

IChO 2012

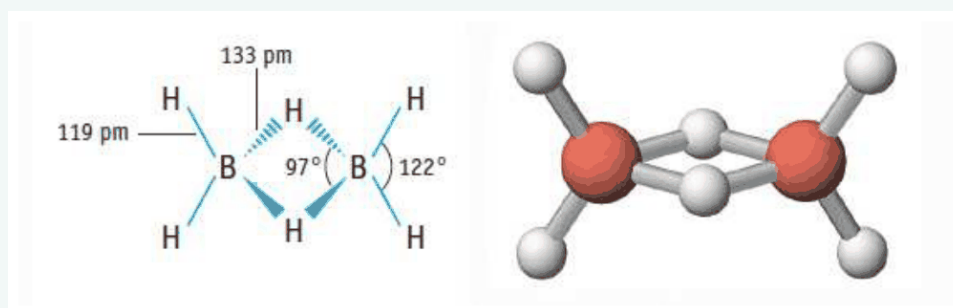
Problemas teóricos y soluciones · Washington D. C., Estados Unidos · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2012/

Problema 1: Hidruros de boro y otros compuestos de boro

A. Hidruros de boro y otros compuestos de boro

La química de los hidruros de boro fue desarrollada por primera vez por Alfred Stock (1876 - 1946). Se han caracterizado más de 20 hidruros de boro moleculares neutros con la fórmula general B_xH_y . El hidruro de boro más sencillo es B_2H_6 , el diborano.



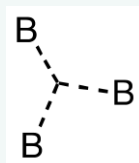
1.1 Utilizando los datos siguientes, deduzca las fórmulas moleculares de otros dos miembros de esta serie de hidruros de boro, **A** y **B**.

Sustancia	Estado (25 °C, 1 bar)	Porcentaje en masa de boro	Masa molar (g mol^{-1})
A	Líquido	83.1	65.1
B	Sólido	88.5	122.2

William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus «estudios sobre las estructuras de los hidruros de boro que esclarecen los problemas del enlace químico». Lipscomb reconoció que, en todos los hidruros de boro, cada átomo de B tiene un enlace normal de 2 electrones con al menos un átomo de H ($B-H$). Sin embargo, existen enlaces adicionales de varios tipos, y desarrolló un esquema para describir la estructura de un borano asignándole un número *styx*, donde:

s = número de puentes $B-H-B$ en la molécula,

t = número de enlaces BBB de 3 centros en la molécula,



y = número de enlaces $B-B$ de dos centros en la molécula,

x = número de grupos BH_2 en la molécula.

El número *styx* de B_2H_6 es 2002.

1.2 Proponga una estructura para el tetraborano, B_4H_{10} , con un número styx de 4012.

1.3 Un compuesto a base de boro está formado por boro, carbono, cloro y oxígeno. Las mediciones espectrales indican que la molécula tiene dos tipos de átomos de B, con geometría tetraédrica y trigonal plana, en una proporción de 1 : 3, respectivamente. Estos espectros también son compatibles con un enlace triple CO. La fórmula molecular del compuesto es B_4CCl_6O . Sugiera una estructura para su molécula.

B. Termoquímica de los compuestos de boro

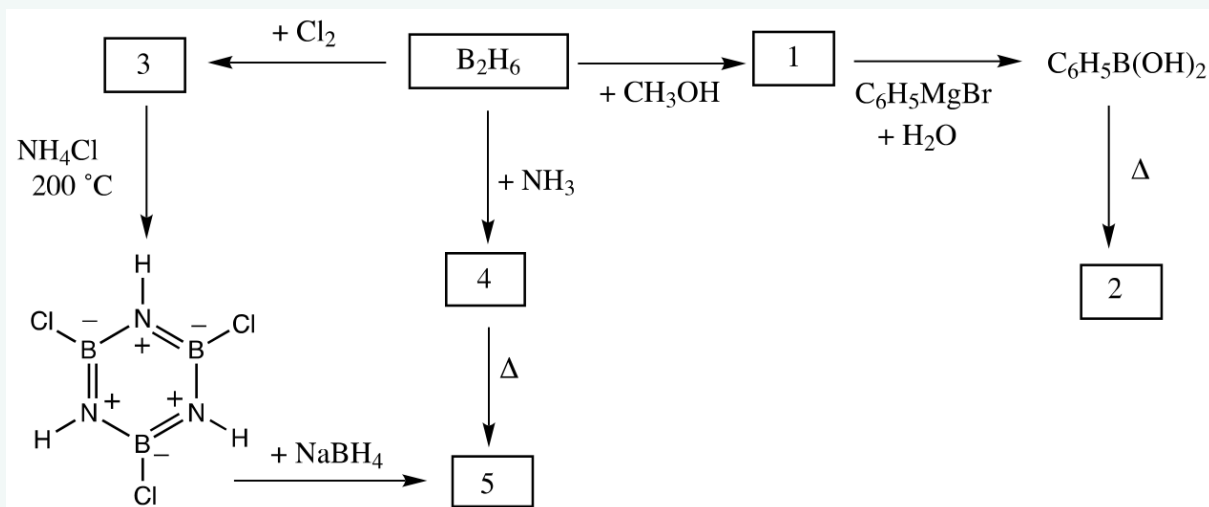
1.4 Estime la entalpía de disociación del enlace sencillo B-B en $B_2Cl_4(g)$ utilizando la siguiente información:

Enlace	Entalpía de disociación del enlace (kJ mol^{-1})
B—Cl	443
Cl—Cl	242

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

C. Química del diborano

1.5 Indique la estructura de cada compuesto numerado en el esquema siguiente. Cada compuesto numerado contiene boro.



NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto **5** es $55^\circ C$.
- En todas las reacciones se utilizan reactivos en exceso.
- El descenso del punto de congelación para 0.312 g del compuesto **2** en 25.0 g de benceno es $0.205^\circ C$. La constante crioscópica del benceno es $5.12 \text{ kg K mol}^{-1}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los SMILES convencionales no pueden codificar directamente un enlace de tres centros y dos electrones. Para las conectividades de los boranos especificadas explícitamente a continuación, los **SMILES de conectividad extendida** utilizan ~ para los contactos que pertenecen a tales enlaces. Estas cadenas requieren la descripción de los enlaces que las acompaña. La parte 1.1 determina fórmulas moleculares, no conectividades únicas de las jaulas, por lo que asignar allí SMILES estructurales requeriría información adicional.

- **1.1:** **A** es pentaborano(11), $\boxed{\text{B}_5\text{H}_{11}}$; **B** es decaborano(14), $\boxed{\text{B}_{10}\text{H}_{14}}$.
- **1.2:** El tetraborano(10), B_4H_{10} , tiene un esqueleto de boro plegado en forma de mariposa: dos átomos BH de la bisagra unidos por un enlace B–B convencional, dos átomos BH_2 en los extremos de las alas y cuatro puentes de hidrógeno que conectan los átomos de la bisagra con los extremos de las alas. SMILES de conectividad extendida: $[\text{BH}]12\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}]1\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim2$.
- **1.3:** El aducto de monóxido de carbono del tris(dicloroboril)borano, $\boxed{(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}}$, con el carbono unido al boro central y un enlace $\text{C}\equiv\text{O}$. SMILES: $\text{ClB}(\text{Cl})[\text{B}-](\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})(\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})\text{C}\#[\text{O}+]$.
- **1.4:** $\boxed{D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}$.
- **1.5:** Los compuestos numerados son:

Número	Identificación y estructura	SMILES
1	Borato de trimetilo, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	<chem>COB(OC)OC</chem>
2	Trifenilboroxina, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$: un anillo de seis miembros con B y O alternados, con un grupo fenilo en cada boro	<chem>c1cccc1B1OB(c2cccc2)OB(c2cccc2)O1</chem>
3	Tricloruro de boro, BCl_3	<chem>ClB(Cl)Cl</chem>
4	Diamoniato de diborano, $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, también llamado borohidruro de diaminoboronio; véase más abajo la alternativa que depende de las condiciones	<chem>[BH2-]([NH3+])[NH3+].[BH4-]</chem>
5	Borazina, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: un anillo plano con B y N alternados y un hidrógeno en cada átomo del anillo	<chem>[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]1</chem>

Para **4**, el **amoniaco–borano** molecular, NH_3BH_3 , SMILES $[\text{NH}3+][\text{BH}3-]$, es otro producto posible del diborano y el amoniaco en condiciones diferentes. El esquema proporcionado no especifica esas condiciones; ambas rutas hacia **5** se presentan ajustadas más abajo.

Solución

1.1 — Fórmulas moleculares

Para un borano B_xH_y de masa molar M y fracción másica de boro w_{B} ,

$$x = \frac{w_{\text{B}}M}{M_{\text{B}}}, \quad y = \frac{(1 - w_{\text{B}})M}{M_{\text{H}}}.$$

Utilizando las masas molares atómicas convencionales $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$:

Para **A**,

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{A: B}_5\text{H}_{11}, \text{ pentaborano(11).}}$$

Para **B**,

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{B: B}_{10}\text{H}_{14}, \text{ decaborano(14).}}$$

Los números de átomos aproximadamente enteros permiten identificar las fórmulas a pesar de la precisión limitada de los datos tabulados.

1.2 — Tetraborano con número *styx* 4012

Los cuatro dígitos exigen:

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

Designa los átomos de boro como B_1, B_2, B_3, B_4 . Una descripción precisa del dibujo requerido es:

- Una B_1 y B_2 mediante un enlace convencional de dos centros y dos electrones. Estos son los **átomos de la bisagra**, cada uno con un hidrógeno terminal.
- Sitúe B_3 y B_4 en los dos extremos de las alas de un esqueleto plegado en forma de mariposa. Cada uno lleva dos hidrógenos terminales.
- Añada un puente de hidrógeno en cada una de las cuatro conexiones $B_1 - B_3$, $B_2 - B_3$, $B_1 - B_4$ y $B_2 - B_4$.
- No incluya ningún enlace BBB de tres centros.

Cada puente es un único enlace B–H–B de tres centros y dos electrones. La mariposa está plegada en torno al enlace central $B_1 - B_2$; la cadena de conectividad no especifica esta conformación.

El número de hidrógenos es

$$2(1) + 2(2) + 4 = 10.$$

Por lo tanto, la estructura tiene cuatro puentes, cero enlaces BBB, un enlace B–B convencional y dos grupos BH_2 terminales: exactamente **4012**.

Una comprobación del recuento de electrones da

$$3(4) + 10 = 22$$

electrones de valencia, distribuidos en seis enlaces B–H terminales, cuatro enlaces de puente de hidrógeno y un enlace B–B:

$$6(2) + 4(2) + 1(2) = 22.$$

1.3 — Estructura de $\text{B}_4\text{CCl}_6\text{O}$

Cuatro átomos de boro en una proporción entre geometría tetraédrica y trigonal plana de 1 : 3 requieren un boro tetracoordinado y tres boros tricoordinados.

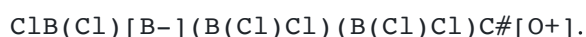
Sitúe un boro en el centro, unido a tres boros periféricos. Una dos átomos de cloro a cada boro periférico. Cada boro periférico tiene entonces tres enlaces —dos enlaces B–Cl y un enlace B–B— y presenta geometría trigonal plana.

La unidad de monóxido de carbono restante se coordina al boro central a través del **carbono**. Esto proporciona el cuarto enlace del boro central y da lugar a una coordinación aproximadamente tetraédrica:



El monóxido de carbono se denomina monóxido de carbono, SMILES `[C-]#[O+]`. El par solitario del carbono proporciona el enlace donador–aceptor.

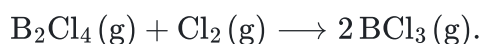
En una representación covalente de Lewis convencional del aducto, el boro central tiene una carga formal de -1 , el oxígeno tiene $+1$ y el carbono tiene un enlace B–C más un enlace triple C–O. Esta es la representación codificada por



Tiene la composición requerida, tres boros periféricos con geometría trigonal plana, un boro central tetraédrico y un enlace triple C–O que se conserva.

1.4 — Entalpía de disociación del enlace B–B

Considere la reacción ajustada



Aquí, B_2Cl_4 es tetraclorodiborano(4), con estructura $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$, SMILES `ClB(Cl)B(Cl)Cl`.

Como el cloro gaseoso es un elemento en su estado estándar,

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0.$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

En el balance neto de enlaces, se rompen un enlace B–B y un enlace Cl–Cl, y se forman dos enlaces B–Cl adicionales:

$$\Delta_r H^\circ \approx D(\text{B}-\text{B}) + D(\text{Cl}-\text{Cl}) - 2D(\text{B}-\text{Cl}).$$

Por lo tanto,

$$-317 = D(\text{B}-\text{B}) + 242 - 2(443),$$

de modo que

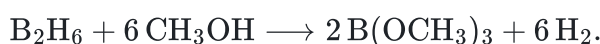
$$\boxed{D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Se trata de una estimación porque considera que la entalpía de enlace B–Cl proporcionada es transferible entre los compuestos.

1.5 — Identificación de los compuestos numerados

Compuesto 1: borato de trimetilo

El metanol sustituye los hidrógenos hidrídicos del diborano por grupos metoxi, liberando hidrógeno. Con metanol en exceso, la reacción ajustada es



Por tanto, **1** es borato de trimetilo, COB(OC)OC . Su boro presenta geometría trigonal plana.

La reacción con bromuro de fenilmagnesio, seguida de hidrólisis, da el ácido fenilborónico mostrado en el esquema. El ácido fenilborónico tiene el SMILES OB(O)c1ccccc1.

Una ecuación global ajustada, que representa el producto de hidrólisis que contiene magnesio como hidroxibromuro de magnesio, es



El grupo fenilo queda unido directamente al boro, mientras que la hidrólisis sustituye los ligandos restantes derivados de los grupos metoxi por grupos hidroxilo.

Compuesto 2: trifenilboroxina

El calentamiento del ácido fenilborónico provoca su condensación mediante enlaces B–O–B. La medición del punto de congelación determina el tamaño del producto.

Para un soluto neutro que no se disocia,

$$\Delta T_f = K_f m.$$

En consecuencia,

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

La masa de disolvente es 0.0250 kg, lo que da

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Utilizando valores intermedios sin redondear,

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

La pérdida de una molécula de agua por cada unidad de ácido fenilborónico deja una unidad repetitiva de composición $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$. Su masa molar es aproximadamente

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, el número de unidades repetitivas es

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

Por lo tanto, **2** es el trímero cíclico, **trifenilboroxina**:



La condensación ajustada es



Dibuje un anillo de seis miembros aproximadamente plano con átomos de boro y oxígeno alternados, colocando un sustituyente fenilo en cada boro. Cada boro presenta geometría trigonal plana. Su SMILES es c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1.

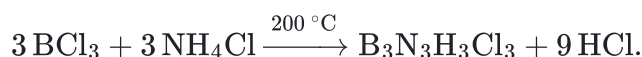
Compuesto 3: tricloruro de boro

El cloro en exceso convierte el diborano en tricloruro de boro:

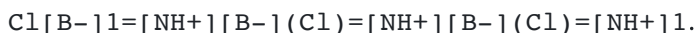


Por tanto, **3** es BCl_3 , c1B(c1)c1, con geometría trigonal plana.

Su reacción con cloruro de amonio a 200 °C produce la B-tricloroborazina dibujada en el esquema:



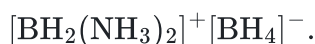
La **B-tricloroborazina** tiene un anillo de seis miembros con B y N alternados, con cloro en cada boro e hidrógeno en cada nitrógeno. Un SMILES de una forma resonante con separación de cargas que corresponde al tipo de dibujo del enunciado es



Las cargas formales y los dobles enlaces alternados describen una forma resonante de Lewis; no implican iones aislados.

Compuesto 4: el aducto de amoniaco

Un producto habitual de la reacción entre diborano y amoniaco es el **diamoniato de diborano**, la sal



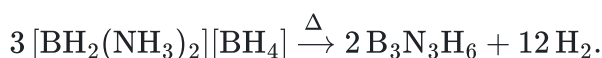
Su formación se ajusta como



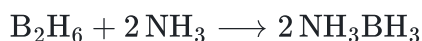
El catión es **diaminoboronio**, $[\text{BH}_2-](\text{NH}_3^+)(\text{NH}_3^+)$, con dos hidrógenos terminales y dos ligandos amoniaco dispuestos de forma aproximadamente tetraédrica alrededor del boro. El anión es **borohidruro**, $[\text{BH}_4-]$, también tetraédrico.

La representación SMILES covalente sitúa cargas formales positivas en los átomos de nitrógeno coordinados y una carga negativa en el boro del catión; su suma es la carga catiónica requerida de +1.

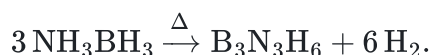
Al calentar, la conversión global ajustada a borazina es



Las condiciones de la reacción con amoniaco no se especifican. Una alternativa molecular es el **amoniaco-borano**, $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \text{BH}_3$, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$, en el que el nitrógeno dona su par solitario al boro. Ambos átomos tienen una coordinación aproximadamente tetraédrica. Sus reacciones correspondientes son



y

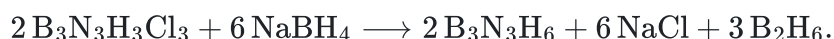


Por lo tanto, ambas formulaciones dan la misma estequiometría global para la conversión de diborano y amoniaco en borazina.

Compuesto 5: borazina

El borohidruro de sodio sustituye los tres sustituyentes B-Cl de la B-tricloroborazina por grupos B-H. El producto cíclico es, por tanto, **borazina**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, lo que concuerda con el punto de ebullición indicado de 55 °C.

Una ecuación ajustada, con el subproducto borano representado como diborano, es



Dibuje un anillo plano de seis miembros con átomos de B y N alternados y un hidrógeno unido a cada átomo del anillo. Cada átomo del anillo presenta una geometría aproximadamente trigonal plana. La donación electrónica del nitrógeno al boro produce enlaces deslocalizados; un SMILES de una forma resonante con separación de cargas es

$[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]1$.

Para completar la información, las otras especies utilizadas en estas ecuaciones tienen los siguientes nombres y SMILES. Las sales iónicas se representan mediante componentes iónicos desconectados; la representación del reactivo de Grignard omite la coordinación del disolvente y la agregación.

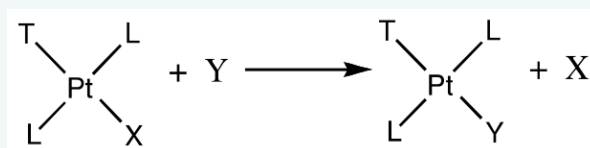
Especie	Nombre	SMILES
B ₂ H ₆	Diborano(6), con dos puentes de hidrógeno de tres centros	Conectividad extendida: <chem>[BH2]1~[H]~[BH2]~[H]~1</chem>
CH ₃ OH	Metanol	<chem>CO</chem>
H ₂	Hidrógeno molecular	<chem>[H][H]</chem>
H ₂ O	Agua	<chem>O</chem>
C ₆ H ₅ MgBr	Bromuro de fenilmagnesio	<chem>c1ccccc1[Mg]Br</chem>
Mg(OH)Br	Hidroxibromuro de magnesio	<chem>[Mg+2].[OH-].[Br-]</chem>
C ₆ H ₆	Benceno	<chem>c1ccccc1</chem>
Cl ₂	Cloro	<chem>ClCl</chem>
HCl	Cloruro de hidrógeno	<chem>[H]Cl</chem>
NH ₃	Amoníaco	<chem>N</chem>
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio	<chem>[NH4+].[Cl-]</chem>
NaBH ₄	Borohidruro de sodio	<chem>[Na+].[BH4-]</chem>
NaCl	Cloruro de sodio	<chem>[Na+].[Cl-]</chem>

La solución se comprobó con la solución oficial.

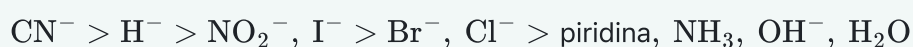
Problema 2: Compuestos de platino(II), isómeros y el efecto trans

A. Compuestos de platino(II), isómeros y el efecto *trans*.

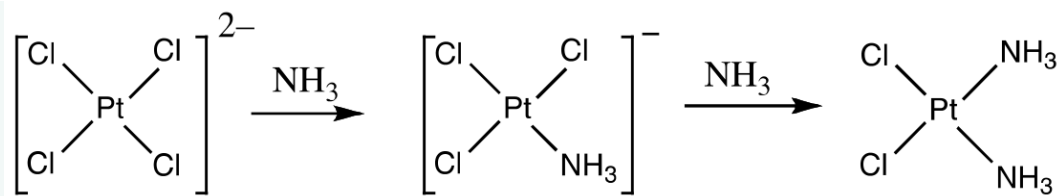
El platino y otros metales del grupo 10 forman complejos de geometría cuadrada plana y los mecanismos de sus reacciones se han estudiado ampliamente. Por ejemplo, se sabe que las reacciones de sustitución de estos complejos transcurren con retención de la estereoquímica.



También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando situado en posición *trans* respecto a X, es decir, del ligando T. Esto se conoce como el **efecto *trans***. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de sustitución en la posición trans disminuye de izquierda a derecha.



Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ dependen del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, un agente quimioterapéutico contra el cáncer comúnmente llamado cisplatino, implica la reacción de K₂PtCl₄ con amoníaco.

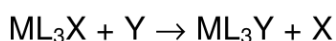


2.1 Dibuje todos los estereoisómeros posibles de los compuestos de platino(II) de geometría cuadrada plana con fórmula $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (donde py = piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

2.2 Escriba esquemas de reacción que incluyan los intermedios, si los hay, para mostrar la preparación en disolución acuosa de cada uno de los estereoisómeros de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{-}$ utilizando como reactivos PtCl_4^{2-} , NH_3 y NO_2^{-} . Las reacciones están controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

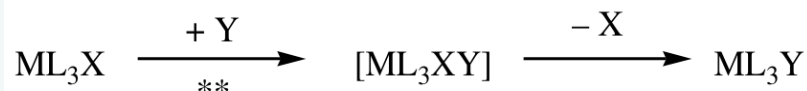
B. Estudios cinéticos de las reacciones de sustitución de complejos de geometría cuadrada plana

Las sustituciones del ligando X por Y en complejos de geometría cuadrada plana



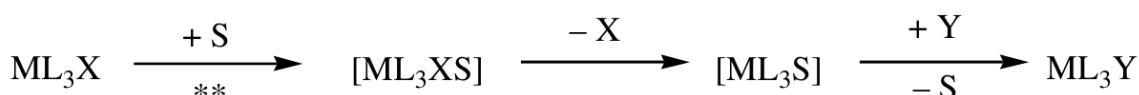
pueden producirse por cualquiera de las dos vías siguientes o por ambas:

i) *Sustitución directa*: El ligando entrante Y se une al metal central y forma un complejo pentacoordinado, que después elimina rápidamente un ligando, X, para dar el producto, ML_3Y .



** = etapa determinante de la velocidad, constante de velocidad = k_Y

ii) *Sustitución asistida por el disolvente*: Una molécula de disolvente S se une al metal central para dar ML_3XS , que elimina X para dar ML_3S . Y desplaza rápidamente a S para dar ML_3Y .



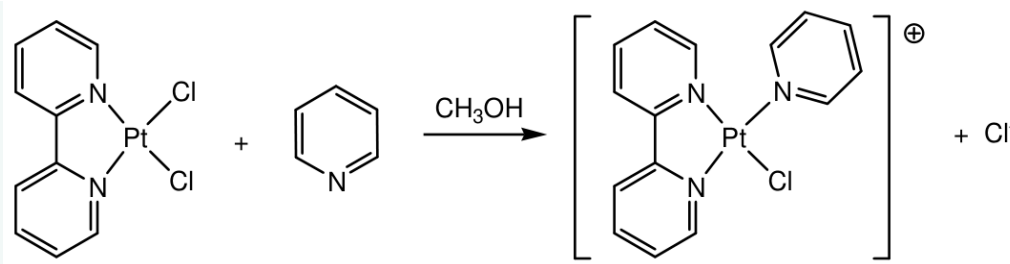
** = etapa determinante de la velocidad, k_S = constante de velocidad

La ley de velocidad global de estas sustituciones es

$$\text{Rate} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Cuando $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, entonces $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Los valores de k_S y k_Y dependen de los reactivos y del disolvente utilizados. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando Cl^{-} en un complejo de platino(II) de geometría cuadrada plana, ML_2X_2 , por piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (El esquema anterior de ML_3X es aplicable a ML_2X_2 .)



En la tabla siguiente se presentan los datos de la reacción a 25 °C en metanol, donde [piridina] $\gg$ la concentración del complejo de platino.

Concentración de piridina (mol dm ⁻³)	k_{obs} (s ⁻¹)
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

2.3 Calcule los valores de k_s y k_Y . Indique la unidad adecuada para cada constante.

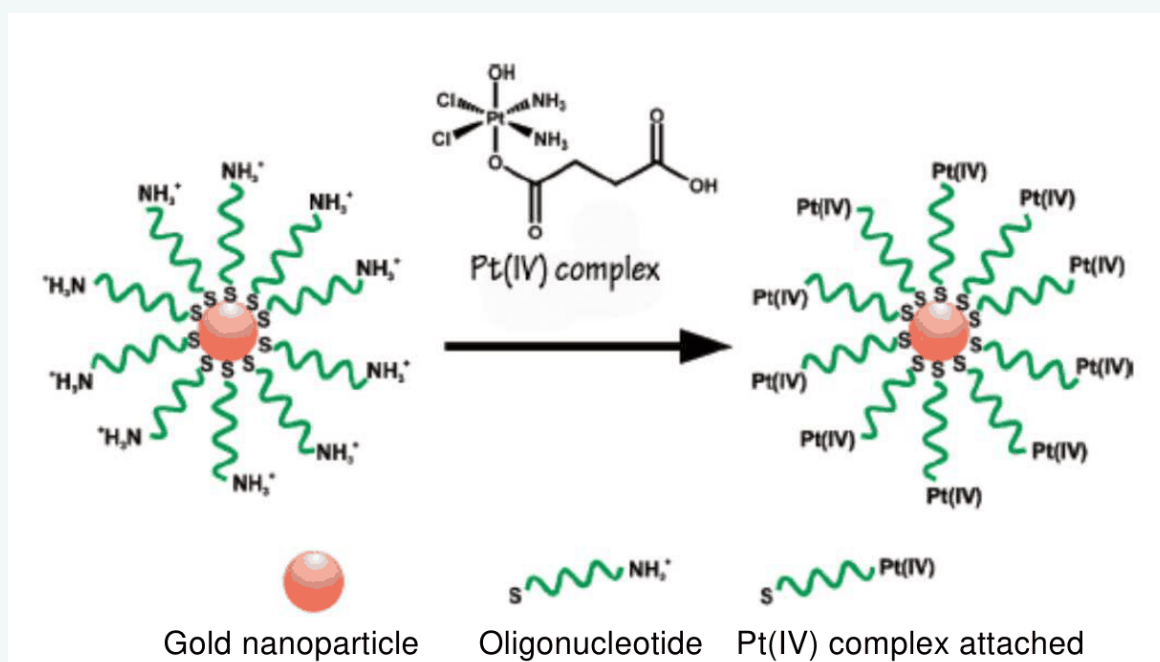
(Se proporciona una cuadrícula por si desea utilizarla.)

2.4 Cuando [piridina] = 0.10 mol dm⁻³, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera? (Marque la casilla situada junto a la respuesta correcta.)

- ☐ La mayor parte del producto con piridina se forma por la vía de sustitución asistida por el disolvente (k_s).
- ☐ La mayor parte del producto con piridina se forma por la vía de sustitución directa (k_Y)
- ☐ Se forman cantidades comparables de producto por las dos vías.
- ☐ No se pueden extraer conclusiones sobre las cantidades relativas de producto generadas por las dos vías.

C. Un agente quimioterapéutico

Con el objetivo de dirigir mejor el cisplatino hacia las células cancerosas, el grupo del profesor Lippard en el MIT unió un complejo de platino(IV) a oligonucleótidos unidos a nanopartículas de oro.



2.5 Los experimentos mostraron que el diámetro de una nanopartícula de oro era de 13 nm. A esta nanopartícula están unidos 90 grupos de oligonucleótidos, de los cuales el 98 % está unido a un complejo de Pt(IV). Suponga que el recipiente de reacción utilizado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tenía un volumen de 1.0 cm^3 y que la concentración de la disolución era de $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ en Pt. Calcule la masa de platino y la de oro utilizadas en este experimento.

(La densidad del oro = 19.3 g cm^{-3} , el volumen de una esfera = $(4/3)\pi r^3 = 4.18879 r^3$.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los SMILES de coordinación que aparecen a continuación utilizan enlaces dativos y descriptores @SP para la estereoquímica cuadrada plana. Las posiciones de los ligandos también se especifican con palabras en la solución.

- **2.1:** Hay **tres estereoisómeros** del **aminobromidoclorido(piridina)platino(II)**:

I — piridina trans al amoníaco: [NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

II — piridina trans al bromido: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

III — piridina trans al clorido: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

- **2.2:** Hay **dos estereoisómeros**:

cis-Aminodiclorido(nitro)platinato(II), obtenido añadiendo primero amoníaco y después nitrito:

[NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

trans-Aminodiclorido(nitro)platinato(II), obtenido añadiendo primero nitrito y después amoníaco:

[NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-N(=O)[O-]

- **2.3:** $k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}$, $k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- **2.4:** Marque la **segunda casilla**: la mayor parte del producto se forma por la **vía de sustitución directa**.
- **2.5:** Con dos cifras significativas,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}$$

Solución

Las especies moleculares e iónicas simples que se utilizan a continuación son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Amoníaco	NH_3	<chem>[NH3]</chem>
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	<chem>n1ccccc1</chem>
Ion bromuro	Br^-	<chem>[Br-]</chem>

Nombre	Fórmula	SMILES
Ion cloruro	Cl^-	[Cl-]
Ion nitrito	NO_2^-	O=N[O-]

Para los complejos que contienen nitrito, los SMILES estructurales representan la **coordinación nitro a través del átomo de N**. Todos los complejos de platino(II) considerados aquí presentan coordinación cuadrada plana. Los SMILES codifican la conectividad y la estereoquímica indicada; no representan el flujo de electrones durante la sustitución.

2.1 — Todos los estereoisómeros de geometría cuadrada plana

Fijemos la piridina en una posición. El ligando situado frente a ella puede ser amoníaco, bromido o clorido, lo que da tres posibilidades. Una vez elegido este ligando opuesto, intercambiar las otras dos posiciones da una disposición superponible tras una rotación en el espacio tridimensional.

Por tanto, hay exactamente **tres isómeros geométricos**, con los siguientes pares de ligandos opuestos:

Isómero	Primer par trans	Segundo par trans
I	Piridina–amoníaco	Bromido–clorido
II	Piridina–bromido	Amoníaco–clorido
III	Piridina–clorido	Amoníaco–bromido

Para dibujarlos con precisión, sitúe el platino en el centro de una cruz y la piridina encima. Coloque los demás ligandos de la siguiente manera:

Isómero	Debajo del platino	A la izquierda del platino	A la derecha del platino
I	NH_3	Br	Cl
II	Br	NH_3	Cl
III	Cl	NH_3	Br

Los nombres y los SMILES estereoquímicos correspondientes se indican en Respuestas 2.1. Estas disposiciones ideales de geometría cuadrada plana no generan pares adicionales de enantiómeros.

2.2 — Preparación de ambos estereoisómeros

El orden pertinente del efecto trans es



El ion de partida y los dos intermedios monosustituídos son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Ion tetracloridoplatinato(II)	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
Ion aminotricloridoplatinato(II)	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	[NH3]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
Ion triclorido(nitro)platinato(II)	$[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$	O=N([O-])>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]

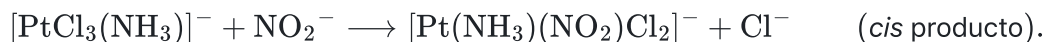
Cada uno presenta geometría cuadrada plana; la presencia de tres ligandos clorido idénticos implica que no es necesario especificar distintos isómeros geométricos para estos intermedios.

Preparación del isómero cis: primero amoníaco

Primero se sustituye un ligando clorido por amoníaco:



Después se introduce nitrito:



En el intermedio, un ligando clorido está en posición trans respecto al amoníaco, mientras que los otros dos están en posición trans entre sí. Como el cloruro tiene un efecto trans más intenso que el amoníaco, el nitrito sustituye preferentemente a un ligando clorido **en posición trans respecto a otro ligando clorido**.

En consecuencia, el ligando nitro entrante queda **en posición cis respecto al amoníaco**, y los dos ligandos clorido restantes también quedan en posición cis.

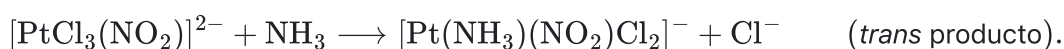
Un dibujo preciso del producto sitúa el amoníaco encima del platino, el nitro a la derecha y los ligandos clorido debajo y a la izquierda. Sus pares trans son amoníaco-clorido y nitro-clorido.

Preparación del isómero trans: primero nitrito

Primero se introduce nitrito:



Después se introduce amoníaco:



El ligando nitro tiene un efecto trans más intenso que el cloruro. Por ello, el amoníaco sustituye preferentemente al ligando clorido **en posición trans respecto al nitro**.

Los ligandos amoníaco y nitro resultantes quedan uno frente al otro, al igual que los dos ligandos clorido restantes. Dibuje el amoníaco encima del platino, el nitro debajo y los ligandos clorido a la izquierda y a la derecha.

Las cuatro ecuaciones de sustitución conservan tanto los átomos como la carga.

2.3 — Determinación de las constantes de velocidad

A partir de la ley de velocidad proporcionada,

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{piridina}])[\text{complejo de platino}],$$

por lo que

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{piridina}].$$

Por tanto, una gráfica de k_{obs} frente a la concentración de piridina tiene:

- ordenada en el origen k_s , con unidades s^{-1} ;
- pendiente k_Y , con unidades $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Los tres valores de $k_{\text{obs}}/[\text{piridina}]$ son

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Son aproximadamente constantes, de modo que la recta representada pasa aproximadamente por el origen.

Los datos no son exactamente colineales: un ajuste por mínimos cuadrados sin restricciones da una ordenada en el origen de $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, que no puede ser una constante de velocidad físicamente válida. Al imponer que ambas constantes de velocidad sean no negativas, el mejor ajuste se obtiene con $k_s = 0$. La pendiente correspondiente es

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{piridina}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{piridina}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Así, los resultados aproximados adecuados son

$$k_s \approx 0 \text{s}^{-1}, \quad k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Aquí k_s es la constante efectiva de primer orden en la ley de velocidad dada, que ya incorpora la concentración constante del disolvente.

2.4 — Vía de sustitución predominante

Para $[\text{piridina}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$, la vía directa contribuye con

$$k_Y[\text{piridina}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (0.10 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Esta contribución supera ampliamente la de la vía asistida por el disolvente, que es aproximadamente nula.

De manera equivalente, la fracción formada mediante sustitución directa es

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y[\text{piridina}]}{k_s + k_Y[\text{piridina}]} \approx 1.$$

Por tanto, **la mayor parte del producto con piridina se forma por sustitución directa: la segunda casilla es la correcta.**

2.5 — Masas de platino y oro

Utilizamos las constantes estándar

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

que no aparecen en el enunciado.

El volumen de la disolución es

$$1.0 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3.$$

Por tanto, la cantidad de sustancia de platino es

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Su masa es

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{ g},$$

o, con dos cifras significativas,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}.$$

Cada nanopartícula lleva, en promedio,

$$90(0.98) = 88.2$$

complejos de platino, cada uno de los cuales contiene un átomo de platino. Por tanto, el número de nanopartículas de oro es

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_A}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

El radio de una partícula es

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Utilizando la expresión dada para el volumen de una esfera,

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

La masa de oro por partícula es

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

En consecuencia,

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}} m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

lo que da

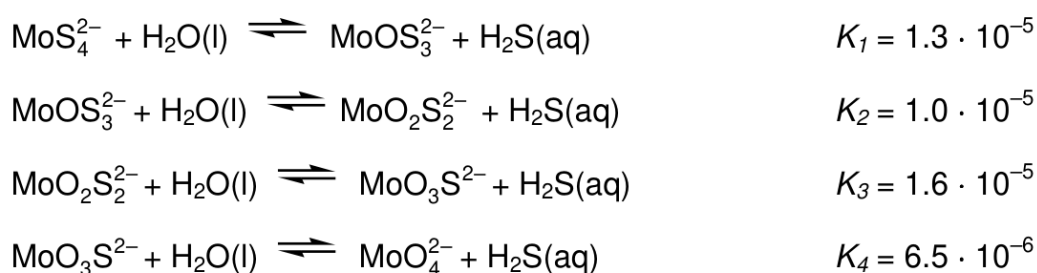
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Iones tiomolibdato

Los iones tiomolibdato se derivan de los iones molibdato, MoO_4^{2-} , mediante la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en lugares como las aguas profundas del mar Negro, donde la reducción biológica del sulfato genera H_2S . La transformación de molibdato en tiomolibdato provoca una rápida pérdida de Mo disuelto del agua de mar hacia los sedimentos subyacentes, empobreciendo el océano en Mo, un oligoelemento esencial para la vida.

Los siguientes equilibrios controlan las concentraciones relativas de los iones molibdato y tiomolibdato en disolución acuosa diluida:



3.1 Si en el equilibrio las concentraciones de MoO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ son iguales a $1 \cdot 10^{-7}$ y $1 \cdot 10^{-6}$, respectivamente, ¿cuál sería la concentración de equilibrio de MoS_4^{2-} ?

Las disoluciones que contienen $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-} presentan picos de absorción en el intervalo de longitudes de onda del visible a 395 y 468 nm. Los demás iones, así como el H_2S , presentan una absorción despreciable en el intervalo de longitudes de onda del visible. Las absorptividades molares (ϵ) a estas dos longitudes de onda se indican en la siguiente tabla:

	ϵ a 468 nm $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ a 395 nm $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

3.2 Una disolución que no está en equilibrio contiene una mezcla de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} y $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ y ninguna otra especie que contenga Mo. La concentración total de todas las especies que contienen Mo es $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. En una cubeta de absorción de 10.0 cm, la absorbancia de la disolución a 468 nm es 0.365 y a 395 nm es 0.213. Calcule las concentraciones de los tres aniones que contienen Mo en esta mezcla.

Una disolución con una concentración inicial de MoS_4^{2-} igual a $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ se hidroliza en un sistema cerrado. El H_2S producido se acumula hasta que se alcanza el equilibrio. Al calcular las concentraciones finales de equilibrio de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ y de los cinco aniones que contienen Mo (es decir,

MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-}), ignore la posibilidad de que el H_2S pueda ionizarse para formar HS^- en determinadas condiciones de pH.

3.3 Escriba las seis ecuaciones independientes que determinan el sistema.

3.4 Calcule las seis concentraciones mencionadas anteriormente utilizando aproximaciones razonables y exprese sus respuestas con dos cifras significativas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1**

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

- **3.2** Con dos cifras significativas:

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

- **3.3** Sea $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$, y sean x_0, x_1, x_2, x_3, x_4 las concentraciones de MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-} , respectivamente. Con $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, las seis ecuaciones son

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

- **3.4**

$$\begin{aligned} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Solución

Las especies y la notación utilizadas en todo el texto son:

Concentración	Ion	SMILES
x_0	Molibdato, MoO_4^{2-}	[O-][Mo](=O)(=O)[O-]
x_1	Monotiomolibdato, $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	[O-][Mo](=O)(=S)[O-]
x_2	Ditiotiomolibdato, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	[S-][Mo](=O)(=O)[S-]
x_3	Tritiotiomolibdato, MoOS_3^{2-}	[S-][Mo](=O)(=S)[S-]

Concentración	Ion	SMILES
x_4	Tetratiomolibdato, MoS_4^{2-}	<chem>[S-][Mo](=S)(=S)[S-]</chem>

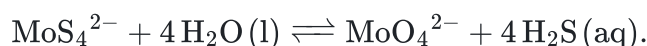
Estos SMILES proporcionan representaciones formales de Lewis; la ubicación de los enlaces y las cargas localizados no es única debido a la resonancia. Los cuatro ligandos de oxígeno/azufre presentan una coordinación aproximadamente tetraédrica alrededor del molibdeno(VI), que estos SMILES no especifican explícitamente.

El agua, H_2O , tiene el SMILES O; el sulfuro de hidrógeno, H_2S , tiene el SMILES S; y el ion hidrogenosulfuro, HS^- , tiene el SMILES [SH-]. La formación de hidrogenosulfuro se excluye según lo indicado.

Las constantes de equilibrio dadas se utilizan en su forma expresada en concentraciones para disoluciones diluidas, omitiendo el agua líquida de las expresiones.

3.1

Al sumar las cuatro reacciones de hidrólisis, se cancelan los iones intermedios:



La constante de equilibrio de esta reacción global es el producto de las cuatro constantes:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

Por consiguiente,

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

Al despejar y sustituir las concentraciones especificadas, se obtiene

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así,

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.2

Para una mezcla, la ley de Beer–Lambert es

$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

A 468 nm, solo el tetratiomolibdato absorbe de manera apreciable. Por tanto,

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

de modo que

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El balance de molibdeno da

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

A 395 nm, las tres especies contribuyen:

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

Sustituyendo $x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$,

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por lo tanto,

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Redondeados a dos cifras significativas, estos valores son 3.1×10^{-6} , 2.0×10^{-6} y $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente. No se utiliza ninguna relación de equilibrio porque se indica explícitamente que esta mezcla no está en equilibrio.

3.3

Hay seis concentraciones desconocidas: $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$.

Las cuatro relaciones de equilibrio son

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5}, \\K_2 &= \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5}, \\K_3 &= \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5}, \\K_4 &= \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}.\end{aligned}$$

Cada anión contiene un átomo de molibdeno, por lo que la conservación del molibdeno da

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Inicialmente, cada átomo de molibdeno está asociado a cuatro átomos de azufre. En el equilibrio, el azufre se distribuye entre los aniones y el sulfuro de hidrógeno disuelto. Así,

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Estas son las seis ecuaciones independientes requeridas. Al combinar los dos balances elementales, también se obtiene la siguiente relación equivalente útil:

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

Los coeficientes indican el número de moléculas de sulfuro de hidrógeno liberadas cuando un ion tetratiomolibdato inicial alcanza cada estado de hidrólisis.

3.4

El balance de azufre acota la concentración de sulfuro de hidrógeno:

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Las relaciones de equilibrio dan los cocientes de concentraciones sucesivas

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

Incluso en la cota superior de h , estos cocientes son tan solo de aproximadamente 0.12, 0.050, 0.080 y 0.062. Por tanto, el molibdato predomina, y una hidrólisis casi completa proporciona una primera aproximación razonable:

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para obtener resultados fiables con dos cifras significativas para las especies minoritarias, refine esta aproximación utilizando ambos balances. Expresa cada concentración de molibdeno en función de x_0 y h :

$$x_1 = x_0 \frac{h}{K_4},$$

$$x_2 = x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4},$$

$$x_3 = x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4},$$

$$x_4 = x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}.$$

El balance de molibdeno da entonces

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

Para cada estimación de h , calcule estas concentraciones y actualice h a partir de

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

Las aproximaciones sucesivas son

$$\begin{aligned} h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\ h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\ h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\ h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7}, \end{aligned} \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

Las concentraciones se han estabilizado lo suficiente para el redondeo solicitado:

Especie	Valor antes del redondeo final (mol dm ⁻³)	Dos cifras significativas (mol dm ⁻³)
H ₂ S (aq)	7.7646×10^{-7}	7.8×10^{-7}
MoO ₄ ²⁻	1.7766×10^{-7}	1.8×10^{-7}
MoO ₃ S ²⁻	2.1223×10^{-8}	2.1×10^{-8}
MoO ₂ S ₂ ²⁻	1.0299×10^{-9}	1.0×10^{-9}
MoOS ₃ ²⁻	7.9968×10^{-11}	8.0×10^{-11}
MoS ₄ ²⁻	4.7763×10^{-12}	4.8×10^{-12}

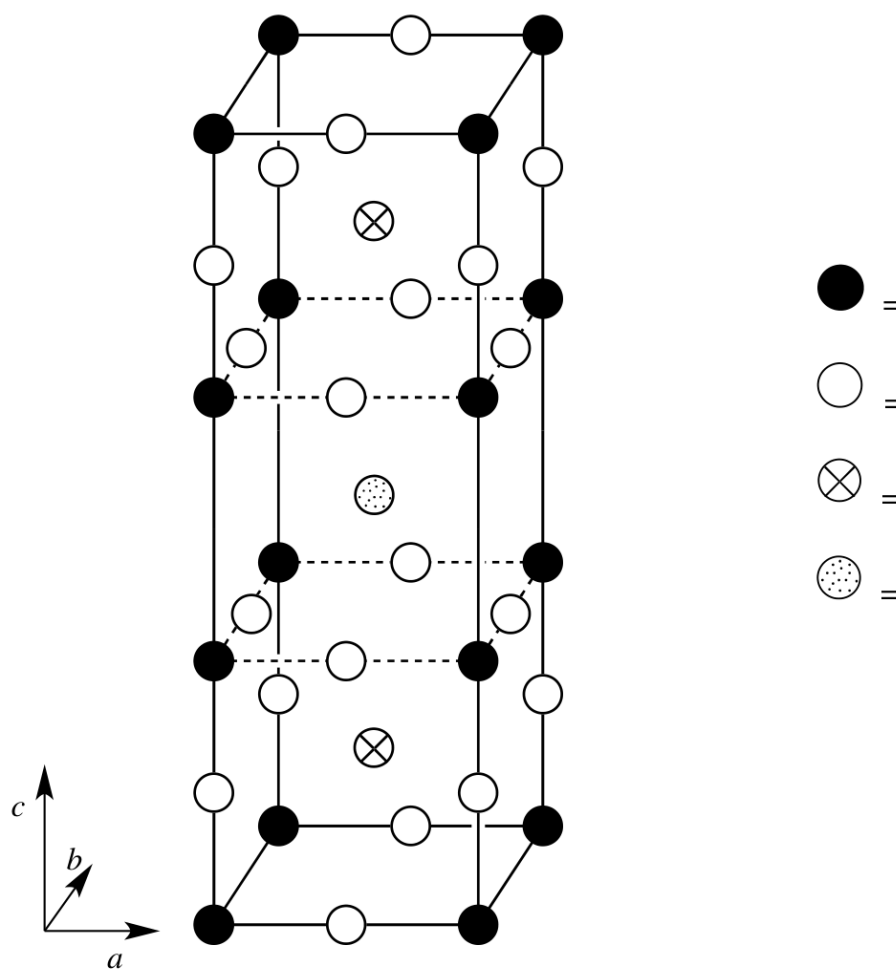
Utilizando los valores sin redondear, las concentraciones de molibdeno suman $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, y la concentración total de azufre es $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, tal como se requiere.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: El superconductor YBCO

En la década de 1980 se descubrió una clase de materiales cerámicos que presenta superconductividad a la temperatura inusualmente alta de 90 K. Uno de estos materiales contiene itrio, bario, cobre y oxígeno y se denomina «YBCO». Tiene una composición nominal de YBa₂Cu₃O₇, pero su composición real es variable según la fórmula YBa₂Cu₃O_{7-δ} ($0 < \delta < 0.5$).

4.1 A continuación se muestra una celda unidad de la estructura cristalina idealizada del YBCO. Identifique a qué elementos corresponden los distintos círculos de la estructura.



La estructura real es ortorrómbica ($a \neq b \neq c$), pero es aproximadamente tetragonal, con $a \approx b \approx (c/3)$.

4.2 Se sometió una muestra de YBCO con $\delta = 0.25$ a difracción de rayos X utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$). El pico de difracción de menor ángulo se observó a $2\theta = 7.450^\circ$. Suponiendo que $a = b = (c/3)$, calcule los valores de a y c .

4.3 Estime la densidad de esta muestra de YBCO (con $\delta = 0.25$) en g cm^{-3} . Si no ha podido calcular los valores de a y c en el apartado 4.2, utilice $a = 500 \text{ pm}$ y $c = 1500 \text{ pm}$.

Cuando el YBCO se disuelve en HCl acuoso ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$), se observan burbujas de gas (identificado como O_2 mediante cromatografía de gases). Después de hervir durante 10 min para expulsar los gases disueltos, la disolución reacciona con un exceso de disolución de KI y adquiere un color amarillo parduzco. Esta disolución puede valorarse con una disolución de tiosulfato hasta el punto final indicado por el almidón. Si se añade YBCO bajo Ar directamente a una disolución en la que las concentraciones tanto de KI como de HCl son iguales a 1.0 mol dm^{-3} , la disolución adquiere un color amarillo parduzco, pero no se observa desprendimiento de gas.

4.4 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando el sólido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso con desprendimiento de O_2 .

4.5 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando la disolución de 4.4 reacciona con un exceso de KI en disolución ácida después de expulsar el oxígeno disuelto.

4.6 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando la disolución de 4.5 se valora con tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

4.7 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando el sólido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso que contiene un exceso de KI en una atmósfera de Ar .

Se prepararon dos muestras idénticas de YBCO con un valor desconocido de δ . La primera muestra se disolvió en 5 cm^3 de HCl acuoso ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$), con desprendimiento de O_2 . Después de hervir para expulsar los gases, enfriar y añadir 10 cm^3 de disolución de KI ($c = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$) bajo Ar , la valoración con tiosulfato hasta el punto final indicado por el almidón requirió $1.542 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de tiosulfato. La segunda muestra de YBCO se añadió bajo Ar directamente a 7 cm^3 de una disolución en la que $c(\text{KI}) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ y $c(\text{HCl}) = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$. La valoración de esta disolución requirió $1.696 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de tiosulfato para alcanzar el punto final.

4.8 Calcule la cantidad de sustancia de Cu (en mol) en cada una de estas muestras de YBCO.

4.9 Calcule el valor de δ para estas muestras de YBCO.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

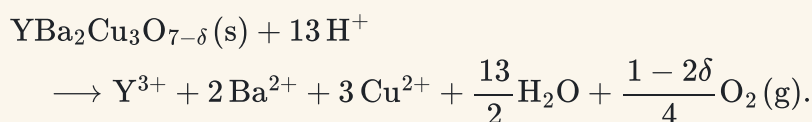
El yodo en presencia de un exceso de yoduro se representa como triyoduro, I_3^- . Los nombres y los SMILES de las especies que intervienen en las reacciones se proporcionan en la Solución.

- **4.1** Círculos negros rellenos: **cobre**; círculos vacíos: **oxígeno**; círculos con una cruz: **bario**; círculo con un punto: **itrio**.

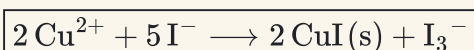
- **4.2** $a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1.187 \times 10^3 \text{ pm}.$

- **4.3** $\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}.$

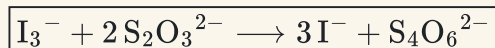
- **4.4**



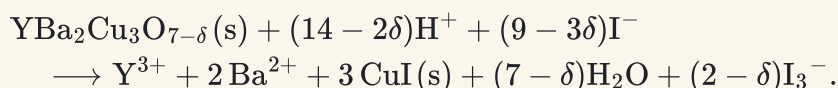
- **4.5**



- **4.6**



- **4.7**



- **4.8** $n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$ en **cada** muestra.

- **4.9** $\delta \approx 0.350.$

Solución

4.1 — Identificación de los átomos

Un átomo situado en un vértice de una celda unidad contribuye con $1/8$ a esa celda; uno situado en una arista contribuye con $1/4$; uno situado en una cara contribuye con $1/2$; y uno situado en el interior contribuye con 1.

Tipo de círculo	Posiciones en el dibujo	Número efectivo por celda	Elemento
Negro relleno	8 vértices y otras 8 posiciones en aristas verticales	$8/8 + 8/4 = 3$	Cobre, Cu
Vacío	12 posiciones en aristas y 8 posiciones en caras	$12/4 + 8/2 = 7$	Oxígeno, O
Con una cruz	2 posiciones interiores	2	Bario, Ba
Con un punto	1 posición interior	1	Itrio, Y

Estos recuentos dan exactamente una unidad fórmula nominal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por celda unidad, por lo que $Z = 1$. Las vacantes de oxígeno modifican el contenido de oxígeno a $7 - \delta$.

El YBCO es un cristal de estructura extendida, por lo que ningún SMILES molecular discreto representa su estructura. La figura especifica su disposición periódica.

4.2 — Parámetros de red

Para una red tetragonal,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Como $c = 3a$, la mayor distancia interplanar es $d_{001} = c$. Esta produce la reflexión de menor ángulo.

La ley de Bragg para esta reflexión es

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

Así,

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

y

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

Por tanto,

$$\boxed{a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}}.$$

4.3 — Densidad

Para $\delta = 0.25$, la composición es $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 75$. Utilizando las masas molares atómicas estándar en g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Puesto que $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$, el volumen de la celda, conservando los parámetros de red sin redondear, es

$$V = a^2 c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

Con una unidad fórmula por celda,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}}.$$

Nombres de las especies y SMILES para los apartados 4.4–4.9

Las siguientes representaciones se aplican a todas las apariciones de estas especies en las ecuaciones.

Especie	Nombre	SMILES
H ⁺	Protón	[H+]
Y ³⁺	Ion itrio(III)	[Y+3]
Ba ²⁺	Ion bario(II)	[Ba+2]
Cu ²⁺	Ion cobre(II)	[Cu+2]
Cu ⁺	Ion cobre(I)	[Cu+]
I ⁻	Ion yoduro	[I-]
I ₂	Yodo molecular	II
I ₃ ⁻	Ion triyoduro	I[I-]I
H ₂ O	Agua	O
O ₂	Dioxígeno	O=O
CuI	Yoduro de cobre(I), unidad fórmula iónica	[Cu+].[I-]
S ₂ O ₃ ²⁻	Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Ion tetrationato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

El triyoduro es lineal; su SMILES es una representación formal de la conectividad y no describe su enlace de tres centros. La representación del yoduro de cobre(I) no codifica la red sólida extendida. Los SMILES de los oxoaniones de azufre muestran representaciones individuales de resonancia.

4.4 — Disolución en ácido con desprendimiento de oxígeno

Utilizando los estados de oxidación formales +3 para el itrio, +2 para el bario y -2 para el oxígeno, la neutralidad eléctrica da

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

En consecuencia,

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

Después de la disolución en ácido, los tres átomos de cobre se encuentran como cobre(II), con un número de oxidación total de 6. Por tanto, su reducción consume

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

electrones por unidad fórmula.

La oxidación del oxígeno de la red desde el estado de oxidación -2 hasta dioxígeno aporta cuatro electrones por molécula de O₂. Así, la cantidad de oxígeno producida es de

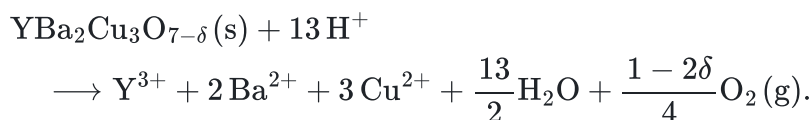
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

moléculas por unidad fórmula.

Los cationes disueltos tienen una carga total de

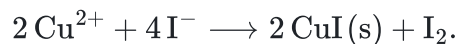
$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

por lo que se necesitan 13 protones. Al ajustar el hidrógeno y el oxígeno se obtiene

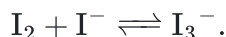


4.5 — Reacción del cobre disuelto con yoduro

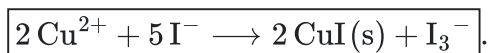
El cobre(II) oxida el yoduro a yodo mientras se reduce a cobre(I), que precipita como yoduro de cobre(I):



En presencia de un exceso de yoduro,



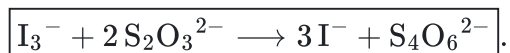
Al sumar estas ecuaciones se obtiene



Así, dos moles de cobre producen un mol de triyoduro. La eliminación previa del oxígeno disuelto impide que este produzca yodo adicional.

4.6 — Valoración con tiosulfato

El tiosulfato reduce el triyoduro a yoduro y se oxida a tetratiónato:



Por tanto, un mol de triyoduro consume dos moles de tiosulfato.

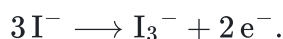
4.7 — Disolución directa en ácido que contiene yoduro

En este caso, el yoduro aporta los electrones necesarios para reducir todo el cobre a cobre(I). El número de oxidación total del cobre disminuye de $7 - 2\delta$ a 3, lo que requiere

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

electrones por unidad fórmula.

La formación de un ion triyoduro libera dos electrones:



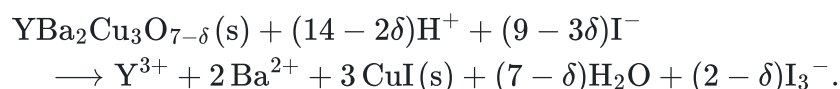
Por tanto, cada unidad fórmula produce

$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

iones triyoduro. Tres iones yoduro adicionales se incorporan a las tres unidades fórmula de yoduro de cobre(I), por lo que la cantidad total de yoduro necesaria es

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta.$$

Los $7 - \delta$ átomos de oxígeno se convierten íntegramente en agua, lo que requiere $14 - 2\delta$ protones. La ecuación ajustada es



La oxidación del yoduro explica la transferencia de electrones, en consonancia con la ausencia de desprendimiento de oxígeno.

4.8 — Cantidad de cobre

En el primer procedimiento, todo el cobre se convierte en cobre(II) antes de añadir el yoduro. Combinando las estequiometrías de 4.5 y 4.6,



Por consiguiente, la relación molar entre el cobre y el tiosulfato es 1 : 1:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Las muestras son idénticas, por lo que

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol en cada muestra.}$$

La cantidad correspondiente de unidades fórmula de YBCO en cada muestra es

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

4.9 — Deficiencia de oxígeno

El procedimiento de disolución directa produce $2 - \delta$ moles de triyoduro por mol de YBCO. Cada mol de triyoduro consume dos moles de tiosulfato, lo que da

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

Por tanto,

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

y

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{2} \left(4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ &= 0.3501945 \dots \end{aligned}$$

Así,

$$\delta \approx 0.350.$$

Este valor se encuentra dentro del intervalo indicado $0 < \delta < 0.5$. El ácido y el yoduro suministrados están en exceso: cada procedimiento requiere menos de 7×10^{-4} mol de protones y 4.1×10^{-4} mol de yoduro, frente a los $4.9\text{--}5.0 \times 10^{-3}$ mol de ácido y 7.0×10^{-3} mol de yoduro suministrados.

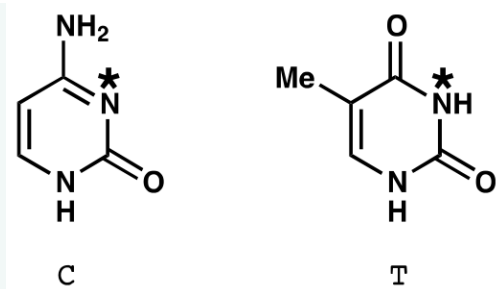
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Modificación química del ADN

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales de la vida. En este problema se estudiarán formas de modificar la estructura molecular del ADN, tanto naturales como ideadas por el ser humano.

Considere las bases pirimidínicas citosina (C) y timina (T). El átomo N-3 (indicado con *) de una de estas bases es un centro nucleófilo habitual en la alquilación del ADN monocatenario, mientras que el de la otra no lo es.

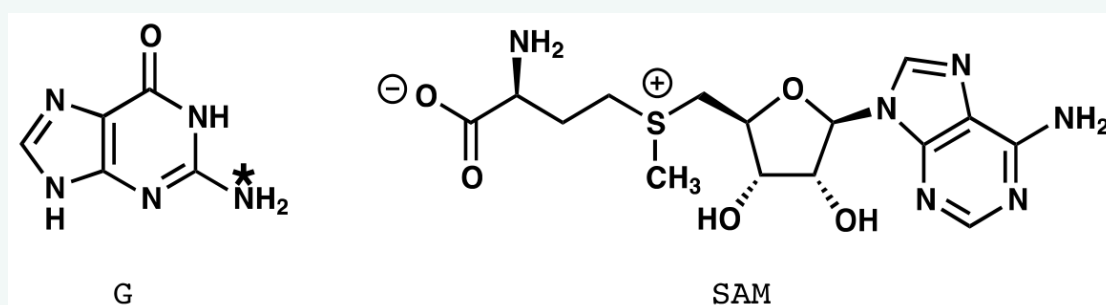
5.1 Seleccione (rodeando con un círculo) qué base, C o T, tiene el átomo N-3 más nucleófilo.



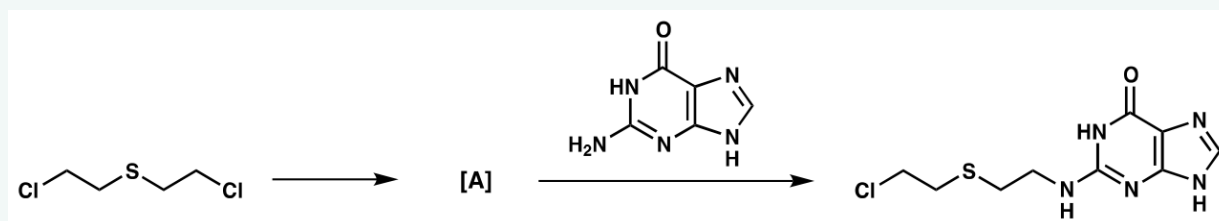
5.2. Dibuje dos estructuras de resonancia complementarias de la molécula que haya seleccionado para justificar su respuesta.

Una modificación habitual del ADN en la naturaleza es la metilación de la posición indicada (*) de la guanina (G) por la S-adenosilmetionina (SAM).

5.3 Dibuje las estructuras de ambos productos de la reacción entre la guanina y la SAM.



Uno de los primeros agentes alquilantes del ADN creados por el ser humano fue el gas mostaza. El gas mostaza actúa experimentando primero una reacción intramolecular para formar el intermedio A, que alquila directamente el ADN y da lugar a un producto de ácido nucleico como el mostrado en el apartado anterior.

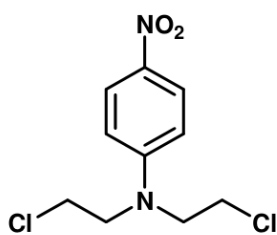


5.4 Dibuje la estructura del intermedio reactivo A.

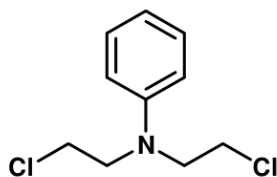
Las mostazas nitrogenadas reaccionan por una vía análoga a la de la mostaza azufrada del apartado anterior. La reactividad del compuesto puede modificarse en función del tercer sustituyente del átomo de nitrógeno. La reactividad de las mostazas nitrogenadas aumenta al aumentar la nucleofilia del átomo de nitrógeno central.

5.5 Seleccione la mostaza nitrogenada más reactiva y la menos reactiva de cada uno de los siguientes grupos.

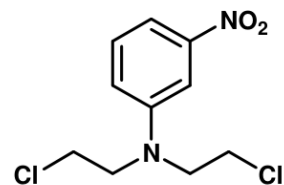
a)



I

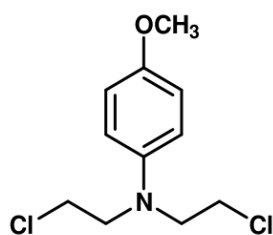


II

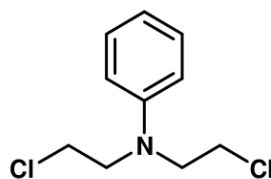


III

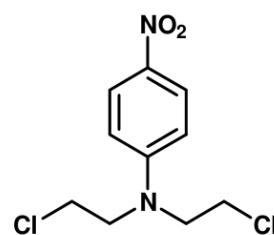
b)



I

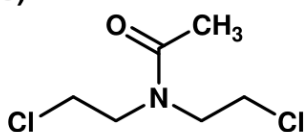


II

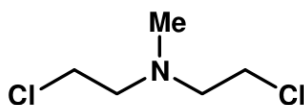


III

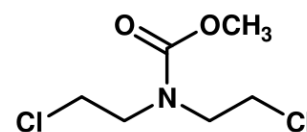
c)



I



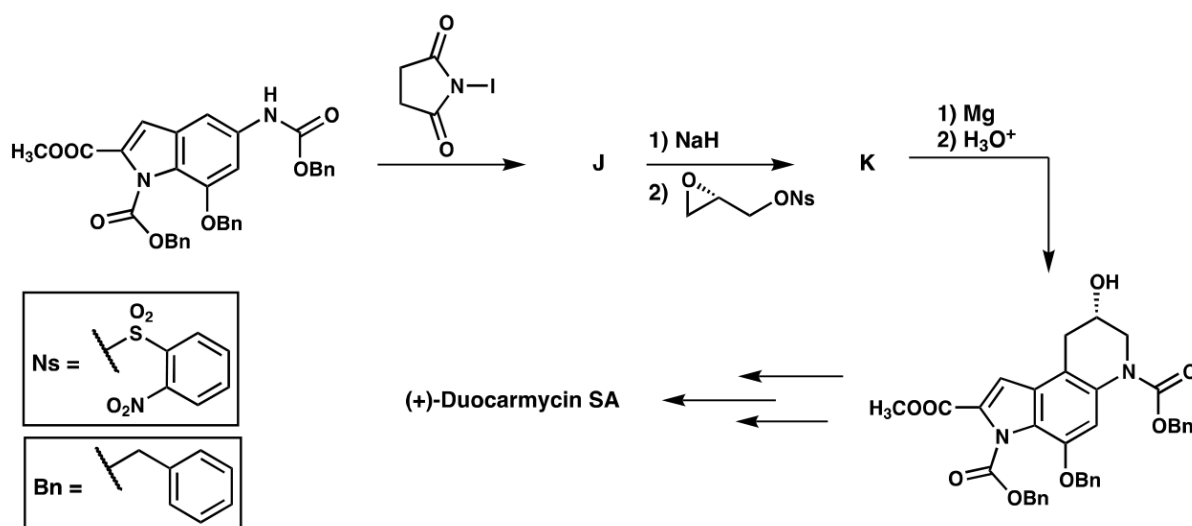
II



III

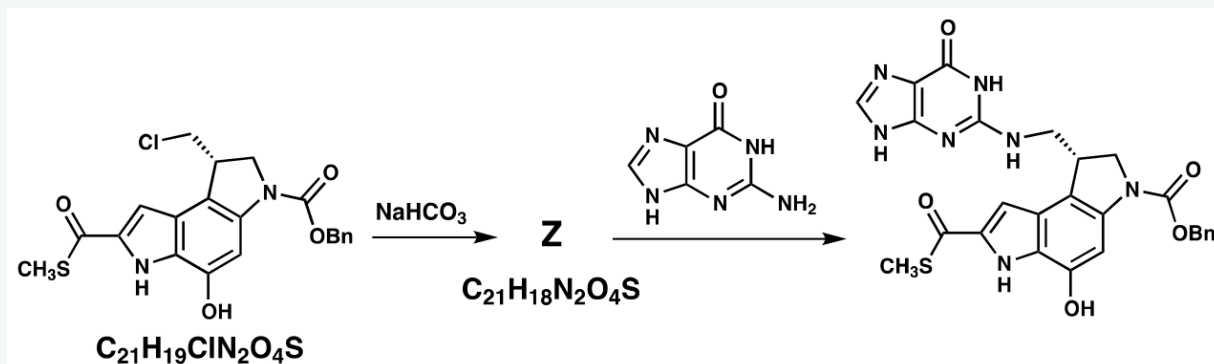
Algunas clases de productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN y, de este modo, tienen potencial para utilizarse en tratamientos contra el cáncer debido a su actividad antitumoral. Una de estas clases es la de las duocarmicinas. A continuación se muestran etapas de una síntesis total asimétrica del producto natural.

5.6 Dibuje las estructuras de los compuestos aislables J y K del siguiente esquema:



Se sintetizaron pequeñas moléculas relacionadas para estudiar el modo de acción de las duocarmicinas. Un ejemplo de ellas es el tioéster que se muestra a continuación.

5.7 Dibuje la estructura del intermedio reactivo Z.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1 — C, citosina:** NC1=NC(=O)NC=C1 .
- **5.2 — Dos formas contribuyentes de resonancia de la citosina con separación de cargas,** complementarias a su estructura neutra anterior:

1. Nitrógeno del grupo amino exocíclico positivo; N-3 negativo: $[\text{NH}_2^+] = \text{C1} [\text{N}^-] \text{C}(=\text{O}) \text{NC}=\text{C1}$.
2. N-1 del anillo positivo; N-3 negativo: $\text{NC1}=\text{CC}=[\text{NH}^+] \text{C}(=\text{O}) [\text{N}^-] \text{1}$.

- **5.3 — Los productos son:**

N^2 -Metilguanina: $\text{CNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1}$.

S-Adenosil-L-homocisteína (SAH), representada como zwitterión:

$\text{Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](CSCC[C@H]([NH_3^+])C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O}$.

- **5.4 — A es el ion 1-(2-cloroetil)tiiran-1-io,** un ion sulfonio cíclico de tres miembros: $\text{ClCC}[S^+]1\text{CC1}$. Su contraión es el cloruro, $[\text{Cl}^-]$.
- **5.5 — Selecciones de reactividad:**

Grupo	Más reactiva	Menos reactiva
a	II: N,N-bis(2-cloroetil)anilina, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccccc1}$	I: N,N-bis(2-cloroetil)-4-nitroanilina, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$
b	I: N,N-bis(2-cloroetil)-4-metoxianilina, $\text{COc1ccc}(\text{N}(\text{CCCl})\text{CCCl})\text{cc1}$	III: N,N-bis(2-cloroetil)-4-nitroanilina, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$
c	II: mecloretamina, $\text{CN}(\text{CCCl})\text{CCCl}$	I: N,N-bis(2-cloroetil)acetamida, $\text{CC}(=\text{O})\text{N}(\text{CCCl})\text{CCCl}$

- **5.6 — J y K:**

J: 7-benciloxi-1-(benciloxicarbonil)-5-[(benciloxicarbonil)amino]-4-yodo-1H-indol-2-carboxilato de metilo. Es el compuesto de partida con yodo en lugar de hidrógeno en el C-4 del indol.

COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

K: el derivado N-[(2R)-oxiran-2-ilmetilo] de J en el carbamato de la posición 5. Se conservan tanto el yodo arílico como el epóxido.

COC(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@@H]3CO3)C(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

- **5.7 — Z:** el tioéster de ciclohexadienona fusionada con un ciclopropano obtenido por ciclación del precursor seco representado, de fórmula $C_{21}H_{18}N_2O_4S$.

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3ccccc3)C[C@H]3C[C@@]213

En Z, el estereocentro metínico preexistente es *S*, y el carbono que adquiere geometría tetraédrica, compartido por los anillos de ciclopropano y ciclohexadienona, es *R*.

Solución

5.1

La citosina tiene el átomo N-3 más nucleófilo.

En la estructura neutra de la citosina, N-3 es un nitrógeno de tipo imínico: su par de electrones no enlazantes está disponible para formar un enlace con un electrófilo. La donación electrónica desde el grupo amino y a través del anillo favorece aún más la densidad electrónica en esta posición.

En la timina, CC1=CNC(=O)NC1=O, N-3 es un nitrógeno imídico situado entre dos grupos carbonilo. Su par de electrones no enlazantes está fuertemente deslocalizado hacia esos grupos carbonilo y, en consecuencia, está mucho menos disponible para la alquilación.

5.2

Las dos formas contribuyentes con separación de cargas indicadas en las Respuestas pueden obtenerse a partir de la citosina neutra sin mover ningún átomo ni protón.

Para la primera forma contribuyente:

- Done el par de electrones no enlazantes del nitrógeno del grupo amino exocíclico hacia su enlace con C-4.
- Desplace el par de electrones π de C-4=N-3 hacia N-3.

El nitrógeno exocíclico adquiere carga positiva y N-3 adquiere carga negativa:

[NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.

Para la segunda forma contribuyente:

- Done el par de electrones no enlazantes de N-1 para formar N-1=C-6.
- Desplace los electrones de C-6=C-5 para formar C-5=C-4.
- Desplace los electrones de C-4=N-3 hacia N-3.

Esto da:

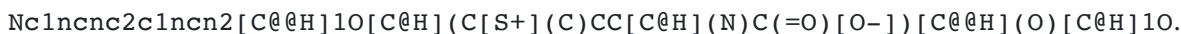
NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1.

Ambas formas contribuyentes sitúan densidad electrónica adicional en N-3. Son formas contribuyentes de resonancia de la misma molécula, no especies distintas ni tautómeros.

5.3

El átomo señalado es el **nitrógeno del grupo amino exocíclico de la guanina en C-2**, no un nitrógeno del anillo.

La guanina es Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1. La SAM, en el estado de protonación representado en el enunciado, es:

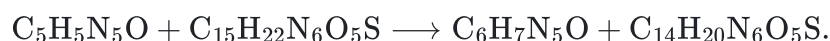


El nitrógeno del grupo amino de la guanina ataca al carbono del metilo unido al azufre con carga positiva mediante un desplazamiento S_N2 . El enlace metilo–azufre se rompe y deja un azufre de tioéter neutro. Una transferencia posterior de protón da lugar a N^2 -metilguanina y SAH.

Para dibujar los productos:

- Sustituya el grupo exocíclico $-\text{NH}_2$ de la guanina por $-\text{NHCH}_3$.
- Elimine de la SAM el grupo metilo unido al azufre, dejando intacta la conexión adenosilo–azufre–homocisteína.
- Conserve toda la stereoquímica del aminoácido y de la ribosa.

Con la SAH representada como el zwitterión indicado en las Respuestas, la ecuación ajustada es



Esta representación tiene en cuenta el protón que pierde el nitrógeno de la guanina: el grupo amino de la SAH es $-\text{NH}_3^+$, mientras que su carboxilato sigue teniendo carga negativa.

5.4

La mostaza azufrada, o sulfuro de bis(2-cloroetilo), es ClCCSCCCl.

Un par de electrones no enlazantes del azufre ataca al carbono terminal de uno de sus propios grupos cloroetilo. Se libera cloruro y se forma un anillo de tres miembros constituido por el azufre y los dos átomos de carbono de esa cadena lateral. El azufre tiene ahora tres enlaces carbono–azufre y presenta una carga positiva.

Por tanto, A es ClCC[S^+]1CC1, y su formación se expresa mediante la ecuación ajustada



Para realizar el dibujo solicitado, trace un triángulo con S^+ en un vértice y CH_2 en cada uno de los otros dos vértices. Una la cadena lateral restante $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ al azufre.

La guanina puede atacar a un carbono del anillo y abrir el anillo tensionado. Tras la desprotonación, se obtiene la N^2 -**{2-[(2-cloroetil)sulfanil]etil}guanina** representada:



La sustitución global es



El cloruro de hidrógeno tiene el SMILES [H]Cl.

5.5

El nitrógeno central debe utilizar su par de electrones no enlazantes para el desplazamiento intramolecular del cloruro. Los sustituyentes que hacen que este par esté más disponible aumentan la reactividad; los sustituyentes que lo atraen o deslocalizan disminuyen la reactividad.

(a) El orden es



II no tiene ningún sustituyente nitro. En III, el grupo nitro en meta atrae electrones principalmente mediante su efecto inductivo. En I, el grupo nitro en para permite además una fuerte atracción electrónica por resonancia a través del anillo aromático, lo que reduce la disponibilidad del par de electrones no enlazantes del nitrógeno de la mostaza.

El compuesto meta III es la **N,N-bis(2-cloroetil)-3-nitroanilina**, ClCCN(CCCl)c1cccc([N+](=O)[O-])c1.

Por tanto, **II es la más reactiva e I la menos reactiva.**

(b) El orden es



El grupo metoxi en para de I dona densidad electrónica por resonancia, aumentando la nucleofilia del nitrógeno. El compuesto no sustituido II presenta una reactividad intermedia. El grupo nitro en para de III atrae fuertemente la densidad electrónica.

Por tanto, **I es la más reactiva y III la menos reactiva.**

(c) El orden es



II es una alquilamina terciaria, por lo que el par de electrones no enlazantes de su nitrógeno está fácilmente disponible.

I es una amida: el par de electrones no enlazantes del nitrógeno está fuertemente deslocalizado hacia el grupo carbonilo adyacente. III es el **N,N-bis(2-cloroetil)carbamato de metilo**, COC(=O)N(CCCl)CCCl. En III, el oxígeno del grupo metoxi también dona electrones al sistema carbonílico, lo que reduce la atracción electrónica por resonancia que ejerce el carbonilo sobre el nitrógeno en comparación con I.

Por tanto, **II es la más reactiva e I la menos reactiva.**

5.6

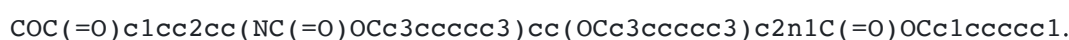
Utilice la numeración habitual del indol: el éster metílico está en C-2, el grupo amino protegido en C-5 y el grupo benciloxi en C-7. Aquí **Cbz** denota benciloxicarbonilo, representado como el sustituyente *C(=O)OCc1ccccc1, donde * es el punto de unión.

Formación de J. La N-yodosuccinimida, O=C1CCC(=O)N1I, produce una yodación aromática electrófila.

C-4 está en posición orto respecto al sustituyente amino protegido y en posición para respecto al sustituyente benciloxi. Además, presenta menos impedimento estérico que C-6, que se encuentra entre esos sustituyentes. La yodación en C-4 proporciona el yoduro de arilo necesario para el posterior cierre del anillo.

Por tanto, para dibujar J, copie la estructura de partida y sustituya su hidrógeno de C-4 por yodo.

Como referencia, el indol de partida sin yodar es:



El otro producto de la yodación es la **succinimida**, O=C1CCC(=O)N1. La ecuación ajustada es

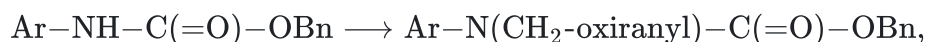


Formación de K. El hidruro de sodio elimina el protón del nitrógeno del carbamato exocíclico, liberando hidrógeno. El nucleófilo nitrogenado resultante desplaza el grupo nosilato del carbono primario del reactivo glicidílico.

El reactivo es el **2-nitrobenzenosulfonato de (S)-oxiran-2-ilmetilo**, o **nosilato de (S)-glicidilo**:

O=[N+]([O-])c1ccccc1S(=O)(=O)OC[C@H]1CO1.

El epóxido permanece intacto. Por tanto, el cambio de J a K es exactamente

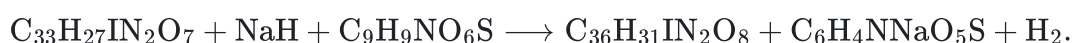


con la conectividad y la estereoquímica completas especificadas por el SMILES de K en las Respuestas.

El grupo desplazado forma **2-nitrobenzenosulfonato de sodio**:

[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccccc1[N+](=O)[O-].

La ecuación global ajustada de la alquilación es



La sustitución se produce en el carbono primario que lleva el sulfonato, por lo que no hay inversión en el estereocentro del epóxido. Su descriptor cambia de *S* en el reactivo a *R* en K porque la sustitución del sustituyente que contiene oxígeno por otro que contiene nitrógeno cambia las prioridades CIP.

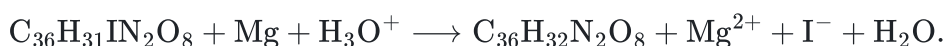
Coherencia con la ciclación final. El magnesio se inserta en el enlace carbono arílico-yodo. El nucleófilo carbonado resultante ataca intramolecularmente al carbono menos sustituido del epóxido, abriendo el epóxido y formando un anillo de seis miembros fusionado a través de C-4 y C-5 del indol. El tratamiento final ácido protona el alcóxido.

El **alcohol secundario cíclico de configuración *S*** resultante, tal como se representa en el enunciado, es:

COC(=O)c1cc2c(n1C(=O)OCc1ccccc1)c(OCc1ccccc1)cc1c2C[C@H](O)CN1C(=O)OCc1ccccc1.

El enlace entre el estereocentro y el oxígeno se conserva durante toda la apertura del anillo. Su descriptor *S* en el alcohol refleja de nuevo el cambio de las prioridades CIP.

Una ecuación iónica neta ajustada para esta secuencia es



Las especies pequeñas utilizadas aquí son hidruro de sodio, [Na+].[H-]; hidrógeno, [H][H]; magnesio, [Mg]; hidronio, [OH3+]; magnesio(II), [Mg+2]; yoduro, [I-]; y agua, O.

5.7

El **fenol con un sustituyente clorometilo, o precursor seco del tioéster**, de partida es:

CSC(=O)c1cc2c([NH]1)c(O)cc1c2[C@H](CC1)CN1C(=O)OCc1ccccc1.

Utilice la numeración del esqueleto de indol para describir los cambios. El oxígeno fenólico está unido a C-7, y C-4 está en posición para respecto a él. Denominemos *C** al carbono estereogénico existente que lleva el sustituyente clorometilo.

El bicarbonato elimina el protón fenólico. La donación electrónica desde el oxígeno a través del anillo aromático permite la alquilación intramolecular del carbono en C-4:

1. El enlace fenólico original C-7–O se convierte en un enlace carbonílico.
2. C-4 forma un nuevo enlace con el carbono terminal del sustituyente clorometilo.
3. Se libera cloruro.
4. Los enlaces existentes C-4–*C** y *C**–metileno, junto con el nuevo enlace, forman un ciclopropano.

En consecuencia, **Z es una ciclohexadienona fusionada con un ciclopropano**, no un éter formado por ciclación a través del oxígeno.

Para dibujar Z con precisión:

- Sustituya el —OH fenólico por =O .
- Elimine el cloro.
- Una el carbono que antes llevaba el cloro a C-4.
- Haga que C-4 sea tetraédrico.
- En una representación de Kekulé, sitúe los dobles enlaces de la ciclohexadienona en C-5=C-6 y C-3a=C-7a.
- Conserve la estereoquímica preexistente y utilice la configuración *S*, *R* codificada en el SMILES de Z.

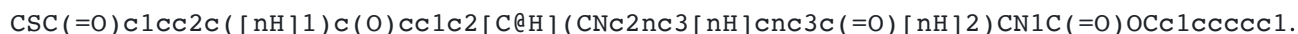
La reacción neta de ciclación es



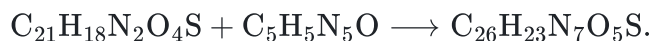
Esto da exactamente la fórmula molecular indicada para Z: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

Las especies pequeñas adicionales son hidrogenocarbonato de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; cloruro de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; y dióxido de carbono, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Por último, el nitrógeno del grupo amino exocíclico de la guanina ataca al carbono menos sustituido del ciclopropano: el carbono que originalmente llevaba el cloro. La ruptura de su enlace con C-4 permite que el anillo de seis miembros recupere la aromaticidad. La transferencia de un protón restablece el grupo hidroxilo fenólico y da lugar al **aducto del tioéster seco con la guanina en N^2** representado:



Esta adición queda ajustada sin un coproducto independiente:

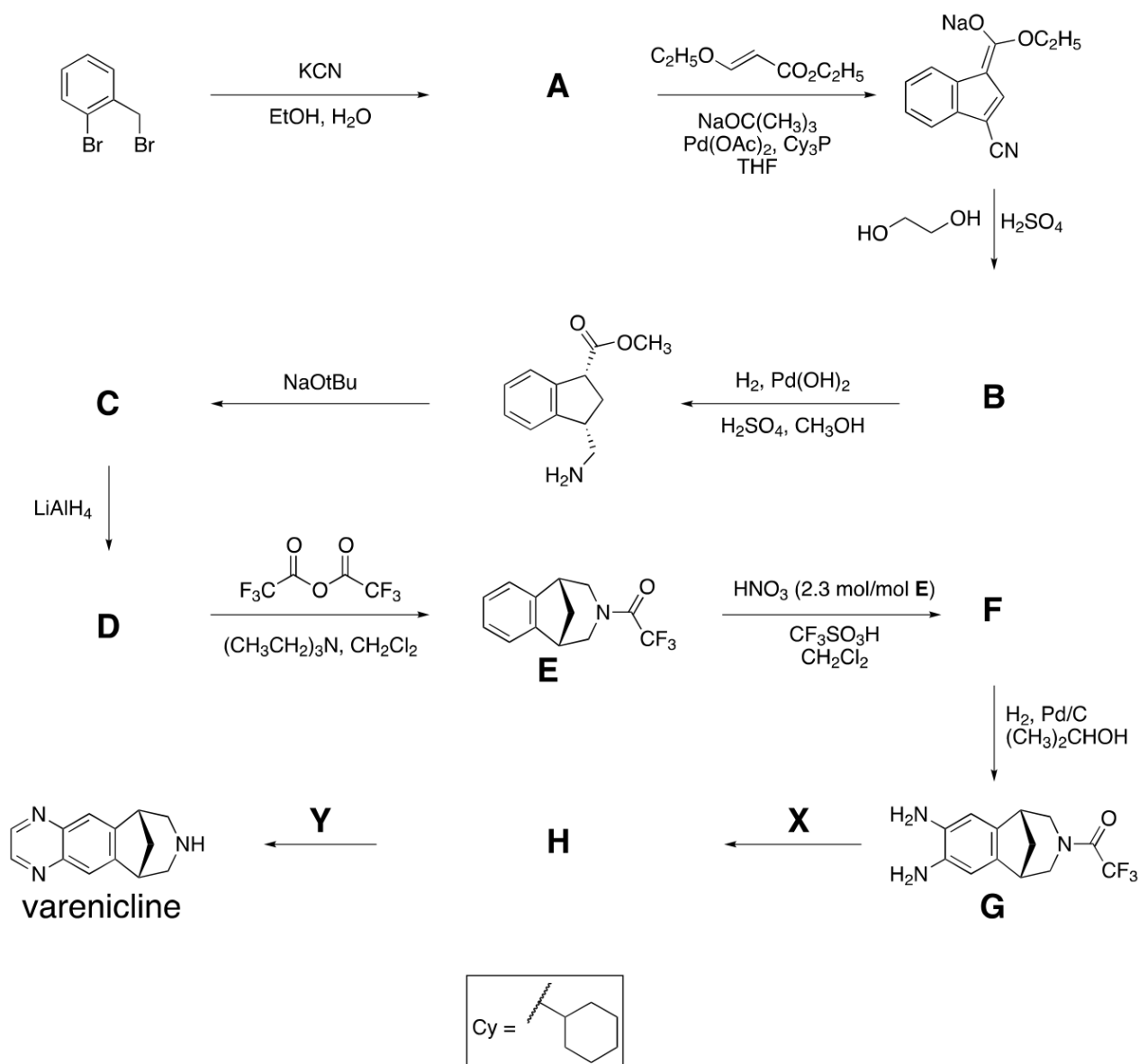


La liberación de la tensión del ciclopropano y la recuperación de la aromaticidad explican por qué Z es el intermedio alquilante reactivo.

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

Problema 6: Síntesis de vareniclina

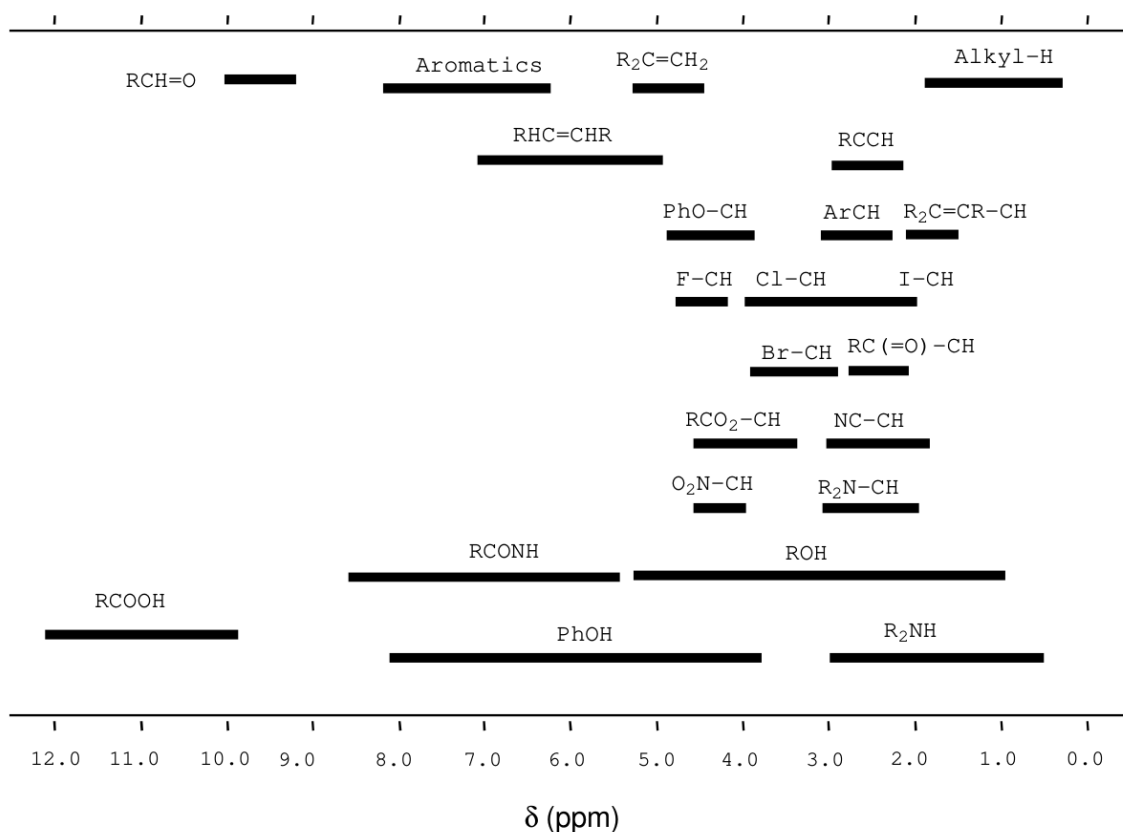
La vareniclina se ha desarrollado como tratamiento oral de la adicción al tabaco y puede sintetizarse mediante la ruta que se muestra a continuación. Todos los compuestos indicados con una letra (**A – H**) son especies sin carga que pueden aislarse.



6.1 Proponga una estructura para el compuesto **A**.

6.2 Proponga una estructura para el compuesto **B** compatible con los siguientes datos de RMN de ^1H :
 δ 7.75 (singlete, 1H), 7.74 (doblete, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doblete, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplete, 2 H no equivalentes), 4.97 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz).

¹H NMR Chemical Shift Ranges*



6.3 Proponga una estructura para los compuestos **C**, **D** y **F**.

6.4 Proponga los reactivos **X** e **Y** para convertir el compuesto **G** en *vareniclina* e indique el intermedio aislable **H** de esta ruta.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1 — A:** 2-(2-Bromofenil)acetonitrilo, N#CCc1ccccc1Br.
- **6.2 — B:** 3-(1,3-Dioxolan-2-iliden)-3H-indeno-1-carbonitrilo, un acetal de cetena cíclico: N#CC1=CC(=C2OCCO2)c2ccccc21.
- **6.3:**
- **C:** La lactama puenteada, concretamente el derivado 2-oxo de **D**: O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12.
- **D:** 2,3,4,5-Tetrahidro-1H-1,5-metano-3-benzazepina: c1ccc2c(c1)[C@H]1CNC[C@@H]2C1.
- **F:** 7,8-Dinitro-N-trifluoroacetil-D, con grupos nitro adyacentes en las posiciones ocupadas por los grupos amino en **G**: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc12.
- **6.4:**
- **X:** Glioxal (etanodial), O=CC=O, por ejemplo, glioxal acuoso en etanol.
- **H:** N-Trifluoroacetilvareniclina: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3nccnc3cc12.

- **Y: Hidróxido de sodio acuoso**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, con calentamiento, para hidrolizar la trifluoroacetamida y aislar la vareniclina en forma de base libre.

Los SMILES estereoquímicos especifican la disposición cis requerida del puente. Para el aminoéster quiral y C, se representa un enantiómero; la síntesis aquiral da material racémico en estas etapas.

Solución

Las ecuaciones siguientes describen transformaciones netas; se entiende que los productos orgánicos neutros se aíslan tras el tratamiento de la mezcla de reacción. Las especies comunes que aparecen en los balances son agua o, metanol CO, etanol CCO, hidrógeno molecular $[\text{H}] [\text{H}]$ y el protón $[\text{H}^+]$.

6.1 — Identificación de A

El material de partida es **1-bromo-2-(bromometil)benceno**, BrCc1ccccc1Br.

El cianuro de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$, aporta un nucleófilo carbonado que sustituye al bromuro **bencílico** mediante una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$. El enlace carbono–bromo aromático no activado queda disponible para la posterior reacción mediada por paladio.



Los dos sustituyentes del anillo bencénico permanecen en posición orto. Por tanto, A es **2-(2-bromofenil)acetonitrilo**, con fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}$. El subproducto salino es bromuro de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

6.2 — Identificación de B

El intermedio representado inmediatamente antes de B es el **enolato de sodio del 3-ciano-1H-indeno-1-carboxilato de etilo**:

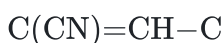


El tratamiento con **etilenglicol (etano-1,2-diol)**, OCCO, y ácido incorpora ambos átomos de oxígeno del glicol a un anillo de dioxolano de cinco miembros. Su carbono acetálico conserva un **doble enlace exocíclico con el esqueleto de indeno**, lo que da el acetal de cetena cíclico B.

Omitiendo el contraión sodio, la condensación ajustada es



Para dibujar B con precisión, represente el carbociclo de cinco miembros fusionado al benceno con la secuencia



entre sus dos átomos de fusión con el benceno. El último carbono de esta secuencia tiene un doble enlace exocíclico con el carbono de un anillo $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$.

Los datos de RMN permiten asignar todos los hidrógenos:

Señal observada	Asignación en B
$\delta 7.75$, singlete, 1H	El CH vinílico del anillo de cinco miembros; ninguno de los carbonos adyacentes del anillo lleva hidrógeno
$\delta 7.74$, doblete, 1H, y 7.50 , doblete, 1H	Dos hidrógenos del anillo bencénico, cada uno con un acoplamiento orto dominante
$\delta 7.22$, multiplete, 2 H no equivalentes	Los otros dos hidrógenos del anillo bencénico

Señal observada	Asignación en B
$\delta 4.97$ y 4.85 , tripletes, 2H cada uno	Los dos grupos OCH_2 distintos del anillo de dioxolano

Los dos grupos metileno del glicol se encuentran en entornos diferentes con respecto al fragmento de indeno asimétrico. Cada uno se acopla con los dos hidrógenos del grupo metileno vecino, en concordancia con los tripletes de igual $J = 7.8 \text{ Hz}$.

La integración total es

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ hidrógenos,}$$

en concordancia con $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$.

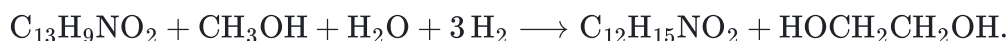
6.3 — Identificación de C, D y F

Formación del aminoéster mostrado antes de C. El metanol en medio ácido convierte el acetal de cetena cíclico de B en un éster metílico. La hidrogenación reduce el doble enlace carbocíclico restante y convierte el nitrilo en un grupo aminometilo.

El producto representado es **cis-3-(aminometil)indano-1-carboxilato de metilo**:

COC(=O)[C@H]1C[C@H](CN)C2CCCC21

El balance neto es



Un equivalente de hidrógeno reduce el doble enlace del anillo, y dos equivalentes reducen el nitrilo.

C: formación intramolecular de la lactama. Los sustituyentes éster y aminometilo son **cis**, como indican sus enlaces discontinuos en el enunciado. Esto los sitúa adecuadamente para la ciclación.

El terc-butoxido de sodio, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, promueve la aminólisis intramolecular del éster metílico.

El nitrógeno del grupo amino se enlaza con el carbono carbonílico del éster y se elimina metanol:



Por tanto, C contiene un anillo de lactama de seis miembros. Para dibujarlo, conserve el esqueleto de indano y conecte sus dos carbonos bencílicos sustituidos mediante



El puente de un carbono que ya existe entre esos carbonos bencílicos permanece intacto. Así se obtiene la lactama puenteada especificada en las Respuestas.

D: reducción de la lactama. El hidruro de litio y aluminio, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, reduce el carbonilo de la amida a un grupo metileno conservando el esqueleto de carbono-nitrógeno:



Aquí, $[\text{H}]$ denota un equivalente formal de hidrógeno reductor aportado por la reducción y el tratamiento posterior de la mezcla de reacción.

Así, el puente



se convierte en



lo que da la amina secundaria D.

F: dinitración aromática. El siguiente compuesto representado, E, es **N-trifluoroacetil-D**:

O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cccc12

El producto de su posterior hidrogenación, **G**, es **7,8-diamino-N-trifluoroacetil-D**:

O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc(N)c(N)cc12

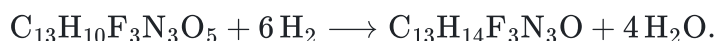
La hidrogenación catalítica convierte los grupos nitro aromáticos en grupos amino. Por consiguiente, **F** debe contener **dos grupos nitro adyacentes exactamente en las posiciones aromáticas que llevan grupos amino en G**: las posiciones 7 y 8 de la benzazepina de referencia.

La nitración con ácido nítrico, $O=[N^+](O^-)O$, tiene el balance



Los 2.3 mol de ácido nítrico aportados por mol de **E** concuerdan con este requisito de dos equivalentes.

La reducción de **F** da entonces el compuesto **G** representado:

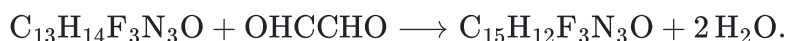


Para dibujar **F**, conserve todo el esqueleto puenteado de **E** y su grupo N-trifluoroacetilo, y coloque grupos NO_2 en los dos carbonos aromáticos adyacentes opuestos al anillo saturado fusionado.

6.4 — Reactivos X e Y e intermedio H

X: construcción del anillo de quinoxalina con glioxal.

G contiene una **diamina aromática orto**. Cada grupo amino se condensa con un grupo aldehído del glioxal, formando dos enlaces imina y eliminando dos moléculas de agua:



Los dos átomos de nitrógeno y los dos átomos de carbono del glioxal completan el nuevo anillo aromático de seis miembros. En un dibujo, los dos sustituyentes amino adyacentes se convierten en el segmento del anillo

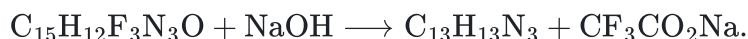


cuyos extremos permanecen unidos a los carbonos adyacentes del benceno.

El nitrógeno del puente conserva su grupo protector trifluoroacetilo, por lo que el producto aislable **H** es **N-trifluoroacetilvareniclina**.

Y: eliminación del grupo trifluoroacetilo.

El hidróxido de sodio acuoso hidroliza la trifluoroacetamida activada y regenera la amina secundaria:



El coproducto es **trifluoroacetato de sodio**, $O=C(O^-)C(F)(F)F \cdot [Na^+]$.

La **vareniclina** resultante es

N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3ncnc3cc12

y tiene la fórmula molecular $C_{13}H_{13}N_3$, en concordancia con la estructura final del enunciado.

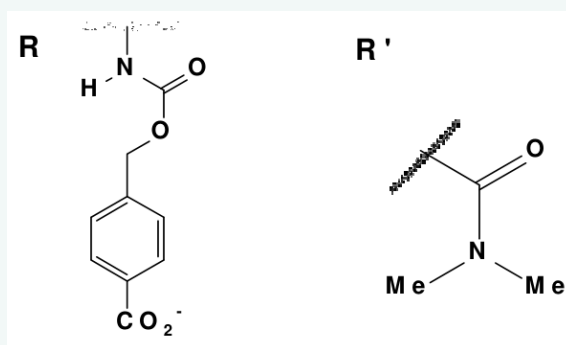
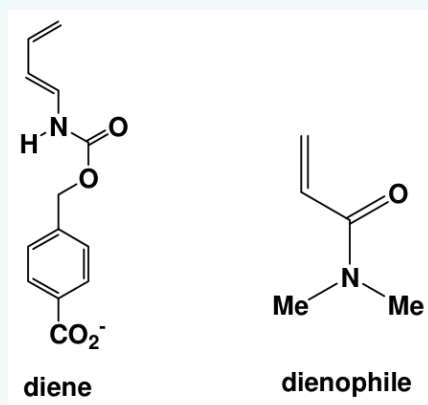
Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 7: Una enzima artificial para una reacción de Diels–Alder

Se diseñó una enzima artificial para unir las dos moléculas de sustrato que se muestran a continuación (dieno y dienófilo) y catalizar una reacción de Diels–Alder entre ellas.

a. Existen ocho productos posibles de la reacción de Diels-Alder entre estas dos moléculas en ausencia de enzimas.

7.1 Dibuje las estructuras de dos cualesquiera de los productos posibles que sean **regioisómeros** entre sí, en los recuadros que se proporcionan a continuación. Utilice cuñas ($\blacktriangleleft$) y trazos ($\cdots$) para mostrar la estereoquímica de cada producto en sus dibujos. Utilice **R** y **R'**, que se muestran a continuación, para representar los sustituyentes de las moléculas que no intervienen directamente en la reacción.



7.2 Dibuje las estructuras de dos cualesquiera de los productos posibles que sean **enantiómeros** entre sí, en los recuadros que se proporcionan a continuación. Utilice cuñas ($\blacktriangleleft$) y trazos ($\cdots$) para mostrar la estereoquímica de cada producto en sus dibujos. Utilice **R** y **R'** como en el apartado (7.1).

7.3 Dibuje las estructuras de dos cualesquiera de los productos posibles que sean **diastereómeros** entre sí, en los recuadros que se proporcionan a continuación. Utilice cuñas ($\blacktriangleleft$) y trazos ($\cdots$) para mostrar la estereoquímica de cada producto en sus dibujos. Utilice **R** y **R'** como en el apartado (7.1).

b. La velocidad y la regioselectividad de una reacción de Diels-Alder dependen del grado de complementariedad electrónica entre los dos reactivos. Las estructuras del dieno y del dienófilo del apartado a se muestran a continuación.

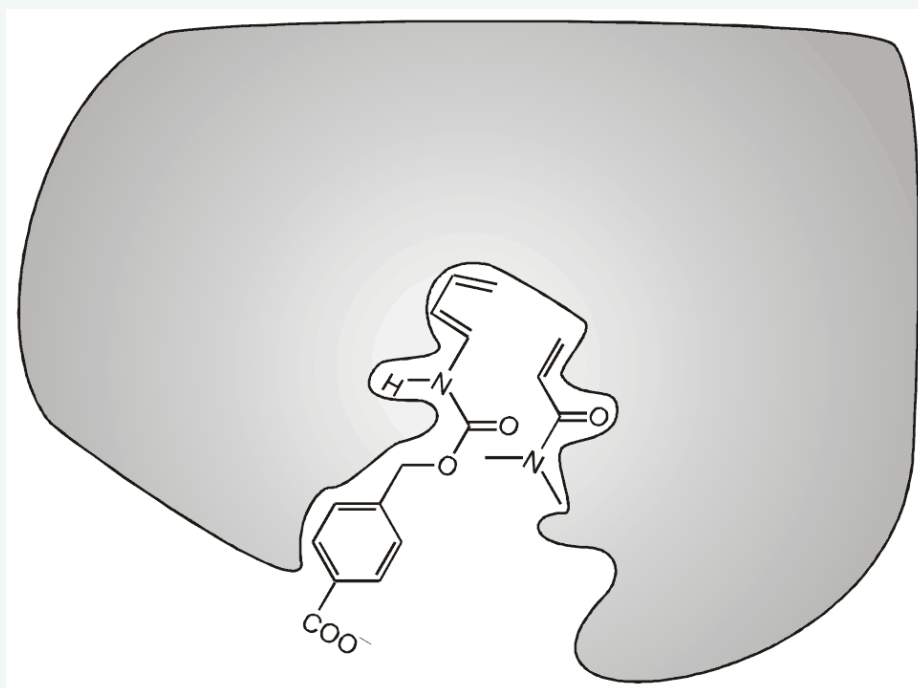
7.4 Rodee con un círculo el átomo de carbono del dieno que presenta una mayor densidad electrónica y que, por tanto, puede actuar como donador de electrones durante la reacción. Dibuje una estructura de resonancia del dieno en el recuadro para justificar su respuesta. Indique todas las cargas formales distintas de cero de los átomos en la estructura de resonancia que dibuje.

7.5 Rodee con un círculo el átomo de carbono del dienófilo que presenta una menor densidad electrónica y que, por tanto, puede actuar como aceptor de electrones durante la reacción. Dibuje una estructura de resonancia del dienófilo en el recuadro para justificar su respuesta. Indique todas las cargas formales distintas de cero de los átomos en la estructura de resonancia que dibuje.

7.6 Basándose en sus asignaciones de los apartados (7.4) y (7.5), prediga la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo dibujando el producto mayoritario. No es necesario mostrar la estereoquímica del producto en su dibujo.

c. La figura siguiente muestra los reactivos de Diels-Alder tal como se encuentran unidos antes de alcanzar el estado de transición para la formación del producto en el centro activo de la enzima artificial. La zona gris representa una sección transversal de la enzima. El dienófilo se encuentra **por debajo** del plano de la sección transversal, mientras que el dieno se encuentra **por encima** de dicho plano, cuando las dos moléculas están unidas en el centro activo que se muestra.

7.7 Dibuje la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima en el recuadro que se proporciona a continuación. Muestre la estereoquímica del producto en su dibujo y utilice **R** y **R'** como lo hizo en la pregunta **a**.



d. Considere las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación, indique si es verdadera o falsa (rodee con un círculo «Verdadero» o «Falso»).

7.8 Las enzimas se unen con mayor afinidad al estado de transición que a los reactivos o productos de la reacción.

Verdadero Falso

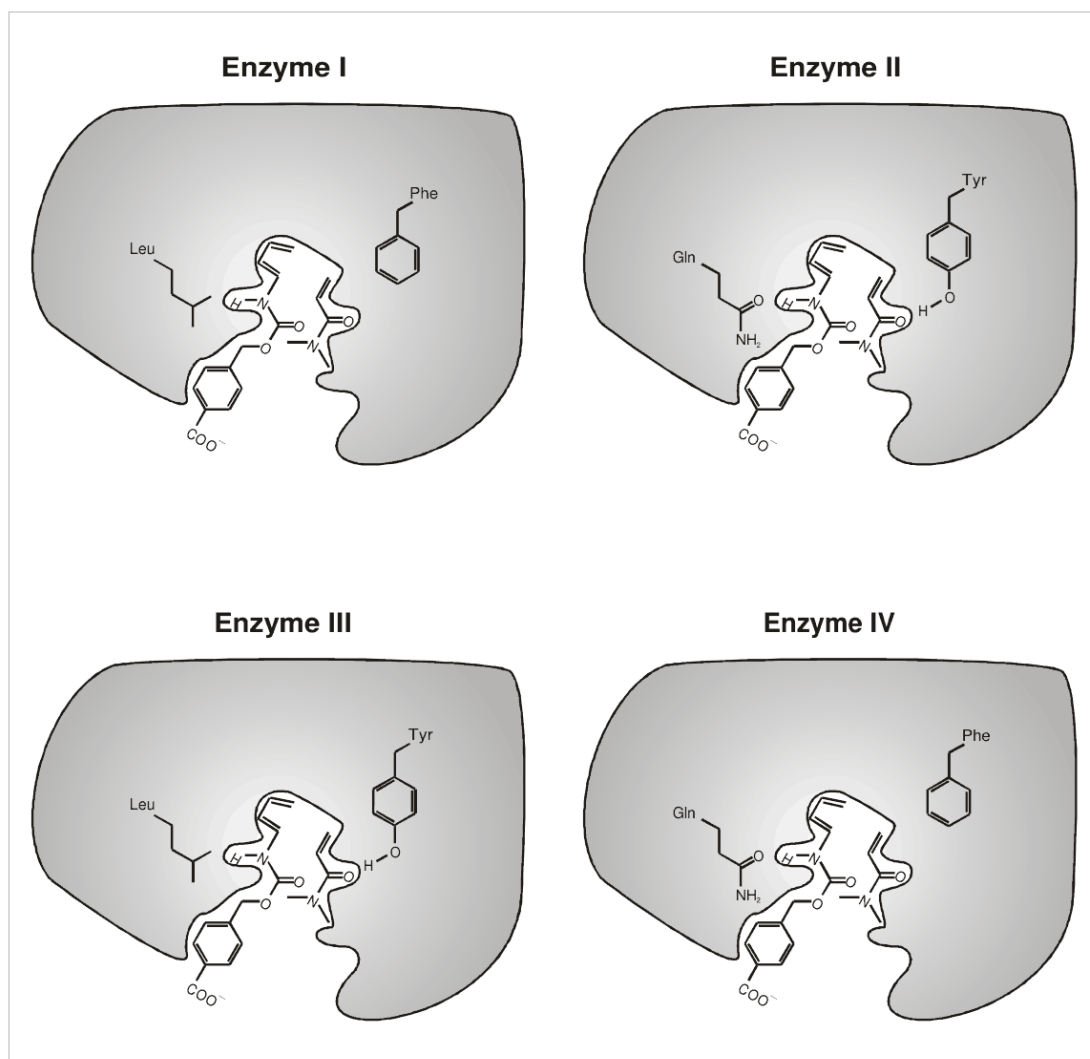
7.9 Las enzimas modifican la constante de equilibrio de la reacción para favorecer el producto.

Verdadero Falso

7.10 La catálisis enzimática siempre aumenta la entropía de activación de la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

Verdadero Falso

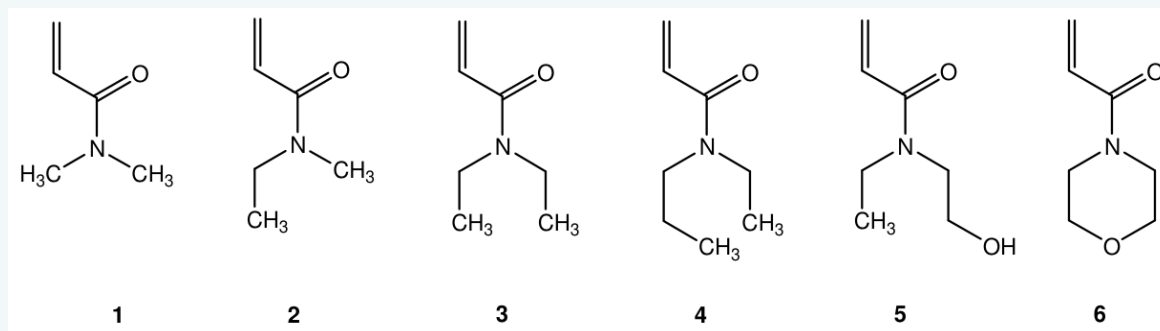
e. Se prepararon versiones modificadas de las enzimas artificiales con diferentes actividades catalíticas (enzimas I, II, III y IV, que se muestran en la figura siguiente).



Se muestran dos residuos de aminoácidos que varían entre las distintas enzimas. Suponga que los grupos funcionales de las enzimas que se muestran están situados muy cerca de los fragmentos correspondientes de los reactivos cuando estos forman el estado de transición en el centro activo de la enzima.

7.11 ¿Cuál de estas cuatro enzimas produciría el mayor aumento de la velocidad de la reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción no catalizada?

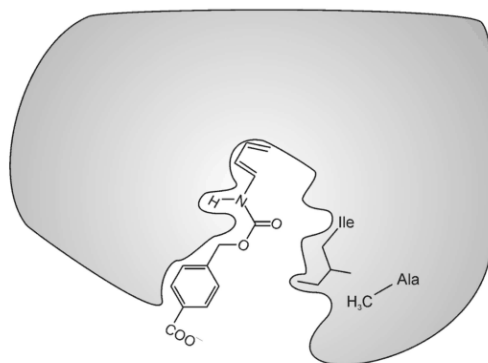
f. Se evaluó la especificidad de sustrato de las enzimas artificiales **V** y **VI** (véase más abajo) utilizando como reactivos los dienófilos **1 - 6**, que se muestran a continuación.



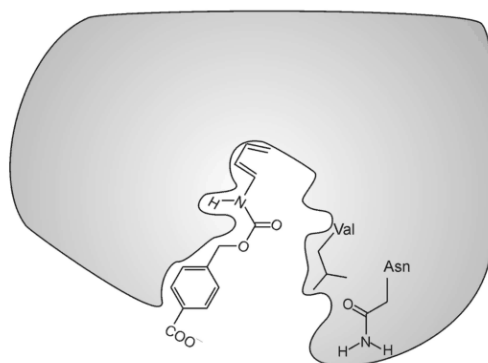
7.12 El dienófilo **#1** reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima V** artificial (véase más abajo). Sin embargo, la **enzima VI** artificial catalizó la reacción con mayor rapidez con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos que se muestran arriba, ¿cuál reaccionaría más rápidamente

en la reacción de Diels-Alder catalizada por la **enzima VI**?

Enzyme V



Enzyme VI



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los sustituyentes conservan las definiciones del enunciado:

- **R:** [(4-carboxilatobencil)oxicarbonil]amino, fragmento SMILES [*]NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1.
- **R':** N,N-dimetilcarbamoil, fragmento SMILES [*]C(=O)N(C)C.

Aquí [*] indica el punto de unión al resto de la estructura. Los nombres de los productos que aparecen a continuación utilizan estos sustituyentes completamente especificados; todos los SMILES de los productos los incluyen explícitamente. Numere el anillo de ciclohexeno con el doble enlace en C1=C2 y **R** en C3.

- **7.1:** Un par adecuado de regioisómeros es:

A: cis-(3R,4S)-3-**R**-4-**R'**-ciclohex-1-eno:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@@H](C(=O)N(C)C)CC1

B: cis-(3S,5S)-3-**R**-5-**R'**-ciclohex-1-eno:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C[C@@H](C(=O)N(C)C)C1

- **7.2:** **A** y su enantiómero **Ā**, cis-(3S,4R)-3-**R**-4-**R'**-ciclohex-1-eno:

C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1

- **7.3: A y T**, trans-(3R,4R)-3-*R*-4-*R'*-ciclohex-1-eno:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.4:** Rodee con un círculo el **carbono del CH₂ terminal del dieno más alejado del nitrógeno**. Una forma contribuyente de resonancia del dieno con separación de cargas que justifica la respuesta es:
[CH2-]C=CC=[NH+]C(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1
- **7.5:** Rodee con un círculo el **carbono del CH₂ terminal del dienófilo**, el carbono β respecto a su carbonilo. Una forma contribuyente de resonancia de la N,N-dimetilprop-2-enamida con separación de cargas que justifica la respuesta es:
[CH2+]C=C([O-])N(C)C
- **7.6:** La conectividad mayoritaria es la del **3-*R*-4-*R'*-ciclohex-1-eno**, con sustituyentes adyacentes; no se especifica la estereoquímica:
C1=CC(NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C(C(=O)N(C)C)CC1
- **7.7: T**, trans-(3R,4R)-3-*R*-4-*R'*-ciclohex-1-eno:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.8: Verdadero.**
- **7.9: Falso.**
- **7.10: Falso.**
- **7.11: Enzima II.**
- **7.12: Dienófilo 5**, N-etil-N-(2-hidroxietil)prop-2-enamida:
C=CC(=O)N(CC)CCO

Solución

El dieno de partida es el **N-[(1E)-buta-1,3-dien-1-il]carbamato de (4-carboxilatobencilo)**, C=C/C=C/NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1. El dienófilo es la **N,N-dimetilprop-2-enamida**, también llamada N,N-dimetilacrilamida, C=CC(=O)N(C)C.

Designe los carbonos del dieno como D1–D4, comenzando por el extremo unido al nitrógeno. Así, su esqueleto es *R*-D1=D2–D3=D4. Designe como α el carbono alquénico del dienófilo adyacente al carbonilo, y como β su carbono alquénico terminal.

La cicloadición forma dos enlaces simples carbono–carbono, deja D2=D3 como doble enlace del anillo y no elimina ningún átomo. Su ecuación molecular ajustada es



Para todas las instrucciones de dibujo de productos que siguen, dibuje el hexágono con **C1 arriba a la izquierda, C2 a la izquierda, C3 abajo a la izquierda, C4 abajo a la derecha, C5 a la derecha y C6 arriba a la derecha**. Sitúe el doble enlace entre C1 y C2. Una cuña sólida apunta hacia el observador; una cuña a trazos apunta en sentido opuesto.

7.1 — Regioisómeros

Existen dos orientaciones posibles para unir los reactivos asimétricos:

Enlaces nuevos	Posiciones de los sustituyentes en el producto
D1– α y D4– β	<i>R</i> en C3 y <i>R'</i> en C4

Enlaces nuevos	Posiciones de los sustituyentes en el producto
D1- β y D4- α	R en C3 y R' en C5

Estas orientaciones dan conectividades diferentes y, por tanto, regioisómeros.

Dibuje **A** con R en C3 y R' en C4, ambos con **cuñas a trazos**. Dibuje **B** con R en C3 y R' en C5, de nuevo ambos con **cuñas a trazos**. En cada estereocentro, el hidrógeno implícito apunta hacia el observador.

El nombre estructural completo del primer producto es **(3R,4S)-3-[(4-carboxilatobencil)oxicarbonil]amino}-4-(N,N-dimetilcarbamoil)ciclohex-1-eno**; el segundo es el regioisómero **(3S,5S)-5-(N,N-dimetilcarbamoil)** correspondiente. Sus SMILES completos se indican en las respuestas.

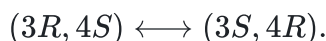
Cada conectividad tiene dos centros estereogénicos y cuatro configuraciones. No existe ninguna forma meso, por lo que el número total es

$$2 \text{ conectividades} \times 4 \text{ estereoisómeros} = 8.$$

7.2 — Enantiómeros

Los enantiómeros tienen la misma conectividad y configuraciones opuestas en todos sus centros estereogénicos.

Utilice **A**, con ambos sustituyentes con cuñas a trazos, y **$\bar{A}$** , con ambos sustituyentes con cuñas sólidas:

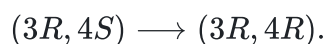


Estas estructuras son imágenes especulares no superponibles. El hidrógeno implícito de cada centro está orientado en sentido opuesto al sustituyente representado.

7.3 — Diastereómeros

Utilice **A** y **T**. Ambos tienen R en C3 y R' en C4.

Mantenga el enlace C3- R con una cuña a trazos en ambos dibujos. Cambie únicamente el enlace C4- R' de una cuña a trazos en **A** a una cuña sólida en **T**:



Por tanto, **A** es cis y **T** es trans. Tienen la misma conectividad, pero no son imágenes especulares, por lo que son diastereómeros.

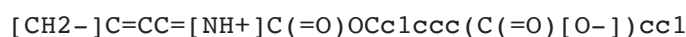
7.4 — Carbono rico en electrones del dieno

El par de electrones no compartido del nitrógeno puede donarse al dieno conjugado. Dibuje la forma contribuyente de resonancia que justifica la respuesta realizando simultáneamente estos cambios:

1. Convierta el enlace N-D1 en un doble enlace N=D1.
2. Desplace los electrones π de D1=D2 para formar D2=D3.
3. Desplace los electrones π de D3=D4 hacia D4.

La secuencia de enlaces resultante es N=D1-D2=D3-D4. El nitrógeno tiene una carga formal de +1, y el D4 terminal tiene una carga formal de -1.

La forma contribuyente de resonancia completa es:

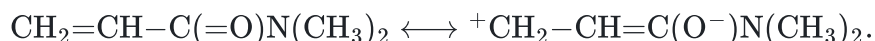


El oxígeno del carboxilato preexistente también debe conservar su carga formal de -1. Por tanto, la estructura completa contiene **tres cargas formales distintas de cero**, y su carga neta sigue siendo -1.

Esta forma contribuyente identifica a **D4, el carbono terminal alejado del nitrógeno**, como el extremo reactivo rico en electrones.

7.5 — Carbono pobre en electrones del dienófilo

La conjugación con el carbonilo retira densidad electrónica del carbono alquénico terminal:



Para dibujar esta forma contribuyente, desplace los electrones π del alqueno hacia el enlace entre el carbono α y el carbono carbonílico, y desplace los electrones π del carbonilo hacia el oxígeno.

La forma contribuyente resultante, $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])\text{N}(\text{C})\text{C}$, tiene una carga formal de $+1$ en el carbono β terminal y de -1 en el oxígeno. Su carga total es cero.

Por tanto, rodee con un círculo el **carbono β -CH₂ terminal**.

7.6 — Regioselectividad sin catálisis

El extremo D4 del dieno, rico en electrones, se une preferentemente al extremo β del dienófilo, pobre en electrones. A continuación, el cierre del anillo forma el segundo enlace entre D1 y α .

Como R está unido a D1 y R' a α , los dos sustituyentes quedan **adyacentes**.

Dibuje un anillo de ciclohex-1-eno con R en C3 y R' en C4, utilizando enlaces ordinarios sin especificar la estereoquímica. Este es el producto constitucional cuyo nombre y código se indican en la respuesta 7.6.

7.7 — Producto seleccionado por la enzima

El diagrama de unión alinea D1 con α y D4 con β , dando la misma conectividad con sustituyentes adyacentes.

La disposición en profundidad especificada también fija las caras que reaccionan: el dienófilo se aproxima al dieno desde **debajo** de su plano. Al conservar las orientaciones de los sustituyentes que se muestran en la figura, se obtiene, según la convención de dibujo del producto definida anteriormente:

- C3- R : **cuña a trazos**, alejándose del observador.
- C4- R' : **cuña sólida**, hacia el observador.

En consecuencia, los sustituyentes están en disposición **trans**, y el producto es **T**, trans-(3R,4R)-3- R -4- R' -ciclohex-1-eno.

Las prioridades CIP son:

En C3: N de R > trayecto por C4 > trayecto por C2 > H,

En C4: C carbonílico de R' > trayecto por C3 > trayecto por C5 > H.

Estas prioridades dan la configuración ($3R, 4R$) indicada y el SMILES estereoquímico de la respuesta 7.7.

7.8 — Unión al estado de transición

Verdadero. La estabilización preferente del estado de transición con respecto a los reactivos reduce la energía libre de activación. Esta es la base de la descripción de la catálisis enzimática mediante la unión al estado de transición.

7.9 — Constante de equilibrio

Falso. Una enzima modifica las velocidades de reacción, pero no cambia la energía de Gibbs estándar de reacción ni la constante de equilibrio:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

Acelera el establecimiento del equilibrio en ambas direcciones sin modificar la composición de equilibrio.

7.10 — Entropía de activación

Falso. La catálisis requiere una menor energía libre de activación, pero no necesariamente una mayor entropía de activación:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

La preorganización puede reducir una penalización entrópica, pero las interacciones entálpicas favorables también pueden explicar la aceleración. No es necesario que $\Delta S^\ddagger$ aumente siempre.

7.11 — Enzima más eficaz

La **enzima II** proporciona ambas interacciones complementarias de enlace de hidrógeno.

Su **residuo de glutamina**, cuyo fragmento de cadena lateral es [*]CCC(=O)N, presenta un oxígeno carbonílico que acepta un enlace de hidrógeno del grupo N–H del dieno. Esta interacción favorece el papel del nitrógeno como donador de electrones y estabiliza el carácter positivo incipiente representado por la forma contribuyente de resonancia del dieno.

Su **residuo de tirosina**, cuyo fragmento de cadena lateral es [*]Cc1ccc(O)cc1, dona un enlace de hidrógeno desde su grupo O–H fenólico al oxígeno carbonílico del dienófilo. Esta interacción aumenta la polarización del dienófilo y estabiliza el carácter negativo incipiente del oxígeno.

Aquí el comodín de la cadena lateral indica el punto de unión al esqueleto de la proteína.

Por tanto, la enzima II combina la activación de ambos reactivos. La enzima III proporciona la interacción de la tirosina, la enzima IV proporciona la interacción de la glutamina y la enzima I no proporciona ninguno de estos dos contactos polares.

7.12 — Sustrato preferido por la enzima VI

El sustrato preferido es el **dienófilo 5**, la N-etil-N-(2-hidroxietil)prop-2-enamida, C=CC(=O)N(CC)CCO.

Dos cambios en la cavidad de unión explican esta elección:

- **Isoleucina → valina:** los fragmentos de las cadenas laterales cambian de [*]C(C)CC a [*]C(C)C. La cadena lateral más pequeña de la valina proporciona espacio adicional para un sustituyente más voluminoso del sustrato.
- **Alanina → asparagina:** los fragmentos de las cadenas laterales cambian de [*]C a [*]CC(=O)N. El oxígeno carbonílico de la asparagina orientado hacia la cavidad proporciona un aceptor de enlace de hidrógeno.

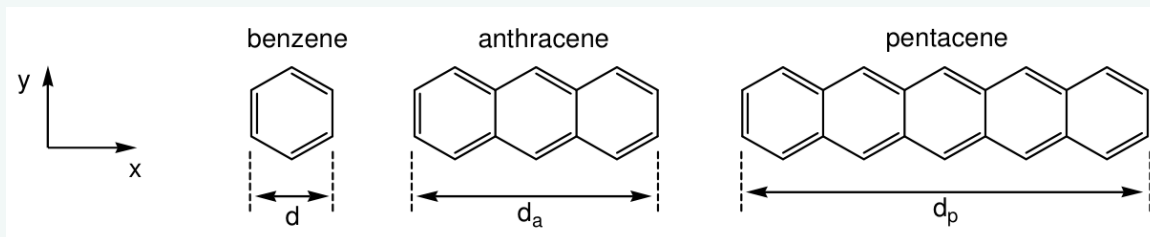
El dienófilo 5 combina sustituyentes en el N más voluminosos con un grupo hidroxilo terminal situado de manera que puede **donar un enlace de hidrógeno al oxígeno carbonílico de la asparagina**.

La diferencia con el dienófilo 6 es significativa: la **N-acriloilmorfolina**, C=CC(=O)N1CCOCC1, tiene un oxígeno de éter, pero no un hidrógeno de hidroxilo. No puede donar el mismo enlace de hidrógeno al oxígeno carbonílico orientado hacia la cavidad.

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

Problema 8: Hidrocarburos aromáticos policíclicos lineales

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y componentes del medio interestelar. Este problema trata de los denominados HAP lineales, es decir, aquellos cuya anchura es de un solo anillo de benceno, mientras que su longitud varía. Algunos ejemplos concretos son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se muestran a continuación. Sus propiedades físicas y químicas dependen del grado de deslocalización de la nube de electrones π en la molécula.



8.1 La distancia de un extremo al otro del anillo de benceno es $d = 240$ pm. Utilice esta información para estimar las distancias a lo largo del eje horizontal (x) del antraceno y del pentaceno, d_a y d_p , respectivamente.

Suponga, para simplificar, que los electrones π del benceno pueden modelizarse como si estuvieran confinados en un cuadrado. Dentro de este modelo, los electrones π conjugados de los HAP pueden considerarse partículas libres en una caja rectangular bidimensional situada en el plano x - y .

Para los electrones en una caja bidimensional a lo largo de los ejes x e y , los estados de energía cuantizados de los electrones vienen dados por

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

En esta ecuación, n_x y n_y son los números cuánticos del estado de energía y son números enteros comprendidos entre 1 e ∞ , h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón y L_x y L_y son las dimensiones de la caja.

En este problema, trate los electrones π de los HAP como partículas en una caja bidimensional. En este caso, los números cuánticos n_x y n_y son independientes.

8.2 Suponga que la unidad de benceno tiene dimensiones x e y de longitud d cada una. Deduzca una fórmula general para las energías cuantizadas de los HAP lineales en función de los números cuánticos n_x y n_y , la longitud d , el número de anillos fusionados w y las constantes fundamentales h y m_e .

El diagrama de niveles de energía del pentaceno que aparece a continuación muestra cualitativamente las energías y los números cuánticos n_x , n_y de todos los niveles ocupados por electrones π y del nivel de energía desocupado más bajo; los electrones de espines opuestos se representan mediante flechas que apuntan hacia arriba o hacia abajo. Los niveles están etiquetados con los números cuánticos $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

— (3; 2)
 ↑↓ (9; 1)
 ↑↓ (2; 2)
 ↑↓ (1; 2)
 ↑↓ (8; 1)
 ↑↓ (7; 1)
 ↑↓ (6; 1)
 ↑↓ (5; 1)
 ↑↓ (4; 1)
 ↑↓ (3; 1)
 ↑↓ (2; 1)
 ↑↓ (1; 1)

8.3 A continuación se muestra el diagrama de niveles de energía del antraceno. Tenga en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Dibuje el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar los electrones π en este diagrama. Además, los espacios en blanco entre paréntesis del diagrama corresponden a los números cuánticos n_x, n_y , que debe determinar. Rellene estos espacios con los valores pertinentes de n_x, n_y para cada nivel de energía ocupado y para el nivel o los niveles de energía desocupados más bajos.

Anthracene:

— (;)
 — (;) — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)

8.4 Utilice este modelo para crear un diagrama de niveles de energía del benceno y llene los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluya los niveles de energía hasta el nivel de energía desocupado más bajo, incluido este. Etiquete cada nivel de energía de sus diagramas con los valores correspondientes de n_x, n_y . No suponga que el modelo de partícula en una caja cuadrada utilizado aquí proporciona los mismos niveles de energía que otros modelos.

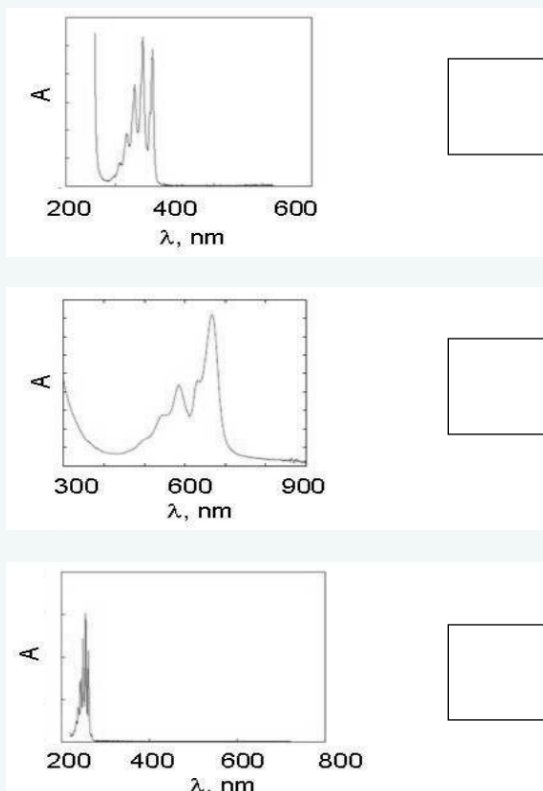
A menudo, la reactividad de los HAP se correlaciona inversamente con la diferencia de energía ΔE entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones π y el nivel de energía desocupado más bajo.

8.5 Calcule la diferencia de energía ΔE (en julios) entre los niveles de energía ocupado más alto y desocupado más bajo del benceno, el antraceno y el pentaceno. Utilice su resultado de los apartados 8.3 y 8.4 para el antraceno o el benceno, respectivamente, o utilice (2, 2) para el nivel de energía

ocupado más alto y (3, 2) para el nivel de energía desocupado más bajo de estas dos moléculas (puede que estos no sean los valores verdaderos).

8.6 Ordene el benceno (B), el antraceno (A) y el pentaceno (P) por orden de reactividad creciente, colocando las letras correspondientes de izquierda a derecha en el recuadro siguiente.

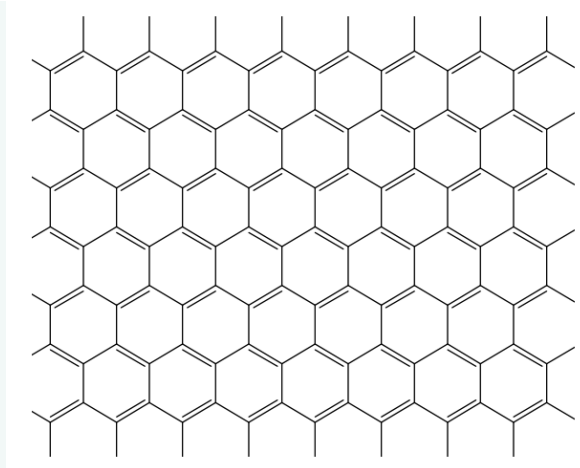
8.7 A continuación se muestran los espectros de absorción electrónica (absortividad molar frente a longitud de onda) del antraceno (A), el benceno (B) y el pentaceno (P). Basándose en una comprensión cualitativa del modelo de la partícula en una caja, indique qué molécula corresponde a cada espectro escribiendo la letra adecuada en el recuadro situado a su derecha.



El grafeno es una lámina de átomos de carbono dispuestos en una estructura bidimensional de panal de abeja. Puede considerarse un caso extremo de hidrocarburo poliaromático con una longitud esencialmente infinita en las dos dimensiones. El Premio Nobel de Física de 2010 se concedió a Andrei Geim y Konstantin Novoselov por sus experimentos pioneros sobre el grafeno.

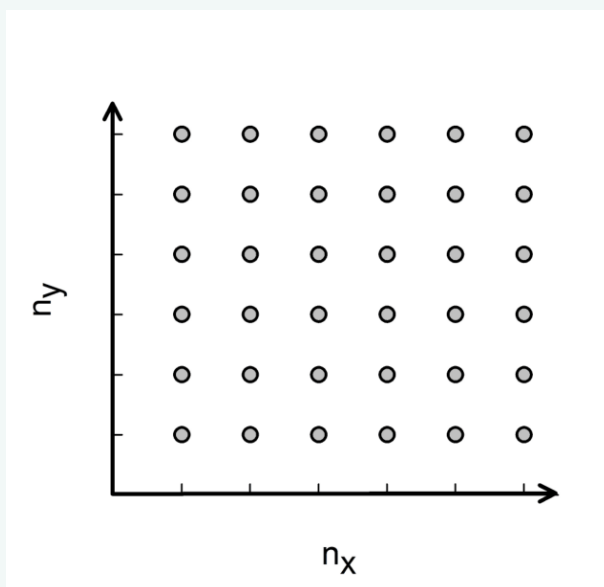
Considere una lámina de grafeno con dimensiones en el plano de $L_x = 25 \text{ nm}$ por $L_y = 25 \text{ nm}$. A continuación se muestra una sección de esta lámina. El área de una unidad hexagonal de 6 átomos de carbono es $\sim 52\,400 \text{ pm}^2$.

8.8 Calcule el número de electrones π en una lámina de grafeno de $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$. En este problema puede ignorar los electrones de los bordes (es decir, los que se encuentran fuera de los hexágonos completos de la imagen).



Podemos considerar los electrones π del grafeno como electrones libres en una caja bidimensional. En los sistemas que contienen un gran número de electrones, no existe un único nivel de energía ocupado más alto. En su lugar, hay muchos estados de energía casi idéntica por encima de los cuales los restantes están vacíos. Estos estados ocupados más altos determinan el denominado nivel de Fermi. El nivel de Fermi del grafeno consta de múltiples combinaciones de los números cuánticos n_x y n_y .

8.9 Determine la energía del nivel de Fermi del cuadrado de grafeno de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ con respecto al nivel ocupado más bajo. El nivel ocupado más bajo tiene una energía distinta de cero; sin embargo, es despreciable y puede suponerse igual a cero. Para resolver este problema, puede resultar útil representar los estados cuánticos (n_x, n_y) como puntos de una cuadrícula bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo se llenan los niveles de energía con pares de electrones. Para el número de electrones, utilice su resultado del apartado 8.8 o un valor de 1000 (puede que este no sea el valor verdadero).



8.10 La conductividad de los materiales similares al grafeno se correlaciona inversamente con la diferencia de energía entre los niveles de energía desocupado más bajo y ocupado más alto. Utilice su análisis y su comprensión de los electrones π en los HAP y en el grafeno para predecir si la conductividad de un cuadrado de grafeno de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, a una temperatura dada, es menor que, igual a o mayor que la conductividad de un cuadrado de grafeno de $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (que es el más grande obtenido hasta la fecha). Rodee con un círculo la respuesta correcta:

less

equal

greater

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Identificadores moleculares utilizados en todo el texto: **benceno (B)**, c1ccccc1; **antraceno (A)**, c1ccc2cc3ccccc3cc2c1; **pentaceno (P)**, c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1.

Definimos $E_0 = h^2 / (8m_e d^2)$.

• **8.1:** $d_a = 720 \text{ pm}, \quad d_p = 1200 \text{ pm}.$

• **8.2:** $E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$

• **8.3:** En orden de energía creciente, los estados doblemente ocupados son

$(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).$

Los estados desocupados más bajos son el par degenerado $(6, 1), (3, 2)$. La línea adicional situada más arriba en el diagrama impreso es $(4, 2)$, también vacía.

• **8.4:** $(1, 1)$, a $2E_0$, contiene $\uparrow\downarrow$; los estados degenerados $(1, 2)$ y $(2, 1)$, a $5E_0$, contienen cada uno $\uparrow\downarrow$; $(2, 2)$, a $8E_0$, está vacío.

• **8.5:** $\Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad \Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad \Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}.$

• **8.6:** Reactividad creciente: $B < A < P.$

• **8.7:** Espectros de arriba abajo: $A, P, B.$

• **8.8:** $N_\pi \approx 2.4 \times 10^4$ electrones.

• **8.9:** $E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}.$

• **8.10:** Rodee con un círculo **menor**.

Solución

8.1

Los anillos adyacentes comparten una arista vertical, por lo que cada anillo adicional añade otra distancia horizontal d . Por tanto,

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

Para un HAP lineal que contiene w anillos, las dimensiones estipuladas de la caja son

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

Al sustituir en la expresión de la energía dada se obtiene

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \boxed{\frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right)}.$$

Así, con $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$,

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

8.3

Cada átomo de carbono aporta un electrón π . El primer anillo contiene seis átomos de carbono y cada anillo fusionado adicional añade cuatro, por lo que

$$N_\pi = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

El antraceno, $C_{14}H_{10}$, tiene $w = 3$ y, por tanto, 14 electrones π . Cada estado espacial admite dos electrones de espines opuestos, por lo que los siete estados espaciales más bajos están doblemente ocupados.

Para el antraceno,

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

Complete el diagrama impreso como se indica a continuación, leyendo esta tabla de arriba abajo:

E/E_0	Estado (n_x, n_y)	Flechas de los electrones
52/9	(4, 2)	Vacío
5	(6, 1) y (3, 2), uno al lado del otro	Ambos vacíos
40/9	(2, 2)	$\uparrow\downarrow$
37/9	(1, 2)	$\uparrow\downarrow$
34/9	(5, 1)	$\uparrow\downarrow$
25/9	(4, 1)	$\uparrow\downarrow$
2	(3, 1)	$\uparrow\downarrow$
13/9	(2, 1)	$\uparrow\downarrow$
10/9	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Los dos estados vacíos más bajos tienen la misma energía porque

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

Por consiguiente, el estado ocupado más alto es (2, 2) y los estados desocupados más bajos son (6, 1) y (3, 2). Sus posiciones a izquierda y derecha en el diagrama son intercambiables.

8.4

El benceno, C_6H_6 , tiene seis electrones π . Puesto que $w = 1$,

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

El diagrama requerido tiene tres alturas de energía:

E/E_0	Estado(s)	Flechas de los electrones
8	(2, 2)	Vacío
5	(1, 2) y (2, 1), uno al lado del otro	$\uparrow\downarrow$ en cada uno

E/E_0	Estado(s)	Flechas de los electrones
2	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Dibuje una línea ocupada a $2E_0$, dos líneas ocupadas a la misma altura $5E_0$ y una línea vacía a $8E_0$. Los seis electrones llenan por completo los tres primeros estados espaciales.

8.5

Utilizando las constantes habituales

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

$$y \ d = 240 \times 10^{-12} \text{ m},$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Para el benceno, la energía ocupada más alta es $5E_0$ y la energía desocupada más baja es $8E_0$. Así,

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Para el antraceno, la energía ocupada más alta es $(40/9)E_0$ y la energía desocupada más baja es $5E_0$. Por tanto,

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

El pentaceno, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, tiene $w = 5$. El diagrama proporcionado identifica el estado ocupado más alto como (9, 1) y el estado desocupado más bajo como (3, 2):

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1\right)E_0 = \frac{106}{25}E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4\right)E_0 = \frac{109}{25}E_0.$$

Por consiguiente,

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25}\right)E_0 = \frac{3}{25}E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

8.6

Las diferencias de energía calculadas cumplen

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

Utilizando la correlación inversa indicada entre la reactividad y la diferencia de energía, el orden de reactividad creciente es

$$\boxed{\text{benceno} < \text{antraceno} < \text{pentaceno}}.$$

Escriba **B A P** de izquierda a derecha.

8.7

El aumento de la extensión del sistema conjugado reduce, por lo general, las energías de excitación pertinentes. Puesto que la energía de un fotón absorbido es

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

las energías de excitación menores corresponden a longitudes de onda mayores.

Por tanto, los espectros tienen las siguientes asignaciones:

Espectro	Asignación	Motivo
Superior	A — antraceno	La absorción se extiende hasta longitudes de onda intermedias, aproximadamente 300–400 nm.
Central	P — pentaceno	La absorción se extiende más hacia la región visible, aproximadamente 600–700 nm.
Inferior	B — benceno	La absorción se produce a las longitudes de onda más cortas, en el ultravioleta.

Así, las letras de arriba abajo son A, P, B.

8.8

El grafeno es una red plana extendida de átomos de carbono con estructura de panal de abeja. El problema no especifica un contorno molecular finito, por lo que no existe un SMILES molecular finito único para la lámina.

Cada átomo de carbono interior pertenece a tres hexágonos. En consecuencia, a cada hexágono le corresponden

$$6 \left(\frac{1}{3} \right) = 2$$

átomos de carbono y, por tanto, dos electrones π .

El área de la lámina es

$$A = (25\,000 \text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2.$$

El número aproximado de hexágonos es

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2}{52\,400 \text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

Por tanto,

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ electrones}}.$$

8.9

Para un cuadrado de lado L ,

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

Así, los estados de igual energía se encuentran sobre circunferencias en el plano (n_x, n_y) . Puesto que ambos números cuánticos son positivos, los estados ocupados se encuentran en el cuadrante positivo.

Definimos el radio de la región ocupada mediante

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

a la energía de Fermi. Para un gran número de estados ocupados, su número es aproximadamente el área de un cuarto de círculo:

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

Cada estado espacial admite dos electrones, por lo que

$$N_{\pi} \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

y, por tanto,

$$R_F^2 \approx \frac{2N_\pi}{\pi}.$$

Al sustituir en la expresión de la energía se obtiene

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_\pi}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_\pi}{4\pi m_e L^2}}.$$

Utilizando el número de electrones antes del redondeo,

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (25 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

El estado más bajo es $(1, 1)$, con energía

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

Esta es despreciable en comparación con E_F , tal como se estipula. Así,

$$\boxed{E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

8.10

El resultado del recuento de estados del apartado 8.9 puede escribirse como

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

Por tanto, la densidad de estados disponibles es proporcional al área de la lámina. Una lámina más grande tiene niveles mucho más próximos entre sí cerca de la energía de Fermi y una diferencia de energía característica menor entre los niveles ocupados y desocupados.

Aunque la energía de Fermi permanece aproximadamente constante a una densidad electrónica fija, la separación entre niveles disminuye a medida que aumenta el tamaño de la lámina. De acuerdo con la relación inversa entre la diferencia de energía y la conductividad especificada en la pregunta, la lámina más pequeña tiene una conductividad menor:

$$\boxed{\sigma_{25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}} < \sigma_{1 \text{ m} \times 1 \text{ m}}}.$$

Rodee con un círculo **menor**.

La solución se comprobó con la solución oficial.