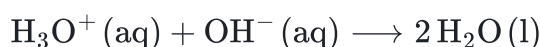
Por tanto, el **calor liberado es 227.7 kJ**.

2.2 — pH de la disolución después de la combustión

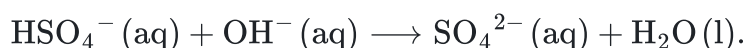
El ácido sulfúrico aporta dos equivalentes de ácido por mol. El amoníaco consume un equivalente de ácido por mol; la neutralización global es



A continuación, el exceso de ácido se neutraliza con hidróxido durante la valoración por retroceso, mediante reacciones entre las que se incluyen



y



La cantidad inicial de ácido sulfúrico es

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La cantidad de hidróxido utilizada es

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

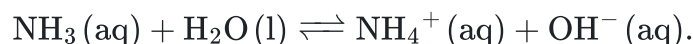
Por consiguiente, la cantidad total de amoníaco disuelto en la alícuota es

$$\begin{aligned}n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Su concentración analítica en la disolución original es

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El amoníaco establece el equilibrio



Despreciando la pequeña contribución del agua a la concentración de hidróxido, sea

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

Entonces,

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

por lo que

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

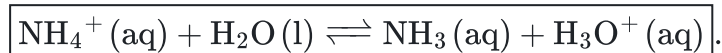
Utilizando $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 298 K,

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

La aproximación $x \approx \sqrt{K_b C}$ da $\text{pH} = 10.60$, lo que concuerda con expresar el resultado como aproximadamente 10.6.

2.3 — Equilibrios de hidrólisis y sus constantes

El amonio es el ácido conjugado del amoníaco. Produce iones hidronio y, por tanto, disminuye el pH:



Su constante de disociación ácida es

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

El sulfato es la base conjugada del hidrogenosulfato. Produce iones hidróxido y, por tanto, aumenta el pH:



Su constante de disociación básica es

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 — pH en el punto de equivalencia

La constante de hidrólisis ácida del amonio es aproximadamente

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

veces la constante de hidrólisis básica del sulfato.

Sus cantidades analíticas son comparables: la relación entre la cantidad de sulfato y la de amonio es de tan solo

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

Por tanto, el efecto ácido del amonio predomina sobre el efecto básico del sulfato. Marque la **tercera casilla**:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Efectos isotópicos en moléculas diatómicas

A una temperatura de 0 K, la energía total de una molécula diatómica gaseosa AB viene dada aproximadamente por:

$$E = E_o + E_{\text{vib}}$$

donde E_o es la energía electrónica del estado fundamental y E_{vib} es la energía vibracional.

Los valores permitidos de las energías vibracionales vienen dados por la expresión:

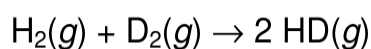
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

donde h es la constante de Planck, ν es el número cuántico vibracional, k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida de la molécula. A 0 K, puede suponerse con seguridad que ν es cero y que E_0 y k son independientes de la sustitución isotópica en la molécula.

El deuterio, D, es un isótopo del átomo de hidrógeno con número másico 2. Para la molécula de H_2 , k es 575.11 N m^{-1} , y las masas molares isotópicas de H y D son 1.0078 y $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente.

A una temperatura de 0 K: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ y $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$.

3.1 Calcule la variación de entalpía, ΔH , en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para la siguiente reacción a 0 K:



3.2 Calcule la frecuencia, en s^{-1} , de los fotones infrarrojos que puede absorber la molécula de HD.

(Si no ha podido calcular el valor de ε_{HD} , utilice $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ para el cálculo.)

Las energías electrónicas permitidas del átomo de H vienen dadas por la expresión:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{donde } R_H = 13.5984 \text{ eV, y } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

La energía total de la molécula de H_2 en su estado fundamental es -31.675 eV , respecto a la misma referencia que la del átomo de hidrógeno.

3.3 Calcule la energía de disociación, DE, en eV de una molécula de hidrógeno en su estado fundamental de modo que ambos átomos de H se produzcan en sus estados fundamentales.

3.4 Una molécula de H_2 en el estado fundamental se disocia en sus átomos tras absorber un fotón de longitud de onda 77.0 nm . Determine todas las posibilidades para los estados electrónicos de los átomos de hidrógeno producidos. Para cada caso, calcule la energía cinética total, KE, en eV de los átomos de hidrógeno disociados.

3.5 Calcule la afinidad electrónica, EA, del ion H_2^+ en eV si su energía de disociación es 2.650 eV . Si no ha podido calcular el valor de la energía de disociación de H_2 , utilice 4.500 eV para el cálculo.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** Para $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HD}(\text{g})$, $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.2:** $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
- **3.3:** $\text{DE} = 4.478 \text{ eV}$.

- **3.4:** Los números cuánticos principales posibles son $(n_A, n_B) = (1, 1)$, con una $\text{KE} \approx 11.63 \text{ eV}$ total, y $(1, 2)$ o $(2, 1)$, con una $\text{KE} \approx 1.43 \text{ eV}$ total.
- **3.5:** $\text{EA}(\text{H}_2^+) = 15.427 \text{ eV}$, la energía liberada en $\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Solución

Los valores numéricos de h , N_A y c no figuran en el extracto proporcionado. Utilizamos sus valores estándar en el SI:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad c = 299792458 \text{ m s}^{-1},$$

junto con la conversión proporcionada $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

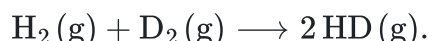
Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
H_2	Dihidrógeno, que contiene dos átomos de protio	[1H][1H]
D_2	Dideuterio	[2H][2H]
HD	Deuteruro de hidrógeno	[1H][2H]
H_2^+	Catión radical de dihidrógeno	[H][H+]
H	Átomo de hidrógeno	[H]
H^+	Ion hidrógeno, un protón	[H+]

Estos SMILES no especifican estados vibracionales ni estados electrónicos atómicos. Para H_2^+ , el SMILES proporciona una representación formal de la conectividad y la carga; su enlace real contiene un electrón deslocalizado y tiene un orden de enlace de $1/2$.

3.1

La reacción ajustada de intercambio isotópico es



Primero se calcula la masa reducida de una molécula de HD:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}} M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_A} \\ &= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Como la constante de fuerza es independiente de la sustitución isotópica,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}. \end{aligned}$$

A 0 K, cada molécula tiene una energía vibracional de $\varepsilon/2$. Las contribuciones electrónicas se cancelan porque las tres moléculas isotópicas tienen el mismo E_0 . Además, $\Delta H = \Delta U$: la corrección de gas ideal $\Delta n_g RT$ se anula.

Por tanto, por mol de reacción tal como está escrita,

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{N_A}{2}(2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\ &= \frac{N_A \varepsilon_{\text{HD}}}{2}(2 - 1.1546 - 0.8167) \\ &= (6.02214076 \times 10^{23})(7.57250 \times 10^{-20})(0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

La reacción es endotérmica porque los productos tienen una mayor energía vibracional de punto cero combinada.

3.2

Para el oscilador armónico, la absorción fundamental lleva la molécula de $\nu = 0$ a $\nu = 1$. Su energía es

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right)\varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Si se denota la frecuencia del fotón como f , para distinguirla del número cuántico vibracional ν ,

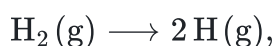
$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Por tanto,

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

La reacción de disociación es



con ambos átomos producidos en $n = 1$. Cada átomo en el estado fundamental tiene una energía

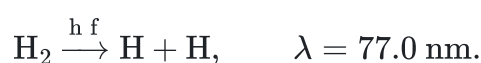
$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

La energía molecular indicada ya incluye su contribución vibracional en el estado fundamental. Por ello,

$$\begin{aligned}\text{DE} &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}.\end{aligned}$$

3.4

La reacción de fotodisociación es



El fotón absorbido tiene una energía

$$\begin{aligned}
 E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\
 &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\
 &= 16.1036 \text{ eV}.
 \end{aligned}$$

Tras la disociación en dos átomos en el estado fundamental, el exceso de energía disponible sería

$$Q = E_\gamma - DE = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

Excitar un átomo de $n = 1$ a n requiere

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

Por tanto, para los estados de los productos n_A, n_B ,

$$\text{KE} = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2} \right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2} \right) \geq 0.$$

Las dos primeras energías de excitación son

$$E_{\text{exc}}(2) = 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10.1988 \text{ eV},$$

$$E_{\text{exc}}(3) = 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.0875 \text{ eV}.$$

Por consiguiente, un átomo puede alcanzar $n = 2$, pero $n = 3$ o cualquier nivel superior es inaccesible. Excitar ambos átomos requiere al menos

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

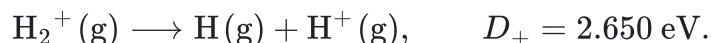
por lo que al menos un átomo debe permanecer en su estado fundamental.

Estados de los productos (n_A, n_B)	Energía electrónica atómica total	Energía cinética total
(1, 1)	-27.1968 eV	11.6254 eV $\approx$ 11.63 eV
(1, 2) o (2, 1)	-16.9980 eV	11.6254 - 10.1988 = 1.4266 eV $\approx$ 1.43 eV

Intercambiar los dos átomos idénticos de hidrógeno no da lugar a un resultado físico distinto. El modelo energético proporcionado identifica los estados electrónicos mediante su número cuántico principal n .

3.5

El ion molecular se disocia según



Se toma como cero de energía electrónica un protón separado y un electrón libre, de forma coherente con la fórmula proporcionada para la energía del átomo de hidrógeno. Entonces,

$$\begin{aligned}
 E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\
 &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\
 &= -16.2484 \text{ eV}.
 \end{aligned}$$

La captura de un electrón es



La afinidad electrónica es la energía positiva liberada en este proceso:

$$\begin{aligned}EA &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\&= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\&= 15.4266 \text{ eV} \\&\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}.\end{aligned}$$

De forma equivalente, el ciclo termoquímico da

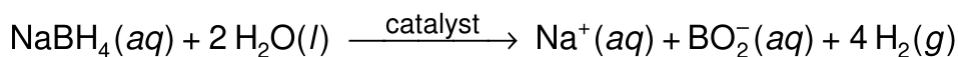
$$EA = R_H + DE(\text{H}_2) - DE(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

La variación de energía para la captura de un electrón es, por tanto, -15.427 eV .

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Almacenamiento de hidrógeno en borohidruro de sodio

En el contexto de la energía sostenible, el hidrógeno parece ser el mejor vector energético. La forma más eficiente de utilizar el hidrógeno es generar energía eléctrica en una pila de combustible. Sin embargo, almacenar hidrógeno en grandes cantidades constituye un reto para las aplicaciones de las pilas de combustible. Entre los hidruros químicos considerados como materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno, el borohidruro de sodio (NaBH_4), por ser no tóxico, estable e inocuo para el medio ambiente, parece ser el más prometedor. La hidrólisis del borohidruro de sodio, que libera H_2 gaseoso, es una reacción lenta a temperatura ambiente y, por tanto, requiere catálisis.



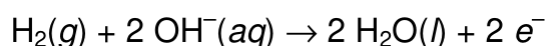
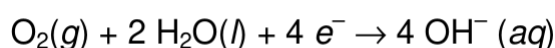
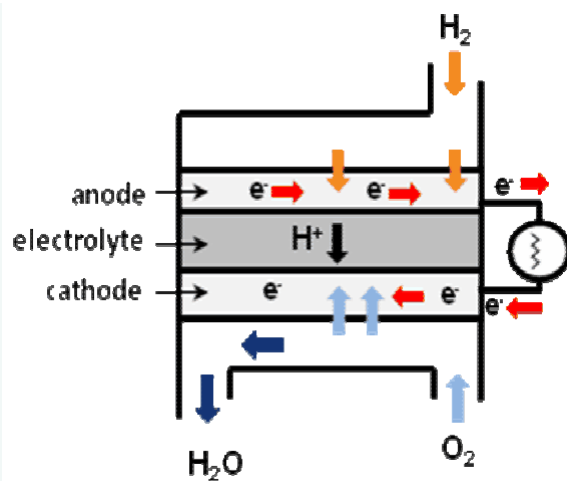
Los nanoagregados coloidales de rutenio(0) son los catalizadores más activos en esta hidrólisis, incluso a temperatura ambiente, y permiten la liberación completa de H_2 a partir del borohidruro de sodio. Los estudios cinéticos muestran que la hidrólisis catalítica del NaBH_4 es una reacción de primer orden respecto al catalizador, pero de orden cero respecto al sustrato. La velocidad de producción de hidrógeno por mol de rutenio es de $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25°C .

4.1 Calcule la cantidad de catalizador de rutenio (en mg) que debe añadirse a 0.100 dm^3 de una disolución de NaBH_4 con una concentración de 1.0 mol dm^{-3} para suministrar hidrógeno gaseoso a un caudal de $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ a 25°C y 1.0 atm , necesario para una pila de combustible portátil.

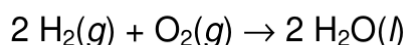
4.2 ¿Durante cuántos minutos suministrará este sistema hidrógeno gaseoso a este caudal?

4.3 La energía de activación de Arrhenius para esta hidrólisis catalítica del borohidruro de sodio es $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calcule la temperatura necesaria para alcanzar la misma velocidad de desprendimiento de hidrógeno utilizando la mitad de la cantidad de catalizador de rutenio empleada a 25.0°C .

4.4 Una pila de combustible (véase la figura) está formada por tres componentes dispuestos en capas: el ánodo, el electrolito y el cátodo. Se utiliza hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. En las interfaces entre los tres componentes tienen lugar dos reacciones químicas:



El resultado neto de las dos reacciones es



El hidrógeno para la pila de combustible se suministra mediante la hidrólisis del borohidruro de sodio. Calcule el potencial estándar de la semirreacción catódica si el potencial estándar de reducción de la semirreacción anódica es -0.83 V y $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$ es -237 kJ mol^{-1} .

4.5 Calcule el volumen de aire a una temperatura de 25°C y una presión de 1.0 atm necesario para generar una corriente constante de 2.5 A durante 3.0 horas en esta pila de combustible. Suponga que el aire contiene un 20% en volumen de $\text{O}_2(g)$.

4.6 El rendimiento de una pila de combustible viene dado por el cociente entre el trabajo producido y el calor disipado por la reacción de la pila. Por tanto, el rendimiento máximo de una pila de combustible viene dado por:

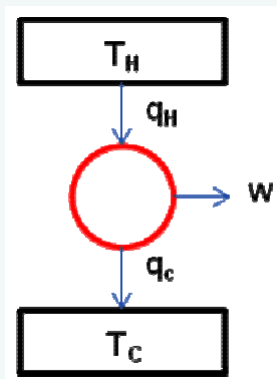
$$\eta_{\text{pila de combustible}} = \frac{\text{trabajo}}{\text{calor}}$$

Calcule el rendimiento máximo de la pila de combustible utilizando los datos que se indican a continuación a 25°C y a presión estándar.

	$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(g)$	130.7
$\text{O}_2(g)$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	70.0

El segundo principio de la termodinámica establece que es imposible convertir en trabajo todo el calor, q_H , procedente de un foco a alta temperatura T_H . Al menos una parte de la energía, q_C , debe transferirse a un foco a baja temperatura T_C . Por tanto, una máquina térmica con un

rendimiento del 100% es termodinámicamente imposible. Cuando la máquina térmica funciona de manera reversible, como en un ciclo de Carnot, el rendimiento es máximo.



Para una máquina térmica que funciona de manera reversible entre dos focos, se aplican las siguientes relaciones:

$$q_H = w + q_C$$

y

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

4.7 ¿Cuál debe ser la temperatura del foco caliente, T_H , de una máquina térmica de Carnot para alcanzar el rendimiento de la pila de combustible calculado en el apartado 4.6, si la temperatura del foco frío T_C es de 40°C ?

(Si no ha podido calcular el valor del rendimiento, utilice el valor 0.80 para el cálculo.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$.
- **4.2:** 98 min .
- **4.3:** $T = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ\text{C}$.
- **4.4:** $E_{\text{cátodo}}^\circ = +0.40 \text{ V}$, como potencial de reducción.
- **4.5:** 8.6 dm^3 de aire a 25°C y 1.0 atm .
- **4.6:** $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$.
- **4.7:** $T_H = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$, aproximadamente $1.56 \times 10^3^\circ\text{C}$.

Solución

Las especies moleculares e iónicas utilizadas en la solución tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
NaBH_4	Borohidruro de sodio	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$
H_2	Hidrógeno	$[\text{H}][\text{H}]$

Especie	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
Na ⁺	Ion sodio	[Na+]
BO ₂ ⁻	Ion metaborato	[O-]B=O
O ₂	Oxígeno	O=O
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]

El SMILES del metaborato es una representación monomérica formal de la fórmula utilizada en el problema. Estos SMILES no especifican las fases, la solvatación ni la estructura de los nanoagregados de rutenio.

Se utilizan las constantes estándar

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

La reacción de hidrólisis ajustada es



A $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$, la velocidad molar de producción de hidrógeno requerida se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1})}{(0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}.$$

Cada mol de rutenio produce 92 moles de hidrógeno por minuto, por lo que

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}}{92 \text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol})(101.07 \text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{4.5 \text{ mg}}.$$

4.2

La cantidad inicial de borohidruro de sodio es

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0 \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) = 0.100 \text{ mol}.$$

La hidrólisis produce cuatro moles de hidrógeno por mol de borohidruro de sodio:

$$n_{\text{H}_2, \text{total}} = 4(0.100) = 0.400 \text{ mol}.$$

Como la reacción es de orden cero respecto al sustrato, el modelo indicado proporciona una velocidad de producción constante hasta que se agota el sustrato. Así,

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{total}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}} = 97.86 \text{ min} \approx \boxed{98 \text{ min}}.$$

4.3

La velocidad de producción de hidrógeno es proporcional a la cantidad de catalizador:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

Para mantener la misma velocidad molar de producción con la mitad del catalizador,

$$k(T_2) \frac{n_{Ru}}{2} = k(T_1) n_{Ru}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

La ecuación de Arrhenius da

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

En consecuencia,

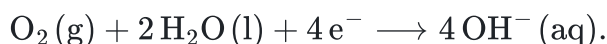
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867 \text{ K}.$$

Por consiguiente,

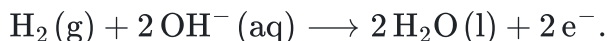
$$\boxed{T_2 = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ \text{C}}.$$

4.4

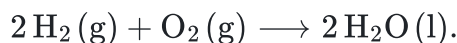
El oxígeno se reduce en el cátodo porque acepta electrones:



El hidrógeno se oxida en el ánodo porque cede electrones:



Al multiplicar la reacción anódica por dos y sumarla a la reacción catódica, se obtiene



Se transfieren cuatro moles de electrones por mol de esta reacción global. Las energías de Gibbs estándar de formación del hidrógeno y del oxígeno elementales en sus estados estándar son cero, por lo que

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando $\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{pila}}^\circ$,

$$E_{\text{pila}}^\circ = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

Ambos potenciales de electrodo en

$$E_{\text{pila}}^\circ = E_{\text{cátodo,red}}^\circ - E_{\text{ánodo,red}}^\circ$$

son potenciales de reducción. Por tanto,

$$E_{\text{cátodo,red}}^\circ = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

La carga total suministrada es

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

La reacción catódica consume un mol de oxígeno por cada cuatro moles de electrones:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol}.$$

Para gases ideales a la misma temperatura y presión, la fracción en volumen es igual a la fracción molar. Por tanto, la cantidad total necesaria de aire que contiene un 20% de oxígeno es

$$n_{\text{aire}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol.}$$

Su volumen es

$$V_{\text{aire}} = \frac{n_{\text{aire}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

Así,

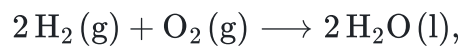
$$\boxed{V_{\text{aire}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

A temperatura y presión constantes, el trabajo eléctrico máximo que puede obtenerse es $-\Delta_r G^\circ$. Si se toma la entalpía total liberada por la reacción como aporte de energía química disponible,

$$\eta_{\text{max}} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ}.$$

Para



la variación de entropía estándar es

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Como

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\eta_{\text{max}} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

Para la máquina térmica reversible,

$$\eta = \frac{w}{q_H} = \frac{q_H - q_C}{q_H} = 1 - \frac{q_C}{q_H}.$$

La relación de reversibilidad $q_H/T_H = q_C/T_C$ da

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}.$$

Utilizando temperaturas absolutas,

$$T_C = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K.}$$

Con el rendimiento sin redondear del apartado 4.6,

$$T_H = \frac{T_C}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K.}$$

Así,

$$T_H \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Compuestos polinitrogenados

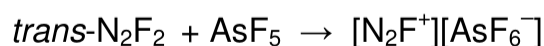
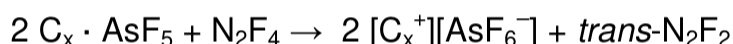
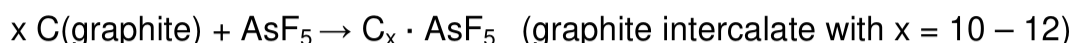
Los compuestos polinitrogenados tienen un gran potencial para su uso como materiales de alta densidad energética. Son termodinámicamente inestables. Su descomposición o sus reacciones que dan lugar a productos más estables liberan una enorme cantidad de energía. Las únicas especies polinitrogenadas conocidas son N_2 , N_3^- y N_5^+ , aisladas en 1772, 1890 y 1999, respectivamente, y el anión cíclico N_5^- , descrito recientemente.

5.1 Escriba la estructura de Lewis de N_5^+ con tres formas de resonancia energéticamente favorables. Indique los pares de electrones no enlazantes y las cargas formales. Dibuje la geometría molecular de N_5^+ .

5.2 Escriba las estructuras de Lewis del N_5^- cíclico con cinco formas de resonancia energéticamente favorables. Indique los pares de electrones no enlazantes y las cargas formales. Dibuje la geometría molecular del N_5^- cíclico.

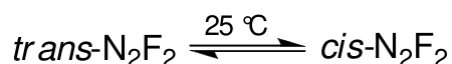
5.3 La síntesis de $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, un sólido iónico blanco, se logró haciendo reaccionar $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ con ácido hidrazoico, HN_3 , en HF líquido a -78°C . Escriba la ecuación química ajustada de esta reacción.

La preparación de $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ requiere la reacción de N_2F_2 con el ácido de Lewis fuerte AsF_5 , como se indica a continuación:



En la síntesis de N_2F_2 se forma el isómero *trans*, que es termodinámicamente menos estable que el *cis*- N_2F_2 . Sin embargo, la conversión de *trans*- N_2F_2 en *cis*- N_2F_2 requiere superar una elevada barrera energética de 251 kJ mol^{-1} , de modo que el establecimiento del equilibrio entre los isómeros *cis* y *trans* no tiene lugar de forma significativa sin un catalizador adecuado.

Cuando se mantiene *trans*- N_2F_2 en un recipiente cerrado durante seis días a temperatura ambiente en presencia de una pequeña cantidad de SbF_5 como catalizador, se establece el equilibrio térmico *cis-trans*.



Las entalpías estándar de formación de *trans*- y *cis*-N₂F₂ son 67.31 y 62.03 kJ mol⁻¹, respectivamente, y sus entropías estándar a 25 °C son 262.10 y 266.50 J K⁻¹ mol⁻¹, respectivamente.

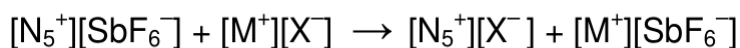
5.4 Calcule la razón entre el número de moléculas de *cis*-N₂F₂ y el de moléculas de *trans*-N₂F₂ en una mezcla en equilibrio a 25 °C.

5.5 Escriba las estructuras de Lewis que muestren la geometría del ion N₂F⁺ y las de los isómeros *trans* y *cis* de N₂F₂. Incluya todos los pares de electrones no enlazantes y las cargas formales. Proponga una hibridación adecuada para cada átomo de nitrógeno en N₂F₂ y N₂F⁺.

El [N₅⁺][AsF₆⁻] sólido es apenas estable a temperatura ambiente, pero reacciona de forma explosiva con el agua para producir pentafluoruro de arsénico, fluoruro de hidrógeno, nitrógeno molecular y oxígeno.

5.6 Escriba una ecuación ajustada para la reacción entre [N₅⁺][AsF₆⁻] y el agua.

La conversión de [N₅⁺][SbF₆⁻] en otras sales de N₅⁺ puede lograrse mediante una reacción de metátesis:



donde M⁺ = Na⁺, K⁺, Cs⁺, y X⁻ = anión de gran tamaño, como SnF₆²⁻ y B(CF₃)₄⁻.

Dado que [Cs⁺][SbF₆⁻] tiene una solubilidad baja en HF anhidro y [K⁺][SbF₆⁻] tiene una solubilidad baja en SO₂, estos dos disolventes se utilizaron ampliamente para llevar a cabo reacciones de metátesis a -78 °C y -64 °C, respectivamente.

5.7 Escriba las ecuaciones ajustadas para la preparación de [N₅⁺]₂[SnF₆²⁻] y [N₅⁺][B(CF₃)₄⁻] en disolución, partiendo de [Cs⁺]₂[SnF₆²⁻] y [K⁺][B(CF₃)₄⁻], respectivamente. Indique el disolvente adecuado.

Cuando [N₅⁺]₂[SnF₆²⁻] se descompone en condiciones cuidadosamente controladas a 25–30 °C, se forman [N₅⁺][SnF₅⁻] y N₅F. La sal [N₅⁺][SnF₅⁻] es un sólido blanco y tiene una estabilidad térmica comparable a la de [N₅⁺][SbF₆⁻] (50–60 °C). El espectro de RMN de ¹¹⁹Sn en disolución ha mostrado que el anión SnF₅⁻ de este compuesto es, en realidad, una mezcla de polianiones diméricos y tetraméricos. En ambos polianiones, el número de coordinación del átomo de Sn es 6 y hay átomos de flúor puente.

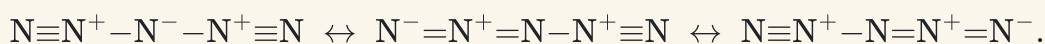
5.8 Dibuje las estructuras de los polianiones diméricos y tetraméricos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las asignaciones completas de los pares de electrones no enlazantes y los SMILES se dan en los apartados correspondientes de la solución.

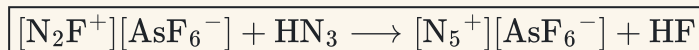
1. **5.1:** El pentazenio, N_5^+ , tiene las tres formas de resonancia favorables



Su geometría es una cadena abierta, plana y en forma de V.

2. **5.2:** El ciclopentazolato, N_5^- , tiene cinco formas de resonancia equivalentes, cada una de las cuales contiene dos enlaces dobles y un nitrógeno con carga negativa. Es un anillo pentagonal plano.

3. **5.3:**



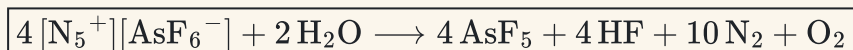
en HF líquido a $-78^\circ C$.

4. **5.4:**

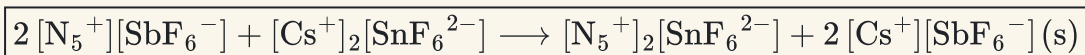
$$\frac{N_{cis}}{N_{trans}} = 14.3$$

5. **5.5:** El fluorodiazonio es lineal, $F-N^+ \equiv N$, y ambos átomos de nitrógeno presentan hibridación sp . Ambos isómeros del difluorodiazono tienen esqueletos planos $F-N=N-F$ y átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 ; sus átomos de flúor se sitúan en lados opuestos en el isómero *trans* y en el mismo lado en el isómero *cis*.

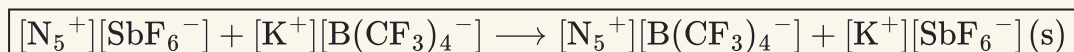
6. **5.6:**



7. **5.7:**



Disolvente: HF anhidro, a $-78^\circ C$.



Disolvente: SO_2 líquido, a $-64^\circ C$.

8. **5.8:** El dímero es $Sn_2F_{10}^{2-}$ y consta de dos octaedros de coordinación que comparten una arista, con dos puentes de fluoruro. El tetrámero es $Sn_4F_{20}^{4-}$ cíclico y consta de cuatro octaedros de coordinación que comparten vértices, con cuatro puentes de fluoruro. Cada estaño tiene cuatro átomos de flúor terminales y dos átomos de flúor puente.

Solución

Los SMILES especifican la conectividad y, cuando se indica, la estereoquímica de los enlaces dobles. Los pares de electrones no enlazantes y la geometría espacial se describen por separado. Para las sales iónicas se proporcionan los SMILES de los iones constituyentes; al unirlos con . en la proporción estequiométrica requerida se obtiene el SMILES de una unidad fórmula.

5.1 — Pentazenio: formas de resonancia y geometría

El catión pentazenio, N_5^+ , contiene

$$5(5) - 1 = 24$$

electrones de valencia.

Para una cadena abierta con un octeto en cada nitrógeno, sea B la suma de sus cuatro órdenes de enlace. El recuento de los electrones necesarios para cinco octetos da

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

Para un nitrógeno que cumple la regla del octeto y cuyo orden de enlace total es s ,

$$\text{número de pares de electrones no enlazantes} = 4 - s, \quad \text{carga formal} = s - 3.$$

Numere los átomos de nitrógeno del 1 al 5 a lo largo de la cadena. Las tres formas favorables son:

Forma	Órdenes de enlace: 1-2, 2-3, 3-4, 4-5	Cargas formales: átomos 1-5	Número de pares de electrones no enlazantes: átomos 1-5	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, -1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	<chem>N#[N+][N-]</chem> <chem>[N+]#N</chem>
B	2, 2, 1, 3	-1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	<chem>[N-]=</chem> <chem>[N+]=N[N+]#N</chem>
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, -1	1, 0, 1, 0, 2	<chem>N#[N+]N=[N+]=</chem> <chem>[N-]</chem>

Cada forma tiene ocho pares enlazantes, cuatro pares no enlazantes y una carga total de +1. Estas formas evitan la mayor separación de cargas o el nitrógeno con carga doblemente negativa que aparecen en otras estructuras de cadena que cumplen la regla del octeto.

Para describir el dibujo molecular, sitúe el átomo 3 en el vértice de una **V**, con las secuencias 3-2-1 y 3-4-5 formando sus dos brazos aproximadamente rectos. Los cinco átomos de nitrógeno se encuentran en un plano.

En la forma de Lewis simétrica A, el nitrógeno central tiene dos enlaces y dos pares de electrones no enlazantes, lo que da lugar a una disposición angular. Los átomos 2 y 4 tienen cada uno dos dominios enlazantes y ningún par de electrones no enlazantes, lo que da lugar a disposiciones aproximadamente lineales.

5.2 — Ciclopentazolato: cinco formas de resonancia y geometría

El anión ciclopentazolato, N_5^- , tiene

$$5(5) + 1 = 26$$

electrones de valencia.

Su anillo de cinco miembros contiene dos enlaces dobles y tres enlaces simples en cada forma de Lewis favorable. El nitrógeno unido a ambos vecinos mediante enlaces simples tiene carga -1 y **dos pares de electrones no enlazantes**. Cada uno de los otros cuatro nitrógenos tiene **un par de electrones no enlazantes** y carga formal nula.

Numere consecutivamente los átomos del anillo del 1 al 5, con un enlace de cierre entre el 5 y el 1:

Átomo con carga negativa	Aristas con enlace doble	SMILES de la forma de resonancia
1	2=3 y 4=5	<chem>[N-]1N=NN=N1</chem>
2	3=4 y 5=1	<chem>N1[N-]N=NN=1</chem>
3	4=5 y 1=2	<chem>N1=N[N-]N=N1</chem>

Átomo con carga negativa	Aristas con enlace doble	SMILES de la forma de resonancia
4	5=1 y 2=3	<chem>N1N=N[N-]N=1</chem>
5	1=2 y 3=4	<chem>N1=NN=N[N-]1</chem>

Estas son formas contribuyentes de resonancia del mismo ion. La carga negativa está deslocalizada por todo el anillo.

Los dos enlaces dobles aportan cuatro electrones π ; un par de electrones no enlazantes del nitrógeno formalmente negativo aporta otros dos. Por tanto, el anillo tiene

6 π electrones,

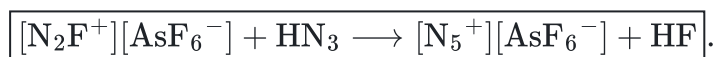
lo que satisface el criterio de aromaticidad $4n + 2$ con $n = 1$.

Dibuje un **pentágono regular plano**, con un nitrógeno en cada vértice y enlaces equivalentes de carácter intermedio entre simple y doble. Los ángulos internos ideales son de 108° . Cada nitrógeno tiene un par de electrones no enlazantes en el plano; el par de electrones adicional participa en el sistema π deslocalizado.

5.3 — Formación de hexafluoroarsenato de pentazenio

Los dos átomos de nitrógeno del fluorodiazonio y los tres átomos de nitrógeno del ácido hidrazoico aportan el catión de cinco nitrógenos. El hidrógeno del ácido se combina con el flúor del fluorodiazonio para producir fluoruro de hidrógeno. El hexafluoroarsenato es el contraión en ambos lados.

Por tanto,



Todos los coeficientes son 1. La reacción se lleva a cabo en HF líquido a -78°C .

Las especies adicionales son:

Especie	Nombre	SMILES
N_2F^+	Ion fluorodiazonio	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	Ácido hidrazoico, o azida de hidrógeno	<chem>[H]N=[N+]=[N-]</chem>
HF	Fluoruro de hidrógeno	<chem>[H]F</chem>
AsF_6^-	Ion hexafluoroarsenato(V)	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>

La sal reactiva es el hexafluoroarsenato(V) de fluorodiazonio y el producto es el hexafluoroarsenato(V) de pentazenio. El ion hexafluoroarsenato tiene coordinación octaédrica alrededor del arsénico.

5.4 — Razón cis/trans en el equilibrio

Considere como reacción directa la conversión del isómero *trans* en el isómero *cis*.

La entalpía estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ_{\text{cis}} - \Delta_f H^\circ_{\text{trans}} \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

La entropía estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

Así,

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

Para los isómeros gaseosos, bajo la aproximación de gas ideal,

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

por lo que

$$\boxed{\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3}.$$

Tanto la menor entalpía como la mayor entropía favorecen al isómero *cis*. La barrera de activación afecta a la velocidad con la que se establece el equilibrio, no a esta razón de equilibrio; el catalizador permite alcanzar el equilibrio más rápidamente.

5.5 — Fluorodiazonio y los isómeros del difluorodiazeno

Para el fluorodiazonio, N_2F^+ , el número de electrones de valencia es

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

Su estructura de Lewis es



con SMILES F[N+]#N.

El inventario completo de pares de electrones no enlazantes y cargas es:

Átomo	Enlaces	Pares de electrones no enlazantes	Carga formal
Flúor	Un enlace simple	3	0
Nitrógeno unido al flúor	Un enlace simple y uno triple	0	+1
Nitrógeno terminal	Un enlace triple	1	0

Ambos nitrógenos tienen dos dominios electrónicos y se describen adecuadamente como átomos **con hibridación *sp***. Los tres átomos se encuentran en línea recta, con un ángulo de enlace ideal de 180° .

Para el difluorodiazeno, N_2F_2 , el número de electrones es

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

Ambos estereoisómeros tienen la conectividad de Lewis



Cada nitrógeno tiene **un par de electrones no enlazantes**, y cada flúor tiene **tres pares de electrones no enlazantes**. Todas las cargas formales son cero.

Isómero	Nombre y SMILES estereoquímico	Descripción geométrica
<i>trans</i>	(<i>E</i>)-Difluorodiazeno, <chem>F/N=N/F</chem>	Los átomos de flúor se sitúan en lados opuestos del enlace doble.
<i>cis</i>	(<i>Z</i>)-Difluorodiazeno, <chem>F/N=N\F</chem>	Los átomos de flúor se sitúan en el mismo lado del enlace doble.

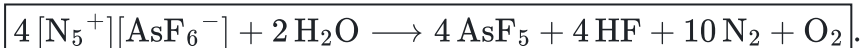
En cada nitrógeno hay tres dominios electrónicos: el enlace doble nitrógeno–nitrógeno, el enlace simple nitrógeno–flúor y un par de electrones no enlazantes. Por tanto, **ambos nitrógenos tienen hibridación sp^2** en ambos isómeros. Sus orbitales p no hibridados forman el enlace π . Dibuje los cuatro átomos en un mismo plano, con disposiciones angulares en los átomos de nitrógeno.

5.6 — Reacción con el agua

Parta de cuatro unidades fórmula de hexafluoroarsenato(V) de pentazenio.

- Cuatro átomos de arsénico requieren cuatro moléculas de pentafluoruro de arsénico.
- De los 24 átomos de flúor, 20 se incorporan al pentafluoruro de arsénico, lo que deja cuatro para el fluoruro de hidrógeno.
- Cuatro átomos de hidrógeno requieren dos moléculas de agua.
- Veinte átomos de nitrógeno producen diez moléculas de nitrógeno.
- Los dos átomos de oxígeno producen una molécula de oxígeno.

Por tanto,



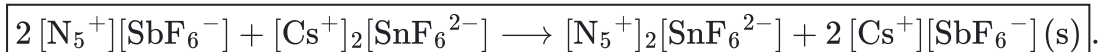
Las especies moleculares adicionales son:

Especie	Nombre	SMILES
H_2O	Agua	O
AsF_5	Pentafluoruro de arsénico	<chem>F[As](F)(F)(F)F</chem>
N_2	Dinitrógeno	<chem>N#N</chem>
O_2	Dioxígeno	<chem>O=O</chem>

El pentafluoruro de arsénico tiene geometría molecular de bipirámide trigonal. El SMILES del dioxígeno representa su conectividad; no especifica su estado fundamental triplete.

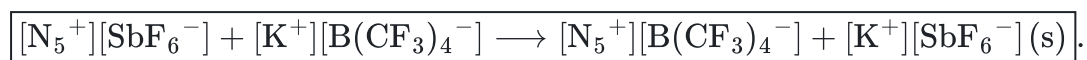
5.7 — Reacciones de metátesis y disolventes

El ion hexafluoroestannato(IV) tiene carga 2−, por lo que requiere **dos cationes pentazenio**. En consecuencia,



Utilice **fluoruro de hidrógeno anhidro a -78°C** . La precipitación del hexafluoroantimonato(V) de cesio, poco soluble, favorece la formación de hexafluoroestannato(IV) de bis(pentazenio).

El ion tetrakis(trifluorometil)borato tiene una sola carga, por lo que la segunda reacción tiene una estequiometría 1:1:



Utilice **dióxido de azufre líquido** a -64°C . La precipitación del hexafluoroantimonato(V) de potasio, poco soluble, favorece la formación de tetrakis(trifluorometil)borato de pentazenio.

Los iones adicionales y el disolvente son:

Especie	Nombre	SMILES
SbF_6^-	Ion hexafluoroantimonato(V)	<chem>F[Sb-](F)(F)(F)(F)F</chem>
SnF_6^{2-}	Ion hexafluoroestannato(IV)	<chem>F[Sn-2](F)(F)(F)(F)F</chem>
$\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$	Ion tetrakis(trifluorometil)borato	<chem>[B-](C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem>
Cs^+	Ion cesio	<chem>[Cs+]</chem>
K^+	Ion potasio	<chem>[K+]</chem>
SO_2	Dióxido de azufre	<chem>O=S=O</chem>

Los dos iones hexafluorometalato son octaédricos. El átomo de boro tiene coordinación tetraédrica con cuatro átomos de carbono. El dióxido de azufre es angular.

5.8 — Aniones fluoroestannato diméricos y tetraméricos

Para un oligómero con n átomos de estaño, la composición es $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$. Sea t el número de átomos de flúor terminales y b el número de átomos de flúor que forman puentes entre dos centros de estaño.

El recuento de los átomos de flúor da

$$t + b = 5n.$$

Como cada estaño tiene número de coordinación 6, el recuento de los contactos estaño-flúor da

$$t + 2b = 6n.$$

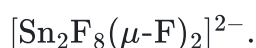
Restando,

$$b = n, \quad t = 4n.$$

Por tanto, el dímero requiere dos puentes y ocho átomos de flúor terminales; el tetramero requiere cuatro puentes y dieciséis átomos de flúor terminales.

Dímero: $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$.

El anión pentafluoroestannato(IV) dimérico tiene la conectividad



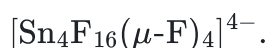
SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

Dibuje dos centros de estaño unidos mediante **dos átomos de flúor compartidos**, formando un anillo alternante de cuatro miembros. Añada cuatro átomos de flúor terminales a cada estaño. Por tanto, cada estaño tiene seis átomos de flúor vecinos en una disposición octaédrica distorsionada.

Los dos átomos de flúor compartidos forman una **arista común de los octaedros de coordinación**; esto no implica un enlace flúor-flúor. Las dos posiciones puente en cada estaño son cis.

Tetrámero: $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$.

El anión pentafluoroestannato(IV) tetramérico tiene la conectividad



SMILES: $\text{F}[\text{Sn}-2]1(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+]$

Dibuje cuatro centros de estaño dispuestos cíclicamente, con **un átomo de flúor puente entre cada par de centros vecinos**. Esto da lugar a un anillo alternante de ocho miembros que contiene cuatro átomos de estaño y cuatro de flúor. Añada cuatro átomos de flúor terminales a cada estaño.

Por tanto, la estructura contiene cuatro **octaedros de coordinación que comparten vértices** en un anillo cerrado. Cada estaño tiene dos átomos de flúor puente en posición cis y cuatro átomos de flúor terminales. Una disposición cuadrada es un esquema de conectividad adecuado; el SMILES no prescribe el plegamiento del anillo ni los ángulos de enlace exactos.

En estos dos SMILES, cada contacto estaño-flúor se representa como un enlace simple ordinario. Esto asigna cargas formales de -2 a cada estaño con seis enlaces y de $+1$ a cada flúor puente con dos enlaces, lo que da las cargas totales correctas:

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

Estas cargas formales son distintas de los estados de oxidación: el del estaño es $+IV$ y el del flúor es $-I$.

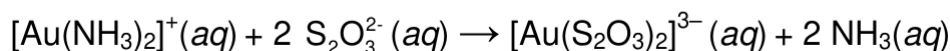
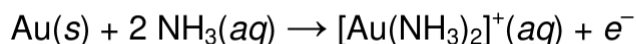
La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 6: Lixiviación del oro con tiosulfato

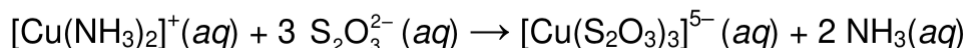
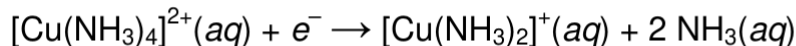
La extracción de oro mediante cianuro de sodio, una sustancia química muy venenosa, causa problemas ambientales y suscita una seria preocupación pública por el uso de este denominado «proceso de cianuración». La lixiviación del oro con tiosulfato se ha considerado como una alternativa. En este proceso, el reactivo principal es el tiosulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, que es relativamente poco tóxico. Aunque este proceso parece respetuoso con el medio ambiente, la química implicada es muy compleja y debe estudiarse a fondo. La disolución utilizada para lixiviar el oro contiene $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 y O_2 disueltos. La disolución debe tener un pH superior a 8.5 para permitir la presencia de amoníaco libre.

Según el mecanismo propuesto, durante el proceso de lixiviación se forma una microcelda galvánica local en la superficie de las partículas de oro, que funciona de la siguiente manera:

Anode:



Cathode:



6.1 Escriba la reacción global de esta celda galvánica.

6.2 En presencia de amoníaco, el $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ es oxidado por el O_2 para formar de nuevo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción de oxidación-reducción en disolución básica.

6.3 En este proceso de lixiviación, el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ actúa como catalizador y acelera la disolución del oro. Escriba la reacción global neta de oxidación-reducción de la disolución del oro metálico, catalizada por el ion complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

6.4 Dibuje las geometrías de coordinación del metal en los iones complejos $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ y $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, indicando los átomos que se coordinan al metal.

Las constantes de formación, K_f , de los complejos $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ y $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ son $1.00 \cdot 10^{26}$ y $1.00 \cdot 10^{28}$, respectivamente. Considere una disolución de lixiviación en la que las concentraciones de equilibrio de las especies son las siguientes:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100$; $[\text{NH}_3] = 0.100$ y la concentración total de especies de oro(I) = $5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

6.5 Calcule el porcentaje de ion oro(I) que se encuentra en forma de complejo con tiosulfato.

Cuando la concentración de O_2 no es suficientemente alta y el $\text{pH} > 10$, el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reduce el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, con formación del ion tetrionato $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



En disolución básica, el tetrionato se desproporciona para formar tritronato, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, y tiosulfato.

6.6 Escriba una ecuación ajustada para esta reacción de desproporción.

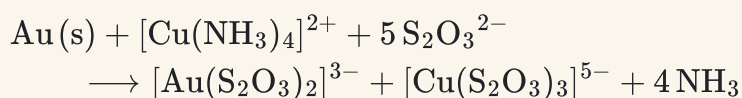
6.7 Cuando la concentración de O_2 es demasiado alta, el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ es oxidado por el oxígeno para dar iones tritronato y sulfato. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

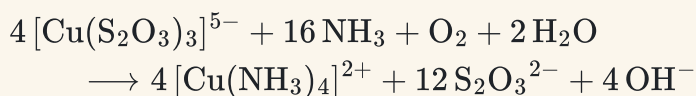
Respuestas

Los nombres y los SMILES de las especies utilizadas aquí se recopilan al final de la Solución.

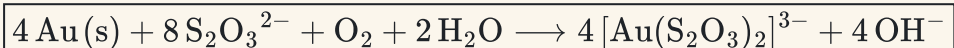
• 6.1



• 6.2



• 6.3



- 6.4 Ambos complejos de oro(I) son **lineales**, con número de coordinación 2 y un ángulo donador–oro–donador de 180° . En el $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, los donadores son **átomos de nitrógeno**; en el $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, son los **átomos de azufre terminales** de los ligandos tiosulfato.

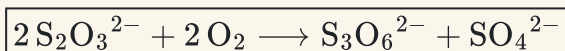
• 6.5

$$99.0\%$$

• 6.6



• 6.7

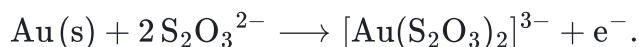


Solución

Todos los iones disueltos y el amoníaco en las ecuaciones siguientes se encuentran en disolución acuosa; el oxígeno es oxígeno disuelto.

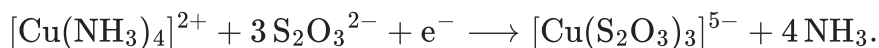
6.1 — Reacción global de la celda

Al sumar las dos etapas anódicas dadas, se cancelan el intermedio diaminooro(I) y el amoníaco:

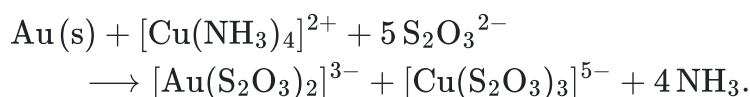


El oro se oxida del estado de oxidación 0 al +1.

Al sumar las dos etapas catódicas, se cancela el intermedio diaminocobre(I):



El cobre se reduce de +2 a +1. Al sumar estas semirreacciones netas, se cancela un electrón:



La carga total es -8 en cada miembro.

6.2 — Regeneración del complejo de cobre(II)

En el $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, los tres ligandos tiosulfato aportan una carga de -6 , por lo que el cobre tiene estado de oxidación $+1$. En el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, el amoníaco es neutro, por lo que el cobre tiene estado de oxidación $+2$.

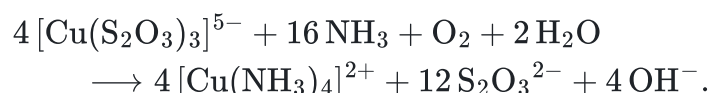
Por tanto, la semirreacción de oxidación, incluido el intercambio de ligandos, es



La semirreacción de reducción del oxígeno en disolución básica es



Al multiplicar la semirreacción del cobre por cuatro y sumar, se obtiene



Ambos miembros tienen una carga total de -20 .

6.3 — Disolución neta del oro

Multiplique la reacción de 6.1 por cuatro y sume la reacción de regeneración de 6.2. Se cancelan las siguientes especies:

- Cuatro iones tetraaminocobre(II) y cuatro iones tris(tiosulfato)cuprato(I).
- Dieciséis moléculas de amoníaco.
- Doce de los veinte iones tiosulfato que aparecen inicialmente en el miembro de los reactivos.

El resultado es



Así, cada uno de los cuatro átomos de oro pierde un electrón y una molécula de oxígeno acepta los cuatro electrones. El complejo de cobre se regenera, lo que explica su función catalítica.

6.4 — Geometrías de coordinación

Ambos complejos contienen oro(I), que tiene una configuración $5d^{10}$ y forma característicamente complejos lineales con dos átomos donadores.

En el **diaminooro(I)**, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, cada ligando amoníaco dona el par de electrones no compartido de su átomo de nitrógeno.

- Dibuje el oro en el centro de una disposición rectilínea **N–Au–N**.
- Una tres átomos de hidrógeno a cada nitrógeno.
- Indique que el ángulo N–Au–N es de 180° y encierre el complejo entre corchetes con una carga total de $+1$.

En el **bis(tiosulfato)aurato(I)**, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, cada ligando tiosulfato se une a través de su átomo de azufre terminal: el átomo de azufre que no está unido a oxígeno. El ion blando oro(I) favorece la coordinación a este átomo donador de azufre.

- Dibuje una disposición rectilínea **S–Au–S** con un ángulo de 180° .
- Cada átomo de azufre coordinante está unido a un segundo átomo de azufre que lleva tres átomos de oxígeno.

- Encierre el complejo completo entre corchetes con una carga total de 3[−].

La geometría lineal se refiere a los dos átomos donadores y al oro; no exige que todos los átomos de los ligandos se encuentren sobre esa línea.

6.5 — Porcentaje presente como complejo con tiosulfato

Los equilibrios de formación son



y



Sus constantes de formación dan

$$K_{f,N} = \frac{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Al dividir, se elimina la concentración de oro(I) libre:

$$\frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

Para comprobar la contribución del oro(I) no complejoado, se utiliza el balance de materia del oro:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}.$$

Utilizando los valores numéricos de las concentraciones en mol dm^{-3} ,

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

Por tanto,

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La contribución del ion libre es despreciable. Las concentraciones de los complejos son

$$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando los valores sin redondear, el porcentaje solicitado es

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099 \dots \% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — Desproporción del tetratiónato

Las sumas de los números de oxidación del azufre en el tetratiónato, el tritiónato y el tiosulfato son, respectivamente,

Ion	Suma para el azufre	Promedio para el azufre
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

La formación de tritiónato aumenta el estado de oxidación medio del azufre, mientras que la formación de tiosulfato lo disminuye, lo que concuerda con una desproporción.

Supongamos que a iones tetrionato producen b iones tritronato y c iones tiosulfato. La conservación del azufre y el balance de electrones exigen

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

Estas relaciones dan la proporción de números enteros más pequeños

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

Al ajustar el oxígeno, el hidrógeno y la carga con hidróxido y agua, se obtiene



Hay 16 átomos de azufre, 30 átomos de oxígeno y 6 átomos de hidrógeno en cada miembro; ambos miembros tienen una carga de -14 .

6.7 — Oxidación del tiosulfato por un exceso de oxígeno

Al ajustar el azufre y la carga, se obtienen dos iones tiosulfato por cada ion tritronato y cada ion sulfato.

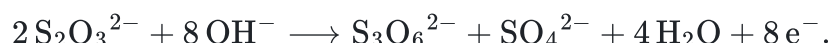
La suma de los números de oxidación del azufre aumenta de

$$2(+4) = +8$$

a

$$(+10) + (+6) = +16.$$

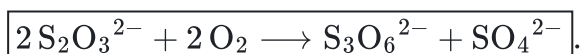
Por tanto, se liberan ocho electrones. La semirreacción de oxidación correspondiente en disolución básica es



Dos moléculas de oxígeno aceptan estos electrones:



Al sumar y cancelar los electrones, el hidróxido y el agua, se obtiene



Ambos miembros contienen cuatro átomos de azufre y diez átomos de oxígeno y tienen una carga de -4 .

Nombres de las especies y SMILES

Los complejos de coordinación que figuran a continuación utilizan SMILES con enlaces dativos: las flechas apuntan desde los átomos donadores hacia el metal. Estos codifican la conectividad, pero las geometrías de coordinación lineales del oro deben especificarse por separado, como en 6.4. Los oxoaniones de azufre se representan mediante una descripción localizada de los enlaces y las cargas.

Especie y nombre	SMILES
Au, átomo de oro	[Au]
Au^+ , ion oro(I)	[Au+]
NH_3 , amoníaco	N
O_2 , dioxígeno	O=O
H_2O , agua	O
OH^- , ion hidróxido	[OH-]

Especie y nombre	SMILES
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ion tiosulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, ion diaminooro(I)	<chem>[NH3]->[Au+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, ion bis(tiosulfato)aurato(I)	<chem>[Au+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ion tetraaminocobre(II)	<chem>[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, ion diaminocobre(I)	<chem>[NH3]->[Cu+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, ion tris(tiosulfato)cuprato(I)	<chem>[Cu+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])(<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, ion tetrationato	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, ion tritionato	<chem>[O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]</chem>
SO_4^{2-} , ion sulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

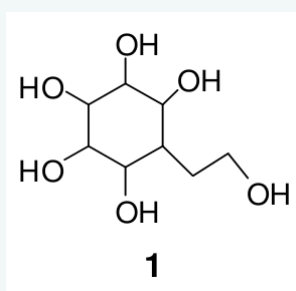
El SMILES del átomo de oro no representa la red metálica extendida del oro sólido.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Síntesis de un carbaazúcar

Los carbohidratos son componentes esenciales de las células vivas y una fuente de energía para los animales. Incluyen tanto azúcares simples de moléculas pequeñas como sustancias macromoleculares. Cuando el oxígeno del anillo (oxígeno endocíclico) de los azúcares se sustituye por un grupo metileno, los compuestos formados se denominan *pseudoazúcares* o *carbaazúcares*. Dado que los carbaazúcares son estables frente a la hidrólisis por ácidos y enzimas, varios de ellos han encontrado aplicación en el campo de la inhibición de las glicosidasas.

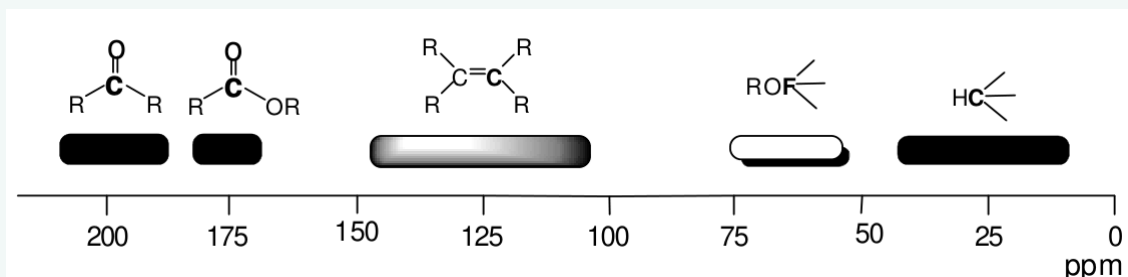
A continuación se describen las síntesis totales de dos carbaazúcares isoméricos con el esqueleto **1**.



La síntesis total de **1** comienza con una reducción del benceno mediante sodio en amoníaco líquido para dar **A**. El espectro de RMN de C-13 de **A** consta de dos señales a 124.0 y 26.0 ppm.

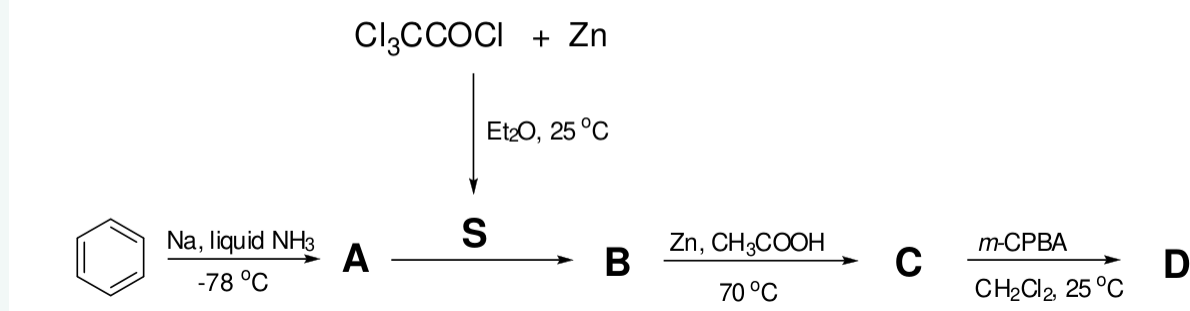
El cloruro de tricloroacetilo, en presencia de Zn, da una especie reactiva **S** (véase el Esquema 7.1). Un equivalente de **S** experimenta una cicloadición [2+2] con **A** para formar un producto racémico **B**. La reacción de **B** con Zn en ácido acético da **C**. El compuesto **C** contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno. El espectro de RMN de C-13 de **C** presenta tres señales de carbonos sp^2 a 210.0, 126.5 y 125.3 ppm.

La reacción de **C** con un equivalente de ácido *m*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA) en cloruro de metileno da **D** como producto mayoritario. El espectro de RMN de C-13 de **D** también presenta tres señales en la región sp^2 a 177.0, 125.8, 124.0 ppm.



Intervalos de desplazamiento químico en RMN de ^{13}C de grupos funcionales típicos

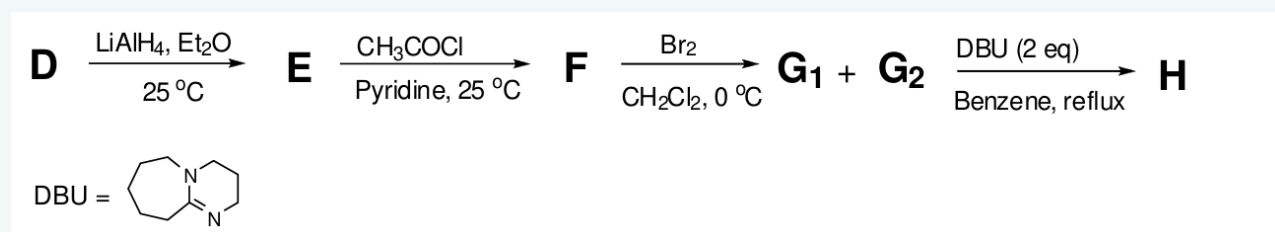
Scheme 7.1:



Esquema 7.1:

7.1 Dibuje las estructuras de **A**, **B**, **C**, **D** y del intermedio **S**.

La reducción de **D** con $LiAlH_4$ produce **E**, que reacciona con un exceso de cloruro de acetilo en piridina para dar **F** (Esquema 7.2).



Esquema 7.2:

7.2 Dibuje las estructuras (utilice un enantiómero) de **E** y **F** empleando la notación de cuñas sólidas y discontinuas. Asigne las configuraciones (*R* o *S*) de los átomos de carbono asimétricos de **E**.

El compuesto **F** (utilice el enantiómero dibujado) reacciona con bromo para dar los estereoisómeros **G₁** y **G₂**.

7.3 Dibuje las estructuras de **G₁** y **G₂** empleando la notación de cuñas sólidas y discontinuas.

Una mezcla de **G₁** y **G₂** reacciona con dos equivalentes de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), que es una base amínica fuerte, para dar **H**.

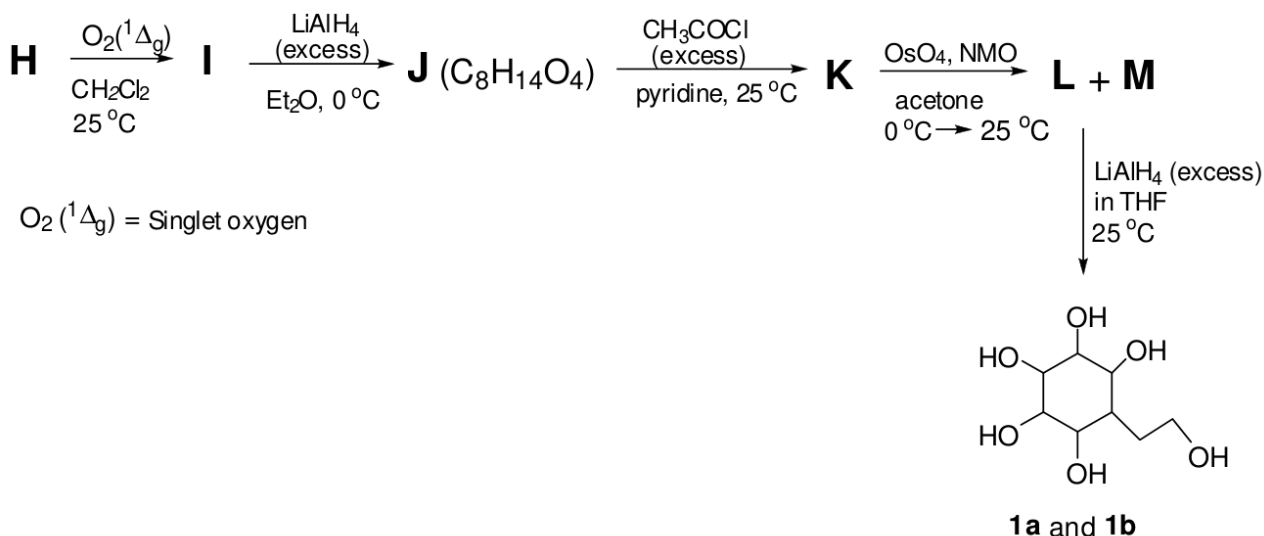
7.4 Dibuje la estructura de **H** empleando la notación de cuñas sólidas y discontinuas.

La reacción de **H** con oxígeno singlete (generado in situ) da **I**. Aunque teóricamente son posibles dos isómeros, **I** se forma como único isómero debido al impedimento estérico y a la repulsión electrónica.

La reacción de **I** con un exceso de LiAlH_4 da lugar a la formación de **J** (véase el Esquema 7.3). El espectro de RMN de C-13 de **J** muestra 8 señales, dos de ellas en la región sp^2 .

La reacción de **J** con un exceso de cloruro de acetilo en presencia de piridina produce **K**. La reacción posterior de **K** con OsO_4 en presencia de 4-óxido de 4-metilmorfolina (NMO) da los estereoisómeros **L** y **M**. Al reducirse con un exceso de LiAlH_4 , **L** y **M** dan los estereoisómeros **1a** y **1b**, respectivamente.

Scheme 7.3:



Esquema 7.3:

7.5 Dibuje las estructuras de **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** y **1b** empleando la notación de cuñas sólidas y discontinuas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Convención de dibujo. Utilice un hexágono plano numerado en sentido horario: C_1 en la parte inferior derecha, C_2 abajo, C_3 en la parte inferior izquierda, C_4 en la parte superior izquierda, C_5 arriba y C_6 en la parte superior derecha. Estas etiquetas fijas permiten seguir los átomos a lo largo de la síntesis; son independientes de los localizadores de los nombres sistemáticos.

Un **+** indica una cuña sólida hacia el lector; un **−** indica una cuña discontinua que se aleja del lector. Escriba **OAc** para representar $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. A partir de **E**, el enlace de C_1 a la cadena lateral de hidroxietilo o acetoxietilo es siempre **+**.

Los SMILES de **B–D** muestran un miembro de cada par racémico. Todas las estructuras posteriores corresponden a ese enantiómero elegido. Las etiquetas **G₁/G₂**, así como **L/M** junto con **1a/1b**, pueden intercambiarse de manera coherente.

- 7.1

A — ciclohexa-1,4-dieno: C1=CCC=CC1

S — diclorocetena: O=C=C(Cl)Cl

B — cis-8,8-diclorobiciclo[4.2.0]oct-3-en-7-ona racémica:

O=C1C(Cl)(Cl)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

C — cis-biciclo[4.2.0]oct-3-en-7-ona racémica:

O=C1C[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

D — cis-7-oxabicyclo[4.3.0]non-3-en-8-ona racémica:

O=C1C[C@H]2[C@@H](O1)CC=CC2

En **B** y **C**, una ciclobutanona está fusionada en cis al ciclohexeno. En **D**, se inserta un oxígeno entre el carbono carbonílico y el carbono cabeza de puente adyacente, dando una lactona de cinco miembros fusionada en cis.

- 7.2

E — (1S,6S)-6-(2-hidroxietil)ciclohex-3-en-1-ol:

OCC[C@H]1[C@@H](O)CC=CC1

F — acetato de 2-[(1S,6S)-6-acetoxiciclohex-3-en-1-il]etilo:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)CC=CC1

Ambos tienen $C_4 = C_5$. En **E**, el grupo hidroxietilo de C_1 y el OH de C_2 son **+**, por lo tanto, cis. Ambos carbonos asimétricos son *S*. En **F**, sustituya ambos hidrógenos de los grupos alcohol por grupos acetilo sin cambiar ninguna de las dos configuraciones.

- 7.3

Ambos productos son estereoisómeros del **acetato de 2-(2-acetoxi-4,5-dibromociclohexil)etilo**.

G₁:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@@H](Br)[C@H](Br)C1

Dibuje C_4 -Br **+** y C_5 -Br **-**.

G₂:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C[C@H](Br)[C@@H](Br)C1

Dibuje C_4 -Br **-** y C_5 -Br **+**.

La cadena lateral original de C_1 y el OAc de C_2 siguen siendo **+** en ambos productos.

- 7.4

H — acetato de 2-(6-acetoxiciclohexa-2,4-dien-1-il)etilo:

CC(=O)OCC[C@H]1[C@@H](OC(C)=O)C=CC=C1

Dibuje el dieno conjugado $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$, manteniendo los enlaces **+** a la cadena lateral de C_1 y al OAc de C_2 .

• 7.5

I — acetato de 2-(8-acetoxi-2,3-dioxabicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-il)etilo, el endoperóxido:



Dibuje un puente $-O-O-$ entre C_3 y C_6 , con ambos enlaces carbono-oxígeno $-$. El doble enlace restante es $C_4 = C_5$.

J — 3-(2-hidroxietil)ciclohex-5-eno-1,2,4-triol:



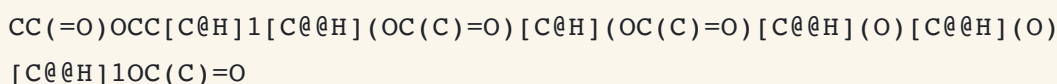
Dibuje $C_2-OH +$, $C_3-OH -$ y $C_6-OH -$, con $C_4 = C_5$.

K — acetato de 2-(2,5,6-triacetoxiciclohex-3-en-1-il)etilo:

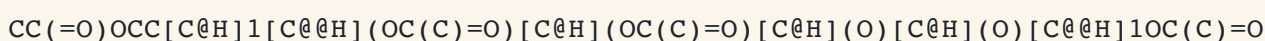


Es el tetraacetato de **J**, que conserva todas las configuraciones.

L — acetato de 2-(2,3,6-triacetoxi-4,5-dihidroxiciclohexil)etilo, diastereómero L:



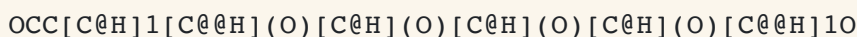
M — acetato de 2-(2,3,6-triacetoxi-4,5-dihidroxiciclohexil)etilo, diastereómero M:



1a — 6-(2-hidroxietil)ciclohexano-1,2,3,4,5-pentol, estereoisómero 1a:



1b — 6-(2-hidroxietil)ciclohexano-1,2,3,4,5-pentol, estereoisómero 1b:



Sus representaciones precisas mediante cuñas sólidas y discontinuas son:

Compuesto	Sustituyente en C_2	Sustituyente en C_3	Sustituyente en C_4	Sustituyente en C_5	Sustituyente en C_6
L	OAc +	OAc -	OH +	OH +	OAc -
M	OAc +	OAc -	OH -	OH -	OAc -
1a	OH +	OH -	OH +	OH +	OH -
1b	OH +	OH -	OH -	OH -	OH -

Solución

Para las reducciones, las ecuaciones siguientes utilizan equivalentes formales de hidrógeno reductor: $2 [H]$ representa $2 H^+ + 2 e^-$ en una semirreacción de reducción orgánica ajustada. El reductor indicado y el tratamiento posterior aportan estos equivalentes.

7.1 — Identificación de A, S, B, C y D

El benceno, $c1ccccc1$, se reduce al dieno no conjugado **A**:



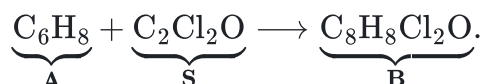
El ciclohexa-1,4-dieno tiene cuatro carbonos alquénicos equivalentes y dos carbonos metilénicos equivalentes. Por ello, presenta exactamente los dos entornos de carbono observados:

$$\delta_{\text{alqueno}} = 124.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{metileno}} = 26.0 \text{ ppm}.$$

El cloruro de tricloroacetilo, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, experimenta una descloración mediada por zinc para dar la **diclorocetena S**:

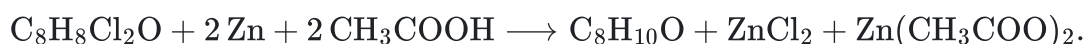


El carbono central de la cetena tiene una geometría aproximadamente lineal. Su doble enlace carbono-carbono experimenta una cicloadición [2+2] con uno de los dobles enlaces de **A**, produciendo el anillo cetónico de cuatro miembros de **B**:



Se conserva la configuración relativa del alqueno, dando un producto **fusionado en cis**. El ataque por cualquiera de las dos caras del dieno aquiral produce los dos enantiómeros en cantidades iguales.

El zinc en ácido acético, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, sustituye ambos átomos de cloro por hidrógeno:



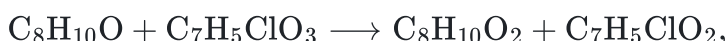
Así, **C** es la ciclobutanona bicíclica correspondiente sin cloro. Sus tres señales sp^2 se asignan de la siguiente manera:

Desplazamiento químico	Asignación
210.0 ppm	Carbono carbonílico de la cetona
126.5, 125.3 ppm	Los dos carbonos alquénicos no equivalentes

El siguiente reactivo es el **ácido 3-cloroperoxibenzoico**, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$. El cambio de un carbonilo de cetona a 210.0 ppm a un carbonilo de éster a 177.0 ppm, junto con la conservación de dos señales alquénicas, permite identificar una **oxidación de Baeyer-Villiger**.

El carbono cabeza de puente, más sustituido, migra preferentemente frente al carbono metilénico. Por tanto, el oxígeno se inserta entre el carbono cabeza de puente y el carbono carbonílico, expandiendo la ciclobutanona para formar la lactona de cinco miembros **D**. La migración conserva la configuración.

La oxidación ajustada es

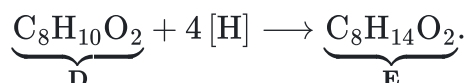


donde el subproducto ácido es el **ácido 3-clorobenzoico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1cccc}(\text{Cl})\text{c1}$.

Una epoxidación del alqueno eliminaría las dos señales de los carbonos alquénicos y conservaría el carbonilo de cetona; esto no concuerda con el espectro observado.

7.2 — Reducción, acetilación y configuraciones de E

El hidruro de litio y aluminio, $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$, reduce el carbonilo de la lactona y abre su anillo:



Se rompe el enlace acilo-oxígeno. El oxígeno ya unido a C_2 se convierte en su grupo hidroxilo, mientras que el antiguo carbono carbonílico se convierte en el carbono terminal de la cadena lateral $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en C_1 . En consecuencia, los dos sustituyentes permanecen **cis**.

En el dibujo elegido, ambos enlaces a los sustituyentes son cuñas sólidas y los hidrógenos de ambos estereocentros apuntan hacia atrás. Las prioridades CIP son:

Centro	Prioridad 1	Prioridad 2	Prioridad 3	Prioridad 4
C_1	Recorrido del anillo por C_2	Cadena lateral de hidroxietilo	Recorrido del anillo por C_6	H
C_2	OH	Recorrido del anillo por C_1	Recorrido del anillo por C_3	H

En C_1 , la cadena lateral tiene mayor prioridad que el recorrido por C_6 porque su carbono terminal encuentra un oxígeno antes que el recorrido competidor del anillo. En la proyección especificada, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ tiene sentido antihorario en ambos centros con el H orientado hacia atrás. Por lo tanto,

$$\boxed{C_1 = S, \quad C_2 = S.}$$

Estos centros corresponden a las posiciones 6 y 1, respectivamente, en el nombre sistemático de **E**. La elección de la imagen especular daría **R**, **R**.

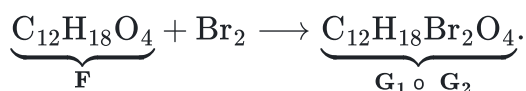
El cloruro de aceto, CC(=O)Cl, acetila ambos alcoholes. La piridina, n1ccccc1, captura el cloruro de hidrógeno en forma de cloruro de piridinio, [Cl-].[nH+]1ccccc1:



La acetilación modifica los sustituyentes del oxígeno sin romper ninguno de los dos enlaces entre un carbono estereogénico y un oxígeno, dando **F** con las configuraciones inalteradas.

7.3 — Bromación para dar G_1 y G_2

El bromo, BrBr, se adiciona al doble enlace $C_4 = C_5$:



El alqueno forma un intermedio bromonio puenteado. El bromuro lo abre desde la cara opuesta, de modo que la adición es **anti** y los dos átomos de bromo son **trans**.

Las dos caras del alqueno son diastereotópicas porque **F** ya contiene estereocentros. Por ello, la adición por cada una de las caras da los dos diastereómeros indicados en las Respuestas:

$$\mathbf{G}_1 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (+, -),$$

$$\mathbf{G}_2 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (-, +).$$

7.4 — Doble eliminación para dar **H**

El DBU, **1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno**, tiene el SMILES C1CCC2=NCCCN2CC1.

En una conformación de silla reactiva de cualquiera de los dibromuros, los átomos de bromo vecinales trans pueden ocupar posiciones axiales. Cada uno tiene entonces un hidrógeno axial antiperiplanar en un carbono metilénico adyacente. Dos eliminaciones E2 eliminan:

- el bromo en C_4 y un hidrógeno en C_3 ;
- el bromo en C_5 y un hidrógeno en C_6 .

Esto da el dieno conjugado

$$\boxed{C_3 = C_4 - C_5 = C_6}.$$

Ambos dibromuros convergen en **H**, ya que los estereocentros creados durante la bromación se convierten en carbonos alquénicos trigonales.

La reacción ajustada es

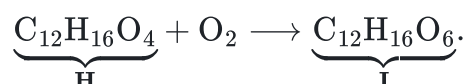


La sal es el **bromhidrato de DBU**, $[\text{Br}^-] \cdot \text{C}_1\text{CCC2}=[\text{NH}^+]\text{CCCN2CC1}$. Se conservan las configuraciones originales en C_1 y C_2 .

7.5 — Formación del endoperóxido y finalización de la síntesis de los carbaazúcares

Formación de I. El dióxígeno singlete tiene el SMILES de conectividad $\text{O}=\text{O}$; su estado electrónico $^1\Delta_g$ debe especificarse por separado porque los SMILES ordinarios no codifican ese estado.

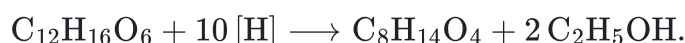
Experimenta una cicloadición $[4+2]$ con el dieno conjugado:



Los dos nuevos enlaces carbono–oxígeno se forman en C_3 y C_6 , y el doble enlace restante es $C_4 = C_5$. Los sustituyentes cis de C_1 y C_2 ocupan la cara **+**. La aproximación desde la cara opuesta minimiza las repulsiones estéricas y electrónicas indicadas. Así, ambos enlaces carbono–oxígeno del puente peróxido son **–**.

Formación de J. El exceso de hidruro de litio y aluminio reduce el enlace peróxido y ambos grupos acetato. Los enlaces carbono–oxígeno en C_3 y C_6 permanecen intactos, por lo que ambos grupos hidroxilo resultantes conservan la configuración **–**.

La reducción de cada acetato requiere cuatro equivalentes formales de hidrógeno y libera **etanol**, CCO . La ruptura del peróxido requiere dos más:



Por lo tanto, el producto tiene:

- una cadena lateral de hidroxietilo en C_1 , **+**;
- OH en C_2 , **+**;
- OH en C_3 y C_6 , ambos **–**;
- un doble enlace, $C_4 = C_5$.

Esto da la fórmula indicada $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Sus ocho carbonos no son equivalentes, y exactamente dos son sp^2 , como requieren los datos de RMN.

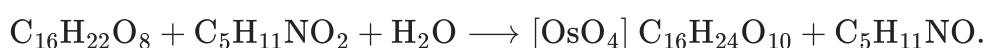
Formación de K. Se acetilan los cuatro grupos hidroxilo:



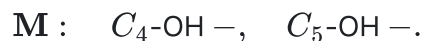
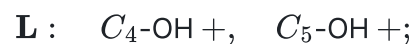
Así, **K** es el tetraacetato de **J**, con la estereoquímica inalterada y el mismo doble enlace $C_4 = C_5$.

Formación de L y M. El tetróxido de osmio, $\text{O}=[\text{Os}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$, se adiciona al alqueno a través de un éster de osmiato cíclico. La hidrólisis produce un **diol vecinal syn**.

El cooxidante es el **4-óxido de 4-metilmorfolina**, $\text{C}[\text{N}^+]\text{1}([\text{O}^-])\text{CCOCC1}$; su producto reducido es la **4-metilmorfolina**, CN1CCOCC1 . La transformación neta ajustada, incluido el tratamiento hidrolítico posterior, es

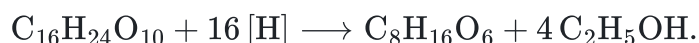


La adición por cada una de las caras da:



Todas las configuraciones establecidas previamente permanecen inalteradas.

Formación de 1a y 1b. Por último, el exceso de hidruro de litio y aluminio elimina los cuatro grupos protectores acetato. Para cualquiera de los diastereómeros,



Por tanto, las transformaciones son



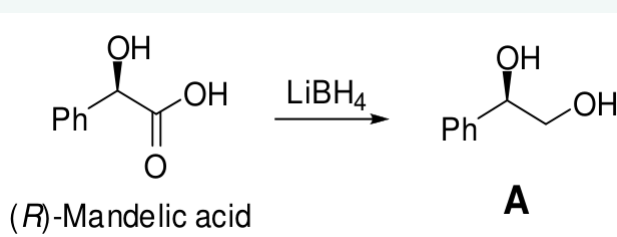
Cada producto final contiene cinco grupos hidroxilo en el anillo y un grupo hidroxilo terminal en la cadena lateral. Los dos carbaazúcares difieren en C_4 y C_5 , los centros introducidos durante la dihidroxilación syn mediada por osmio.

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

Problema 8: Química clic

La química clic es un concepto químico introducido por K. B. Sharpless en 2001 que describe un conjunto de reacciones químicas que generan sustancias de forma rápida, fiable y cuantitativa mediante la unión de moléculas a través de pequeñas unidades en condiciones suaves. Esta metodología se ha aplicado recientemente como etapa clave en la siguiente síntesis de compuestos bicíclicos.

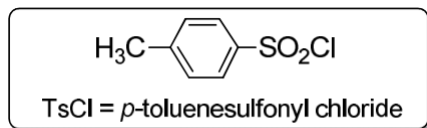
El ácido mandélico es un compuesto natural versátil que se utiliza ampliamente como fuente de quiralidad («chiral pool») en síntesis. La reducción del ácido (*R*)-mandélico con LiBH_4 proporciona **A**.



La reacción de **A** con un equivalente de cloruro de *p*-toluenosulfonilo da **B** (Esquema 8.1). El calentamiento de **B** en piridina produce **C**. Durante esta transformación, los compuestos **B** y **C** conservan sus configuraciones absolutas.



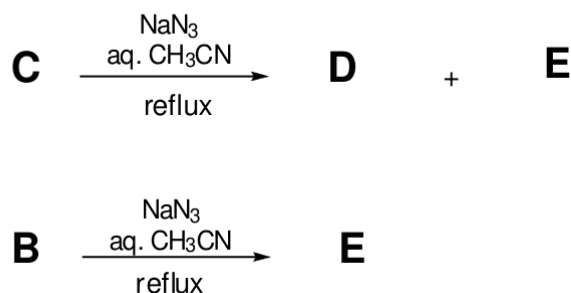
Esquema 8.1:



8.1 Dibuje las estructuras de **B** y **C** con la estereoquímica correcta. Utilice la notación de cuñas sólidas y discontinuas en todo este problema.

La reacción de **C** con azida de sodio en acetonitrilo acuoso da una mezcla de regioisómeros enantiopuros **D** y **E** en una proporción de 3 : 1 (Esquema 8.2). Por otro lado, el compuesto **B** proporciona **E** como único producto en las mismas condiciones.

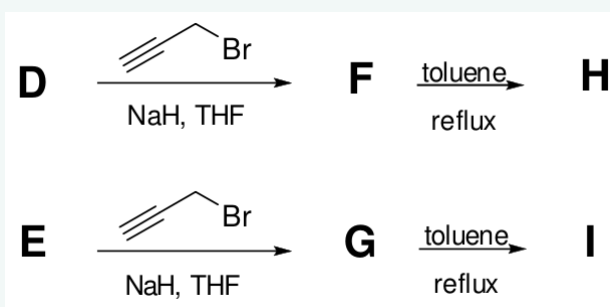
Scheme 8.2:



Esquema 8.2:

8.2 Dibuje las estructuras de **D** y **E** con la estereoquímica correcta.

Parte I: Los compuestos **D** y **E** se someten por separado a una reacción con 3-bromoprop-1-ino mediada por NaH para obtener **F** y **G**, respectivamente (Esquema 8.3). El calentamiento de **F** y **G** por separado en tolueno da los productos bicíclicos **H** e **I**, respectivamente.

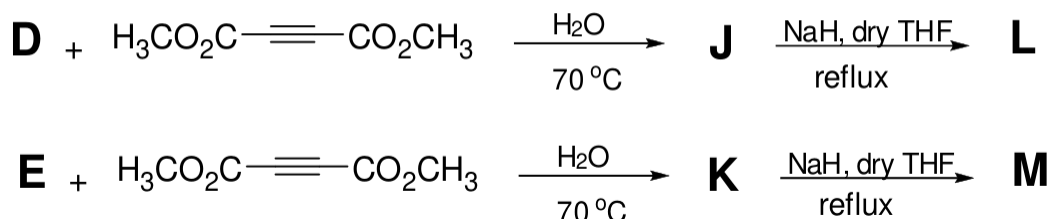


Esquema 8.3:

8.3 Dibuje la estructura de los compuestos **F**, **G**, **H** e **I** con la estereoquímica correcta.

Parte II: La reacción de **D** y **E** por separado con acetilendicarboxilato de dimetilo en agua a 70 °C forma los regioisómeros monocíclicos ópticamente activos **J** y **K**, respectivamente (Esquema 8.4). El tratamiento posterior de **J** y **K** con NaH da los productos bicíclicos finales **L** y **M**, respectivamente, ambos de fórmula C₁₃H₁₁N₃O₄.

Scheme 8.4:



Esquema 8.4:

8.4 Dibuje las estructuras de los compuestos **J**, **K**, **L** y **M** con la estereoquímica correcta.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Todas las configuraciones indicadas a continuación se refieren al estereocentro que lleva el grupo fenilo. Los nombres de los compuestos bicíclicos describen explícitamente el núcleo heterocíclico fusionado.

• 8.1

B: 4-Metilbencenosulfonato de (2*R*)-2-hidroxi-2-feniletilo.

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

C: (2*R*)-2-Feniloxirano, también llamado óxido de (*R*)-estireno.

SMILES: c1ccccc1[C@@H]1CO1

• 8.2

D: (2*S*)-2-Azido-2-feniletan-1-ol, el producto mayoritario.

SMILES: OC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

E: (1*R*)-2-Azido-1-feniletan-1-ol, el producto minoritario obtenido a partir de **C** y el único producto obtenido a partir de **B**.

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

F: 3-[(2*S*)-2-Azido-2-feniletoksi]prop-1-ino.

SMILES: C#CCOC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

G: 3-[(1*R*)-2-Azido-1-feniletoksi]prop-1-ino.

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

H: (2*S*)-2-Fenil-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dieno.

SMILES: c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COCc12

I: (3*R*)-3-Fenil-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dieno.

SMILES: c1nnn2C[C@H](c3ccccc3)OCc12

• 8.4

J: 1-[(1*S*)-2-Hidroxi-1-feniletíl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](O)c2ccccc2)c1C(=O)OC

K: 1-[(2*R*)-2-Hidroxi-2-feniletíl]-1*H*-1,2,3-triazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo.

SMILES: COC(=O)c1nnn(C[C@H](O)c2ccccc2)c1C(=O)OC

L: (2*S*)-5-Oxo-2-fenil-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dieno-7-carboxilato de metilo.

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@@H](c3ccccc3)COC(=O)c12

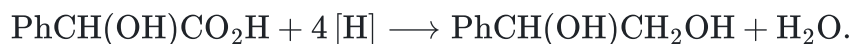
M: (3*R*)-5-Oxo-3-fenil-4-oxa-1,8,9-triazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dieno-7-carboxilato de metilo.

SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@@H](c3ccccc3)OC(=O)c12

Solución

Aquí, Ph representa fenilo, Me, metilo, y Ts, *p*-toluenosulfonilo.

El material de partida es el ácido (*R*)-mandélico, O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1. La reducción da **A**, (1*R*)-1-feniletano-1,2-diol, OC[C@H](O)c1ccccc1. El balance formal de la reducción orgánica es



Aquí, $[\text{H}]$ representa los equivalentes reductores aportados por el borohidruro de litio, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, seguidos de la protonación durante el tratamiento posterior de la mezcla de reacción; el agua tiene el SMILES O. El estereocentro existente se conserva.

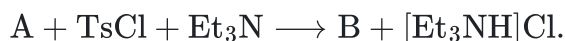
Convención de representación con cuñas sólidas y discontinuas. Para cada producto, sitúe el grupo fenilo abajo a la izquierda y la cadena lateral carbonada abajo a la derecha del estereocentro, utilizando enlaces ordinarios como en el dibujo de **A**. Sitúe el oxígeno o el nitrógeno directamente unido por encima de ese carbono:

- Para **B, C, E, G, I, K y M**, dibuje este enlace con el heteroátomo como una **cuña sólida**, con el hidrógeno dirigido en sentido opuesto al observador.
- Para **D, F, H, J y L**, dibújelo como una **cuña discontinua**, con el hidrógeno dirigido hacia el observador.

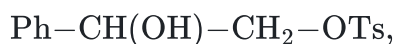
En esta orientación, estas son, respectivamente, las configuraciones *R* y *S*. Las conexiones de los anillos se especifican a continuación; los dibujos no implican una conformación fija de los anillos flexibles.

8.1 — Identificación de B y C

Un equivalente de cloruro de *p*-toluenosulfonilo, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, convierte el grupo hidroxilo primario menos impedido de **A** en un tosilato:



La trietilamina, CCN(CC)CC, acepta el protón y forma cloruro de trietilamonio, CC[NH+](CC)CC.[Cl-]. Por tanto, **B** tiene la conectividad



con el estereocentro *R* original.

Al calentar, el oxígeno del hidroxilo restante ataca al carbono primario que lleva el grupo tosilato. El desplazamiento intramolecular cierra el anillo epoxídico de tres miembros, mientras que la piridina acepta el protón del hidroxilo:



La piridina es n1cccc1; el ion piridinio es c1cc[nH+]cc1; el *p*-toluenosulfonato es Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.

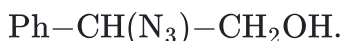
La sustitución ocurre en el carbono terminal no estereogénico. El enlace carbono–oxígeno bencílico permanece intacto, por lo que **C** es (*R*)-2-feniloxirano.

Para dibujar **C**, conecte el oxígeno del hidroxilo del esqueleto original de **A** con su carbono terminal adyacente, formando el triángulo que contiene el oxígeno, el carbono que lleva el grupo fenilo y CH₂. La retención indicada también excluye una vía que implique un desplazamiento en el estereocentro bencílico.

8.2 — Identificación de D y E

La azida de sodio, [Na+].[N-]=[N+]=[N-], aporta el ion azida, [N-]=[N+]=[N-]. El ataque por la cara posterior puede abrir **C** en cualquiera de los dos carbonos.

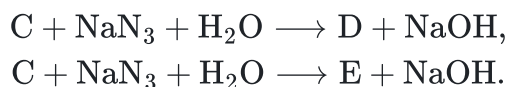
1. **Ataque al carbono bencílico:** el enlace carbono–oxígeno bencílico se rompe y ese estereocentro experimenta una inversión. El oxígeno original del epóxido permanece en el carbono terminal y se protona. Esto da **D**, el azidoalcohol *S*:



2. **Ataque al carbono terminal:** el enlace carbono–oxígeno terminal se rompe, mientras que el enlace carbono–oxígeno bencílico se conserva. Esto da **E**, el azidoalcohol *R*:

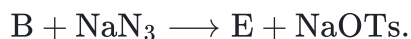


Las vías de apertura, ajustadas por separado, son



El hidróxido de sodio es [Na+].[OH-]. La proporción de productos indicada es **D : E = 3 : 1**.

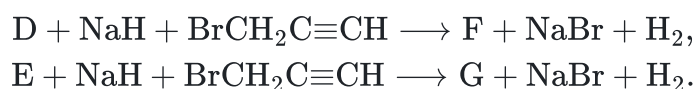
La reacción de **B** establece de forma independiente la identidad de **E**. La azida sustituye directamente al tosilato terminal:



El *p*-toluenosulfonato de sodio es [Na+].Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1. Como esta sustitución no ocurre en el estereocentro, su configuración *R* se conserva.

8.3 — Identificación de F, G, H e I

El hidruro de sodio, [Na+].[H-], elimina el protón del alcohol. El nucleófilo de oxígeno resultante desplaza al bromuro del 3-bromoprop-1-ino, o bromuro de propargilo, C#CCBr. Estas síntesis de éteres de Williamson dan



El bromuro de sodio es [Na+].[Br-] y el hidrógeno es [H][H].

En consecuencia:

- **F** tiene la conectividad $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ y conserva la configuración *S*.
- **G** tiene la conectividad $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_2\text{N}_3$ y conserva la configuración *R*.

El calentamiento provoca una **cicloadición** $[3 + 2]$ **intramolecular azida–alquino**:



Los tres nitrógenos de la azida y los dos carbonos del alquino se convierten en los cinco átomos de un 1,2,3-triazol; no se elimina ningún átomo.

Para las siguientes instrucciones de dibujo, numere el triazol consecutivamente como **N1–N2–N3–C4–C5–N1**, siendo N1 el nitrógeno originalmente unido a la cadena carbonada. Estas son las posiciones del triazol, distintas de la numeración bicíclica utilizada en los nombres anteriores.

La cadena de enlace favorece el cierre de un segundo anillo de seis miembros. El carbono del alquino que lleva la cadena de enlace CH_2O se convierte en **C5**, adyacente a N1; el carbono terminal original del alquino se convierte en **C4**, que lleva un hidrógeno.

Las conexiones precisas de los anillos fusionados son:

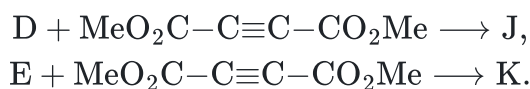
- **H**: Partiendo de N1, recorra el anillo de seis miembros pasando por el carbono de configuración *S* que lleva el grupo fenilo, luego por $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, después por C5 y de vuelta a N1.
- **I**: Partiendo de N1, recorra el anillo de seis miembros pasando por CH_2 , luego por el carbono de configuración *R* que lleva el grupo fenilo, después por $\text{O}-\text{CH}_2$, luego por C5 y de vuelta a N1.

Por tanto, en ambos productos, el anillo de triazol y el anillo de éter de seis miembros comparten el **enlace N1–C5**. Una representación de Kekulé válida tiene dobles enlaces entre N2 y N3 y entre C4 y C5.

Ninguna de las dos cicloadiciones modifica un enlace en el estereocentro. Por tanto, **H** conserva la configuración *S* e **I** conserva la configuración *R*. Sus fórmulas siguen siendo $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, idénticas a las de **F** y **G**.

8.4 — Identificación de J, K, L y M

El acetilenodicarboxilato de dimetilo, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$, experimenta una cicloadición intermolecular azida–alquino con cada azidoalcohol:



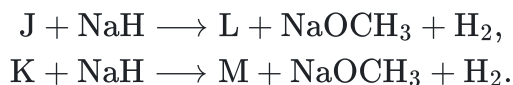
Como el alquino es simétrico, ambos átomos de carbono del triazol llevan un grupo éster metílico. Utilizando la numeración del triazol definida anteriormente:

- **J** tiene un sustituyente $\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ unido a N1 a través de su carbono bencílico de configuración *S*, con CO_2Me tanto en C4 como en C5.
- **K** tiene un sustituyente $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ unido a N1 a través de su CH_2 terminal, de nuevo con CO_2Me tanto en C4 como en C5. Su centro bencílico conserva la configuración *R*.

La regioisomería entre **J** y **K** procede de las distintas conectividades de **D** y **E**.

A continuación, el hidruro de sodio elimina el protón del alcohol restante. El nucleófilo de oxígeno ataca al carbono carbonílico del **éster de C5**, produciendo un éster cíclico de seis miembros. El colapso del intermedio tetraédrico expulsa metóxido. El **éster metílico de C4 permanece intacto**.

Las reacciones ajustadas en las condiciones básicas son



El metóxido de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot \text{C}[\text{O}^-]$.

Para dibujar los productos con precisión:

- **L:** Partiendo de N1 del triazol, recorra el nuevo anillo de seis miembros pasando por el carbono de configuración *S'* que lleva el grupo fenilo, luego por $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$, después por C5 del triazol y de vuelta a N1.
- **M:** Partiendo de N1 del triazol, recorra el nuevo anillo de seis miembros pasando por CH_2 , luego por el carbono de configuración *R* que lleva el grupo fenilo, después por $\text{O}-\text{C}(=\text{O})$, luego por C5 del triazol y de vuelta a N1.

En ambos dibujos, conserve el sustituyente CO_2Me en C4 del triazol. No se produce ninguna sustitución en el estereocentro, por lo que **L** mantiene la configuración *S'* y **M** mantiene la configuración *R*.

La comprobación de la fórmula es



La ciclación elimina de la molécula orgánica los elementos del metanol, CO :



en concordancia con la fórmula especificada tanto para **L** como para **M**.

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