

IChO 2013

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

eulersolve.org/icho/2013/

Problema 1: El fusil de clatratos

El único fusil capaz de matar a todas las personas vivas de un solo disparo

En los fondos de océanos y mares existen vastas reservas de metano en forma de compuestos de clatrato denominados hidratos de metano. Estas reservas pueden explotarse y servir como fuente de energía o de materias primas para la síntesis orgánica. Sin embargo, a los científicos les preocupa seriamente la posibilidad de que los hidratos se descompongan espontáneamente debido al aumento de la temperatura de los océanos. Se cree que, si se libera una cantidad suficiente de metano a la atmósfera, los océanos se calentarán más rápidamente debido al efecto invernadero, lo que acelerará aún más la descomposición de los clatratos. Debido a la explosión de la mezcla de metano y aire resultante y/o a los cambios en la composición de la atmósfera, todos los seres vivos podrían extinguirse. Este escenario apocalíptico se denomina fusil de clatratos.



Al descomponerse 1.00 g de un hidrato de metano de composición fija a 25 °C y presión atmosférica (101.3 kPa), se liberan 205 cm³ de metano.

1.1 Determine n (no necesariamente entero) en la fórmula del hidrato de metano, $\text{CH}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

El hidrato de metano real tiene una composición no estequiométrica próxima a $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. A presión atmosférica, el hidrato de metano se descompone a -81°C . Sin embargo, a presiones elevadas (por ejemplo, en el fondo oceánico) es estable a temperaturas mucho más altas.

La descomposición del hidrato de metano produce metano gaseoso y agua sólida o líquida, dependiendo de la temperatura.

1.2 Escriba la ecuación de descomposición de 1 mol de $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ que produce agua sólida (hielo) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

La entalpía de este proceso es igual a $17.47 \text{ kJ mol}^{-1}$. Suponga que las entalpías no dependen de la temperatura ni de la presión, que la variación de volumen durante la descomposición del hidrato es igual al volumen del metano liberado y que el metano es un gas ideal.

1.3 ¿A qué presión externa tiene lugar la descomposición del hidrato de metano en metano y hielo a -5°C ?

1.4 ¿Cuál es la profundidad mínima posible en agua líquida pura a la que los hidratos de metano pueden ser estables?

Para responder a esta pregunta, primero debe deducir a qué temperatura mínima puede coexistir el hidrato de metano con agua líquida. Elija la respuesta correcta.

☐ 272.9 K ☐ 273.15 K ☐ 273.4 K

En julio de 2009, la tripulación del vehículo de inmersión profunda «Mir-2» descubrió grandes reservas de hidrato de metano en el fondo del lago Baikal, el mayor lago de agua dulce de Rusia y del mundo. Durante el ascenso desde una profundidad de 1400 m, las muestras de hidrato de metano comenzaron a descomponerse a una profundidad de 372 m.

1.5 Determine la temperatura del lago Baikal a una profundidad de 372 m. La entalpía de fusión del hielo es igual a 6.01 kJ mol^{-1} .

La cantidad total de metano contenido en los hidratos de la Tierra no es inferior a $5 \cdot 10^{11}$ toneladas.

1.6 ¿Cuántos grados se calentaría la atmósfera terrestre si esta cantidad de metano se quemara al reaccionar con el oxígeno atmosférico?

La entalpía de combustión del metano es -889 kJ mol^{-1} , y la capacidad calorífica total de la atmósfera terrestre es de aproximadamente $4 \cdot 10^{21} \text{ J K}^{-1}$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** $n \approx 5.74$.
- **1.2:** $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- **1.3:** $P \approx 2.25 \text{ MPa}$, presión absoluta.
- **1.4:** Marque 272.9 K. La profundidad mínima es $h_{\min} \approx 252 \text{ m}$, o aproximadamente 250 m.
- **1.5:** $T \approx 277.3 \text{ K} \approx 4.2^\circ\text{C}$.
- **1.6:** $\Delta T \approx 7 \text{ K}$, equivalente a un aumento de temperatura de aproximadamente 7°C .

Solución

Las especies moleculares utilizadas a continuación son metano C, agua O, dióxígeno O=O y dióxido de carbono O=C=O. El hidrato de metano es una red extendida de clatrato, en lugar de una molécula discreta. El SMILES con componentes desconectados C.O.O.O.O.O.O representa su composición

aproximada $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pero no describe las jaulas de agua ni los enlaces de hidrógeno. SMILES tampoco distingue el agua líquida del hielo.

Utilizamos las constantes y aproximaciones estándar

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81 \text{ m s}^{-2},$$

con masas molares $M(\text{CH}_4) = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$. Todas las presiones que aparecen a continuación son absolutas.

1.1

La cantidad de sustancia de metano liberado se obtiene de la ecuación de los gases ideales:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Cada unidad fórmula del hidrato contiene una molécula de metano. Por tanto, su masa satisface

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

Por lo tanto,

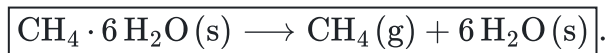
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

de modo que

$$\boxed{n = 5.74}.$$

1.2

Un mol de hidrato libera un mol de metano y seis moles de agua:



Para esta descomposición en metano y hielo,

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

1.3

A lo largo de la curva de equilibrio de descomposición, la ecuación de Clapeyron da

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

Por cada mol de hidrato se libera un mol de metano. Con la aproximación de volumen indicada,

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

Así,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Integrando con entalpía constante,

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

El punto de equilibrio conocido es

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

A -5°C , $T = 268.15 \text{ K}$, de modo que

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

Por lo tanto,

$$P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}.$$

Una presión superior a este valor de equilibrio favorece al hidrato, que ocupa un volumen mucho menor que su producto gaseoso de descomposición.

1.4

La profundidad mínima se alcanza donde el límite de descomposición del hidrato se encuentra con el límite de fusión entre el hielo y el agua líquida. A presiones inferiores, las temperaturas necesarias para estabilizar el hidrato mantendrían el agua congelada.

El hielo ocupa más volumen que la misma cantidad de agua líquida. En consecuencia,

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

y la pendiente de la curva de fusión es

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

Por tanto, la presión reduce la temperatura de fusión por debajo de 273.15 K . La opción adecuada es

$$T_m = 272.9 \text{ K}.$$

En este límite, la presión de equilibrio puede calcularse utilizando la descomposición que produce hielo:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[\frac{17470}{8.31446} \left(\frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

La presión hidrostática incluye la presión atmosférica en la superficie:

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

Por tanto,

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

Así,

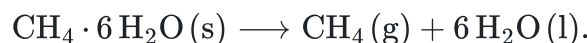
$$h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}.$$

1.5

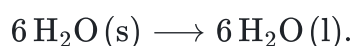
A 372 m , la presión externa es

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

En este caso, los productos de descomposición contienen agua líquida:



Para obtener su entalpía, sumamos la fusión de seis moles de hielo a la reacción de 1.2:



Por la ley de Hess, por mol de hidrato,

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = \boxed{53.53 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Las ramas de descomposición que producen hielo y agua líquida se encuentran en el límite utilizado en 1.4:

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Integrando a lo largo de la rama correspondiente al agua líquida,

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

Despejando T ,

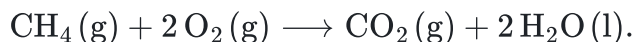
$$T = \left[\frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left(\frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

Por lo tanto,

$$\boxed{t = T - 273.15 \approx 4.17^\circ \text{C} \approx 4.2^\circ \text{C}}.$$

1.6

La ecuación ajustada de combustión, con agua líquida como producto, es



La masa de metano indicada es

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

Su cantidad de sustancia es

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol}.$$

El calor liberado es

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J}.$$

Asignando este calor a la atmósfera se obtiene

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K}.$$

Dado el carácter aproximado de las reservas y de la capacidad calorífica,

$$\boxed{\Delta T \approx 7 \text{ K}},$$

equivalente a un aumento de aproximadamente 7°C para la cantidad de metano indicada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Desentrañar la fotosíntesis – la reacción de Hill

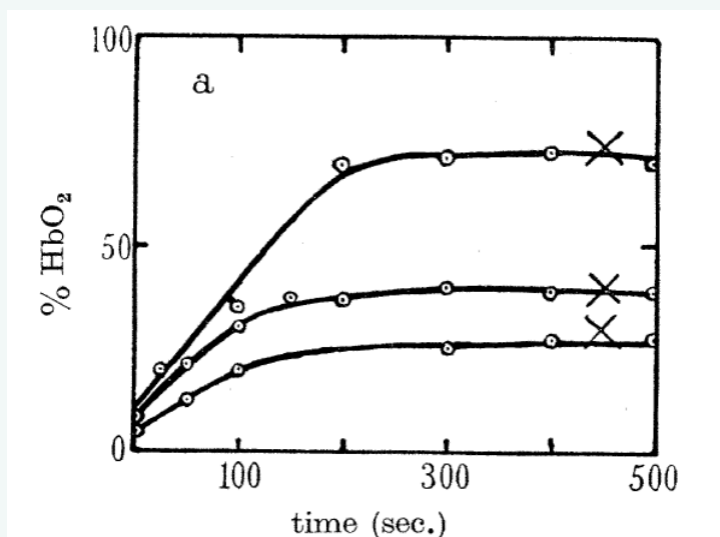
En la historia de la investigación sobre la fotosíntesis, hubo algunos experimentos decisivos que contribuyeron enormemente a nuestro conocimiento de este proceso tan complejo. Uno de estos experimentos fue realizado en la década de 1930 por el bioquímico inglés Robert Hill. En este problema, consideramos algunos de sus datos junto con los de experimentos más recientes.

2.1 En las plantas, bajo iluminación, el dióxido de carbono se reduce a hidratos de carbono (representados como $\{\text{CH}_2\text{O}\}$) y se produce oxígeno. Escriba la ecuación global de la fotosíntesis en las plantas.

Gran parte de la fotosíntesis tiene lugar en los cloroplastos, orgánulos presentes en las células vegetales que contienen clorofila, la sustancia que absorbe la luz. Hill aisló los cloroplastos de las células triturando las hojas en disoluciones de sacarosa. Los cloroplastos aislados de las células no producían oxígeno bajo iluminación, ni siquiera en presencia de CO_2 . Sin embargo, al añadir ferrioxalato de potasio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (con un exceso de oxalato de potasio) a la suspensión de cloroplastos, Hill observó un desprendimiento de oxígeno bajo iluminación incluso en ausencia de CO_2 .

2.2 El experimento de Hill permitió determinar la fuente del oxígeno durante la fotosíntesis. Escriba las fórmulas del oxidante y del agente reductor en la fotosíntesis dentro de las células vegetales y en los cloroplastos aislados de las células (la reacción de Hill).

Hill midió la cantidad de oxígeno desprendido utilizando hemoglobina muscular (Hill la representó como Hb), que fija todo el oxígeno molecular en una proporción 1 : 1 para formar HbO_2 . La concentración inicial de Hb era de $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. En la figura se muestran las curvas cinéticas correspondientes a distintas concentraciones de ferrioxalato (la curva superior corresponde a $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$).



Fracción de hemoglobina unida al oxígeno, HbO_2 (respecto a la cantidad inicial de Hb), en función del tiempo. Las cruces indican el final de la reacción

(Figura 2a del artículo original de Hill: *R. Hill. Oxígeno producido por cloroplastos aislados. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, pp. 192-210.*)

2.3 a. A partir de la figura, estime la relación molar Fe / O_2 al final de la reacción. No tenga en cuenta el hierro de la Hb.

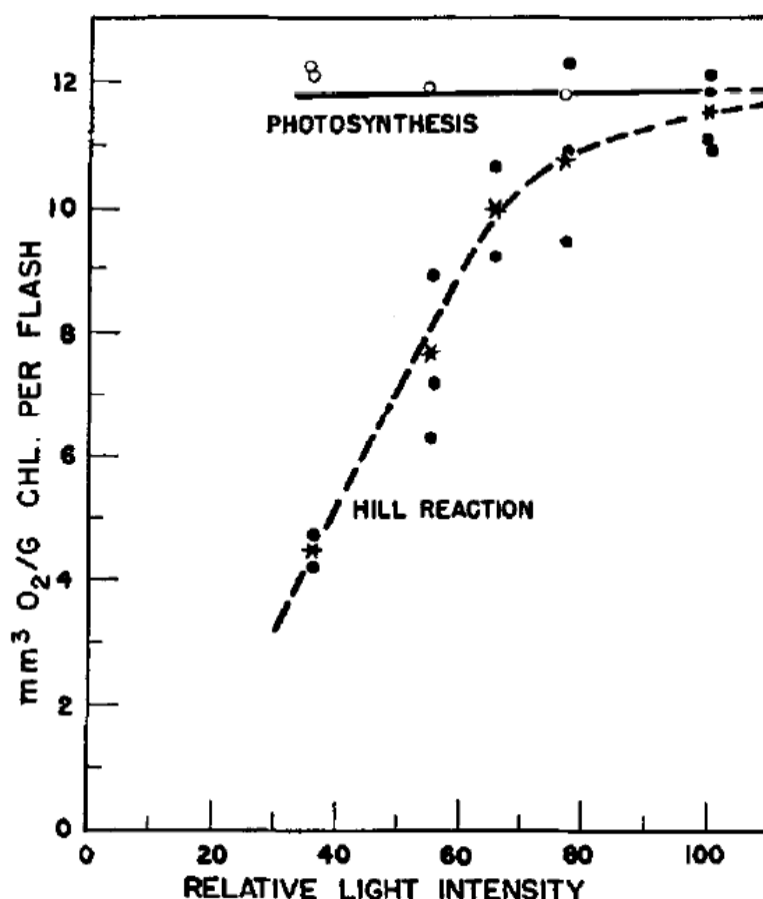
b. Escriba la ecuación de la reacción de Hill suponiendo que transcurre con un rendimiento elevado.

c. Utilizando la tabla de potenciales estándar de electrodo, determine la energía de Gibbs de la reacción de Hill a $T = 298 \text{ K}$, una presión de oxígeno de 1 mm Hg , $\text{pH} = 8$ y concentraciones estándar de las demás especies. ¿Es espontánea esta reacción en tales condiciones?

Semirreacción	$E^\circ, \text{ V}$
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 8 \text{e} \longrightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^0$	-0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{e} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Fe} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.59

Actualmente, el nombre «reacción de Hill» designa la oxidación fotoquímica del agua por cualquier oxidante distinto del dióxido de carbono, sensibilizada por células vegetales o cloroplastos aislados.

En otro experimento (1952), se utilizó quinona en una disolución ácida como oxidante en la reacción de Hill iniciada por destellos de luz en algas *Chlorella*. Los datos experimentales se muestran en la figura. Se determinó el volumen de oxígeno (en mm^3 , a una temperatura de 10°C y una presión de 740 mm Hg) por gramo de clorofila y por destello en función de la intensidad luminosa, tanto para la fotosíntesis natural como para los cloroplastos aislados. Se observó que el rendimiento máximo de oxígeno es el mismo para la fotosíntesis natural y para la reacción de Hill.



(Figura 1 de: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. *Cinética de la reacción de Hill*. – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

2.4 a. Determine el orden de reacción de una reacción fotoquímica de Hill con respecto a la intensidad luminosa a intensidades bajas y altas. Para cada caso, elija uno de los tres valores siguientes: 0, 1 o 2.

b. ¿Cuántas moléculas de clorofila participan en la formación de una molécula de oxígeno en el límite de saturación de la reacción de Hill? (La masa molecular de la clorofila es de aproximadamente 900 Da).

El requerimiento cuántico de las reacciones de oxidación-reducción inducidas por la luz se define como el número medio de fotones de luz (no necesariamente entero) necesarios para transferir un electrón de un agente reductor a un oxidante. Los cloroplastos aislados se irradiaron durante 2 horas con luz monocromática (longitud de onda de 672 nm) con un aporte de energía de 0.503 mJ s^{-1} , y el volumen total de oxígeno formado fue de 47.6 mm^3 (en las mismas condiciones que en la pregunta 4).

2.5 Calcule el requerimiento cuántico de la reacción de Hill.

2.6 Intente extraer conclusiones de los experimentos anteriores (preguntas 2.2 – 2.5). Marque las casillas correspondientes.

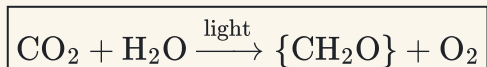
	Sí	No
En la fotosíntesis natural, la oxidación del agua y la reducción del CO_2 están separadas espacialmente.		

	Sí	No
En los cloroplastos, el O ₂ se produce a partir del CO ₂ .		
La oxidación del agua en los cloroplastos requiere iluminación.		
La mayoría de las clorofilas de los cloroplastos participan directamente en la producción fotoquímica de O ₂ .		
En los cloroplastos aislados, cada fotón absorbido provoca la transferencia de un electrón.		

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

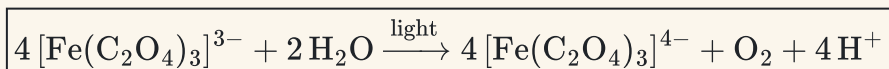
• 2.1



- **2.2** En las células vegetales: oxidante CO₂, agente reductor H₂O. En el experimento de Hill: oxidante [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, agente reductor H₂O.

- **2.3(a)** La gráfica proporciona aproximadamente $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$. La relación estequiométrica ideal es 4 : 1.

• 2.3(b)



- **2.3(c)** $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$, por mol de reacción tal como está escrita, que produce un mol de O₂. La reacción **no es termodinámicamente espontánea** en las condiciones indicadas.
- **2.4(a)** Intensidad luminosa baja: $\boxed{1}$. Intensidad luminosa alta: $\boxed{0}$.
- **2.4(b)** Aproximadamente $\boxed{2.2 \times 10^3}$ moléculas de clorofila por molécula de oxígeno producida por destello saturante.
- **2.5** $\boxed{2.55}$ fotones por electrón transferido, interpretando el aporte de energía indicado como energía luminosa absorbida.
- **2.6** En el orden en que aparecen: $\boxed{\text{Sí; No; Sí; No; No}}$, con las salvedades de interpretación indicadas a continuación.

Los nombres y los SMILES de las especies moleculares de estas respuestas se proporcionan al comienzo de la solución.

Solución

Las especies pertinentes son:

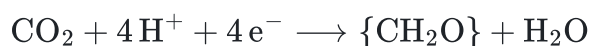
Fórmula	Nombre	SMILES
CO ₂	Dióxido de carbono	O=C=O
H ₂ O	Agua	O
O ₂	Dioxígeno	O=O
H ⁺	Ion hidrógeno, o protón	[H+]
C ₂ O ₄ ²⁻	Ion oxalato	[O-]C(=O)C(=O)[O-]
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	Tris(oxalato)ferrato(III), o ferrioxalato	[Fe+3]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻	Tris(oxalato)ferrato(II)	[Fe+2]123(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->1)(<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->2)<-[O-]C(=O)C(=O)[O-]->3

Los SMILES extendidos de los complejos de hierro utilizan flechas para los enlaces de coordinación del oxígeno al hierro. Cada ligando oxalato es bidentado, lo que da lugar a seis átomos de oxígeno donadores en una disposición aproximadamente octaédrica. El problema no especifica una configuración Δ ni Λ concreta, y tampoco se codifica ninguna aquí. Estas flechas de enlace no representan el flujo de electrones de la reacción de oxidación-reducción.

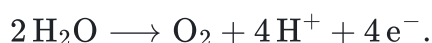
La notación {CH₂O} es una unidad de composición de un hidrato de carbono, no una molécula definida de forma unívoca, por lo que no tiene un SMILES único. Del mismo modo, la clorofila no especificada de masa molecular aproximada 900 Da no identifica una estructura molecular única.

2.1 — Ecuación global de la fotosíntesis

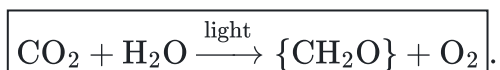
El dióxido de carbono se reduce a un hidrato de carbono, mientras que el agua se oxida a oxígeno. Las semirreacciones ajustadas son



y



Al sumarlas y cancelar los electrones, los protones y una molécula de agua, se obtiene



Esta ecuación está escrita por átomo de carbono incorporado al hidrato de carbono.

2.2 — Oxidantes y agentes reductores

Un oxidante acepta electrones y se reduce; un agente reductor aporta electrones y se oxida.

Sistema	Oxidante	Agente reductor
Fotosíntesis global en las células vegetales	CO ₂	H ₂ O
Reacción de Hill con ferrioxalato	[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	H ₂ O

En la fotosíntesis, el estado de oxidación medio del carbono disminuye de +4 en el dióxido de carbono a 0 en la unidad de composición del hidrato de carbono. El estado de oxidación del oxígeno del agua aumenta de -2 a 0.

En el experimento de Hill, el centro de hierro del ferrioxalato acepta un electrón y pasa del estado de oxidación +3 al +2. El agua sigue aportando los electrones y el oxígeno desprendido. El desprendimiento de oxígeno en ausencia de dióxido de carbono demuestra que este último no es necesario como fuente de oxígeno.

2.3(a) — Relación experimental entre hierro y oxígeno

Al final de la reacción, la curva superior indica que aproximadamente el 75% de la hemoglobina inicial está unida al oxígeno. Como la unión se produce en una proporción 1 : 1,

$$c(\text{O}_2) \approx 0.75 c_0(\text{Hb}) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Cada ion ferrioxalato contiene un átomo de hierro, por lo que la concentración inicial de hierro aportado por el ferrioxalato es

$$c(\text{Fe}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

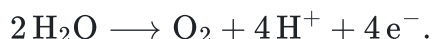
Por tanto,

$$\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4.$$

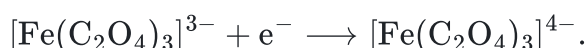
La gráfica respalda, por tanto, una relación ideal de aproximadamente cuatro centros de hierro por molécula de oxígeno. Para una estequiometría 4 : 1, la concentración teórica de oxígeno es de $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; la gráfica corresponde a alrededor del 90% de esa cantidad.

2.3(b) — Reacción de Hill ajustada

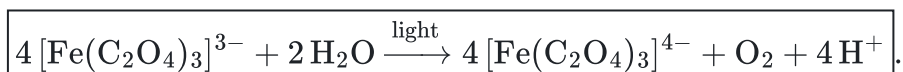
La formación de una molécula de oxígeno a partir del agua libera cuatro electrones:



Por tanto, cada uno de los cuatro centros de hierro por molécula de oxígeno que se han deducido acepta un electrón:



Al multiplicar esta semirreacción de reducción por cuatro y sumar, se obtiene



Ambos miembros tienen una carga total de -12 , y todos los átomos están ajustados.

2.3(c) — Energía de Gibbs en las condiciones especificadas

Los potenciales estándar de reducción pertinentes son

$$E_{\text{ferrioxalato}}^{\circ} = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1.23 \text{ V}.$$

Para la reducción del ferrioxalato acoplada a la oxidación del agua,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

Se transfieren cuatro electrones por reacción tal como está escrita. Utilizando $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$,

$$\Delta_r G^{\circ} = -4FE_{\text{cell}}^{\circ} = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El cociente de reacción es

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^{\circ})}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

En las condiciones indicadas, las actividades de los complejos y la actividad del agua son iguales a la unidad, mientras que

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = \frac{1}{760}$$

utilizando $p^\circ = 1 \text{ atm}$. Por tanto,

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left(\frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

La energía de Gibbs positiva significa que la reacción química no es espontánea en estas condiciones. La luz aporta la energía necesaria para que tenga lugar.

2.4(a) — Dependencia de la intensidad luminosa

Para destellos de duración fija, el rendimiento de oxígeno indica cómo responde la reacción fotoquímica a la intensidad I .

A baja intensidad, el tramo ascendente de la curva de la reacción de Hill es aproximadamente lineal:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

por lo que el orden aparente es **1**.

A alta intensidad, la curva se aproxima a una meseta. El aumento de la intensidad prácticamente no produce ningún incremento adicional del rendimiento de oxígeno:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

por lo que el orden aparente es **0**.

2.4(b) — Moléculas de clorofila por molécula de oxígeno

El rendimiento en condiciones de saturación es aproximadamente

$$V_{\text{O}_2} = 12 \text{ mm}^3$$

por gramo de clorofila y por destello.

Convertimos las condiciones experimentales:

$$\begin{aligned} T &= 283.15 \text{ K}, & p &= \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa}, \\ V_{\text{O}_2} &= 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

La ecuación de los gases ideales da

$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Un gramo de clorofila contiene aproximadamente

$$n(\text{clorofila}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La relación entre los números de moléculas es igual a la relación molar:

$$\frac{N(\text{clorofila})}{N(\text{O}_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

Así, unas 2200 moléculas de clorofila están asociadas a la producción de una molécula de oxígeno por destello saturante. Esta es una relación efectiva entre pigmento y producto obtenido; no significa que todos estos pigmentos lleven a cabo directamente las reacciones de oxidación-reducción que forman el oxígeno.

2.5 — Requerimiento cuántico

La energía luminosa total suministrada es

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J.}$$

Utilizando

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

la energía de un fotón de 672 nm es

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Por consiguiente, la cantidad de fotones es

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

A la misma presión y temperatura que en 2.4,

$$n(\text{O}_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

Cada molécula de oxígeno corresponde a cuatro electrones transferidos desde el agua:

$$n_e = 4n(\text{O}_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

Por tanto, el requerimiento cuántico es

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ fotones por electrón}}.$$

Equivalentemente, se requieren aproximadamente 10.2 fotones por molécula de oxígeno formada. El rendimiento electrónico recíproco es de aproximadamente 0.392 electrones netos transferidos por fotón.

2.6 — Conclusiones

Afirmación	Casilla que debe marcarse	Justificación
En la fotosíntesis natural, la oxidación del agua y la	Sí	Esta es la interpretación biológica que se pretende: la oxidación del agua tiene lugar en la membrana de los tilacoides, mientras que la fijación del carbono tiene lugar en

Afirmación	Casilla que debe marcarse	Justificación
reducción del CO ₂ están separadas espacialmente.		el estroma. El experimento de Hill demuestra que el desprendimiento de oxígeno puede funcionar con un aceptor de electrones alternativo.
En los cloroplastos, el O ₂ se produce a partir del CO ₂ .	No	El desprendimiento de oxígeno tiene lugar en ausencia de dióxido de carbono. El agua es la fuente de oxígeno y el donador de electrones.
La oxidación del agua en los cloroplastos requiere iluminación.	Sí	El proceso observado es fotoquímico; la energía de Gibbs positiva calculada en 2.3(c) es coherente con su necesidad de un aporte de energía.
La mayoría de las clorofilas de los cloroplastos participan directamente en la producción fotoquímica de O ₂ .	No	La elevada relación entre pigmento y oxígeno es coherente con que muchas moléculas de clorofila capten y transfieran energía de excitación a un número mucho menor de centros de reacción.
En los cloroplastos aislados, cada fotón absorbido provoca la transferencia de un electrón.	No	Según la interpretación de 2.5 basada en la energía absorbida, se requieren aproximadamente 2.55 fotones por electrón neto transferido, lo que da solo unos 0.392 electrones por fotón.

La solución se comprobó con la solución oficial.

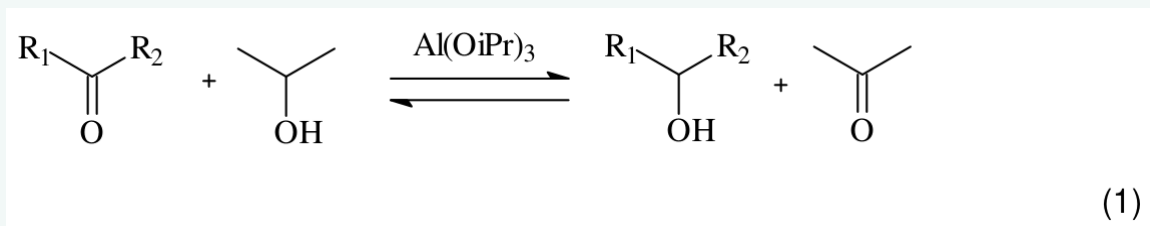
Problema 3: Reacción de Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley

En la tabla de 3.3, A–F son etiquetas editoriales que identifican las seis estructuras en orden de lectura.

PROBLEMA 3

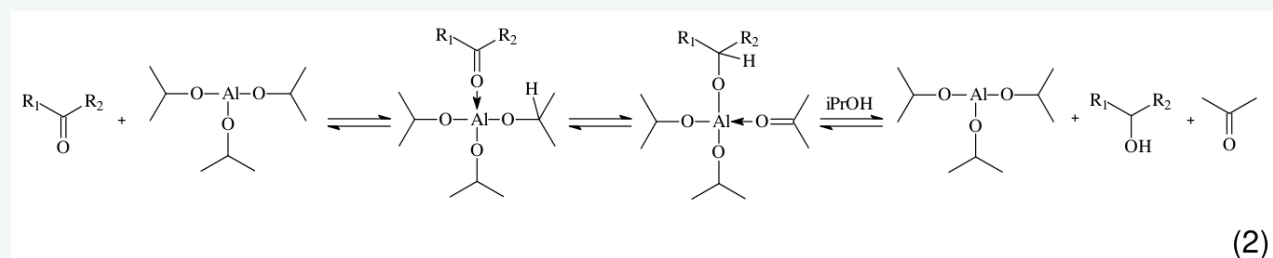
Reacción de Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley

La reacción de Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley (MSPV) es una herramienta útil para reducir compuestos carbonílicos a alcoholes. La reacción consiste en la reducción de compuestos carbonílicos mediante alcoholes de baja masa molecular en presencia de alcóxidos de aluminio u otros metales:



El mecanismo de la reacción comprende la coordinación del compuesto carbonílico al alcóxido de aluminio, la transferencia de hidruro en la esfera interna del complejo y la posterior transalcoxilación. Puede representarse esquemáticamente como sigue (por brevedad, la

transalcoxilación se muestra como un proceso de una sola etapa):



La reacción es reversible y, para desplazar el equilibrio hacia el producto deseado, se requiere cierto exceso del reductor. En algunos casos (por ejemplo, en la reducción de aldehídos y cetonas aromáticos), la constante de equilibrio es tan grande que la reacción inversa puede despreciarse.

La siguiente tabla contiene las entropías estándar y las entalpías estándar de formación de las sustancias líquidas a 298 K. También se indican los puntos de ebullición de las sustancias a 1 bar.

Sustancia	$\Delta_f H_{298}^\circ$, kJ mol ⁻¹	S_{298}° , J mol ⁻¹ K ⁻¹	t_{vap} , °C
Acetona	-248.4	200.4	56
Isopropanol	-318.1	180.6	82
Ciclohexanona	-271.2	229.0	156
Ciclohexanol	-348.2	203.4	161

3.1 a Calcule la relación másica mínima de isopropanol a ciclohexanona necesaria para alcanzar un rendimiento de reacción del 99 % a 298 K. Suponga que:

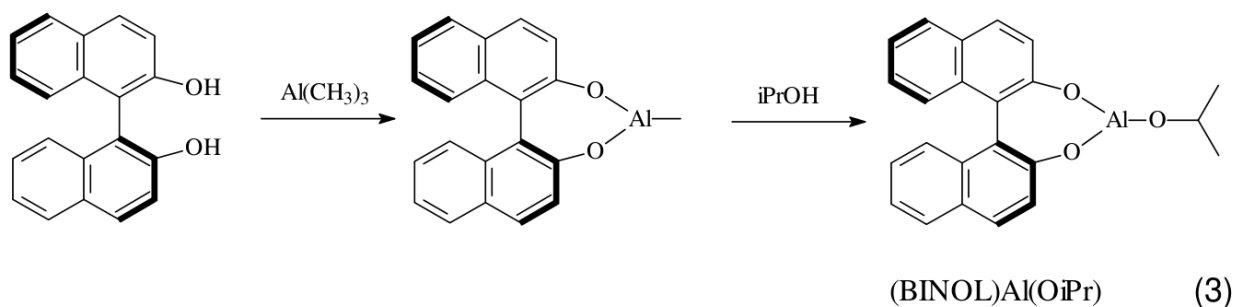
- i) la mezcla de reacción acaba alcanzando el equilibrio,
- ii) inicialmente no hay productos presentes.

3.1 b Elija la forma o formas adecuadas de aumentar el rendimiento en ciclohexanol. Marque las casillas correspondientes.

Aumentar la temperatura hasta 50 °C utilizando reflujo	☐
Aumentar la temperatura hasta 60 °C, evaporando (destilando) la acetona	☐
Añadir algo de etanol a la mezcla de reacción	☐
Añadir algo de etanal a la mezcla de reacción	☐

3.2 A menudo, la etapa limitante de la velocidad de la reacción MSPV es la transferencia de hidruro o la alcohólisis del alcóxido después de la transferencia de hidruro. Para estos dos casos, utilizando el mecanismo (2) anterior, deduzca una expresión de la velocidad de reacción en función de las concentraciones instantáneas del compuesto carbonílico, el isopropanol y el catalizador. En ambos casos, determine los órdenes de reacción respecto de los reactivos y del catalizador. Suponga que todas las etapas de reacción anteriores a la etapa limitante son rápidas y reversibles. Utilice la aproximación de equilibrio si es necesario. Por brevedad, utilice la siguiente notación: **A** para el compuesto carbonílico, **B** para el isopropanol, **C** para el catalizador. Designe los intermedios como desee.

La reacción MSPV puede utilizarse para obtener alcoholes quirales si se emplea un catalizador quiral. Por ejemplo, Campbell et al. utilizaron un catalizador basado en el 2,2'-dihidroxi-1,1'-binaftilo (BINOL) quiral, que se sintetiza *in situ* a partir de binaftol y trimetilaluminio:

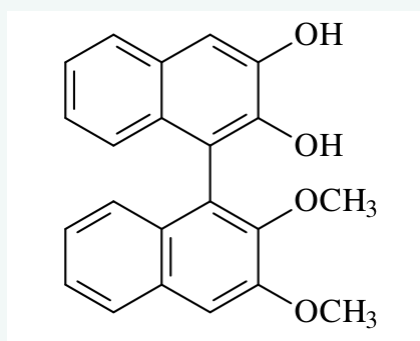


La quiralidad del BINOL se debe a la rotación impedida estéricamente alrededor del enlace C—C. Aunque es perfectamente estable a temperatura ambiente, el BINOL puede racemizarse al calentarlo.

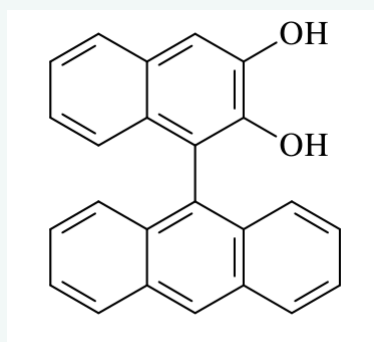
3.3 ¿Cuáles de los siguientes fenoles pueden formar enantiómeros estables (a temperatura ambiente), de modo que puedan utilizarse de la misma manera para producir un catalizador quiral? Marque las casillas correspondientes.

Sustancia	Puede utilizarse	Sustancia	Puede utilizarse
A		B	
C		D	
E		F	

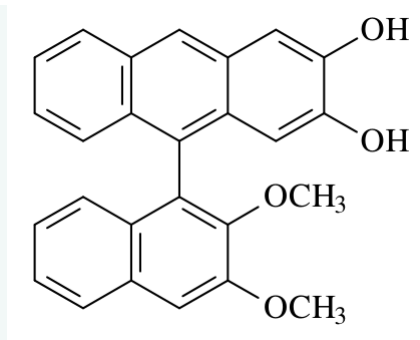
A:



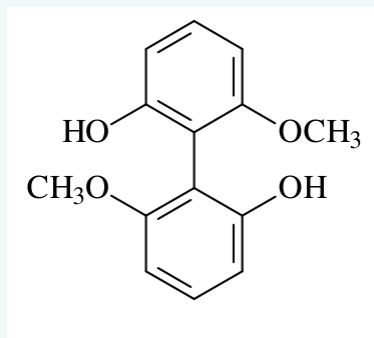
B:



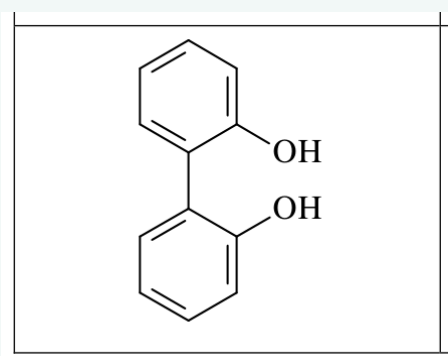
C:



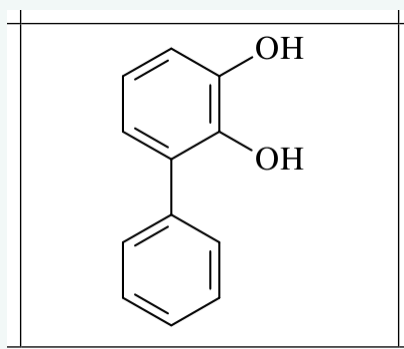
D:



E:



F:



El *exceso enantiomérico*, *ee*, se utiliza para caracterizar la pureza enantiomérica de una sustancia. Esta magnitud es igual al cociente entre la diferencia de las concentraciones de los enantiómeros *R* y *S* y su suma:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

El exceso enantiomérico del isómero *R* puro es la unidad; el *ee* de la mezcla racémica es cero.

3.4 Al utilizar (BINOL)Al(OiPr) enantioméricamente puro como catalizador para la reducción de la α -bromoacetofenona, el *ee* del producto es del 81 %. ¿Cuál es el *ee* del producto si el *ee* del catalizador es del 50 %? Presente sus cálculos junto con una ilustración o una deducción de la fórmula final.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1 a:** La relación másica inicial mínima es

$$\frac{m(\text{isopropanol})}{m(\text{ciclohexanona})} \approx 6.94 : 1.$$

- **3.1 b:** Marque **destilar y retirar la acetona a 60 °C** y **añadir etanol**. Deje las otras dos casillas sin marcar.

- **3.2:** Si $[C]$ representa el catalizador libre:

- Transferencia de hidruro como etapa limitante:

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

- Alcohólisis como etapa limitante:

$$v = k_{alc} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

- **3.3:** Marque **A, C y D**: las estructuras **superior izquierda, central izquierda y central derecha**.

- **3.4:**

$$ee_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%.$$

Solución

3.1 a

Las sustancias que intervienen en la reacción son:

- Ciclohexanona: O=C1CCCCC1
- Isopropanol, o propan-2-ol: CC(O)C
- Ciclohexanol: OC1CCCCC1
- Acetona, o propan-2-ona: CC(=O)C

La reacción ajustada es



A partir de las entalpías de formación proporcionadas,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Análogamente,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Por consiguiente, a 298 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

Supongamos que la mezcla líquida presenta un comportamiento ideal, de modo que las actividades pueden representarse mediante fracciones molares. Como la suma de los coeficientes estequiométricos es igual en ambos lados de la reacción, los factores correspondientes al número total de moles se cancelan.

Tomemos inicialmente 1.000 mol de ciclohexanona y b mol de isopropanol. Para una conversión del 99 %:

Sustancia	Cantidad inicial / mol	Cantidad en el equilibrio / mol
Ciclohexanona	1.000	0.010
Isopropanol	b	$b - 0.990$
Ciclohexanol	0	0.990
Acetona	0	0.990

Por tanto,

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

Despejando,

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

Utilizando las masas molares de 60.10 g mol^{-1} para el isopropanol y de 98.15 g mol^{-1} para la ciclohexanona,

$$\frac{m(\text{isopropanol})}{m(\text{ciclohexanona})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

Por lo tanto,

$$\boxed{m(\text{isopropanol}) : m(\text{ciclohexanona}) \approx 6.94 : 1}.$$

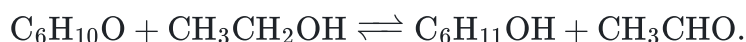
Este es el mínimo porque cualquier cantidad inicial menor de isopropanol da lugar a una conversión en el equilibrio inferior al 99 %.

3.1 b

Cambio propuesto	¿Marcar?	Motivo
Calentar a 50 °C a reflujo	No	La reacción directa es exotérmica, por lo que el calentamiento disminuye su constante de equilibrio. El reflujo devuelve las sustancias volátiles a la mezcla.
Calentar a 60 °C mientras se destila la acetona	Sí	La eliminación de la acetona, un producto de reacción, desplaza la reacción hacia el ciclohexanol. La acetona tiene el punto de ebullición más bajo de los indicados, 56 °C.
Añadir etanol	Sí	El etanol aporta un alcohol reductor adicional y se oxida a etanal.
Añadir etanal	No	El etanal es un aceptor de hidrógeno y favorece la oxidación de los alcoholes, oponiéndose a la reducción deseada.

Las sustancias adicionales son el etanol CCO y el etanal, o acetaldehído, CC=O.

La reacción acoplada de hidrogenación por transferencia es



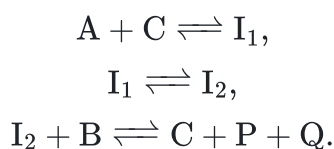
La adición de etanol favorece el sentido directo. La adición de etanal favorece el sentido inverso, consumiendo ciclohexanol.

Para el calentamiento por sí solo, el signo también se deduce de la ecuación de van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

3.2

Sean P el alcohol producto y Q la acetona. El mecanismo puede escribirse esquemáticamente como



Aquí:

- A es el sustrato carbonílico, con SMILES genérico `[*:1]C(=O)[*:2]`.
- B es el isopropanol, `CC(O)C`.
- C es el triisopropóxido de aluminio, `CC(C)O[Al](OC(C)C)OC(C)C`.
- P es el alcohol correspondiente, con SMILES genérico `[*:1]C(O)[*:2]`.
- Q es la acetona, `CC(=O)C`.
- I_1 es el complejo de coordinación carbonilo-aluminio, representado esquemáticamente por `CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C([*:1])[*:2]`.
- I_2 es el alcóxido mixto de aluminio con acetona coordinada después de la transferencia de hidruro, representado por `CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC([*:1])[*:2])<-O=C(C)C`.

Los grupos comodín representan los sustituyentes del sustrato. Estos SMILES describen la conectividad monomérica utilizada en el problema; `<-` representa la coordinación del oxígeno al aluminio. No muestran la disposición cíclica durante la transferencia de hidruro.

En esa transferencia, el isopropóxido coordinado cede su hidrógeno unido al carbono al carbono carbonílico del sustrato, al tiempo que se convierte en acetona. El oxígeno carbonílico del sustrato se convierte en un oxígeno de alcóxido. No es necesario que se libere hidruro libre.

Definimos las constantes de preequilibrio

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

La transferencia de hidruro es la etapa limitante de la velocidad.

La primera etapa de coordinación está en equilibrio:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

La transferencia de hidruro tiene lugar dentro de I_1 , por lo que su velocidad en el sentido directo es

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

Por tanto, los órdenes son

$$n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1.$$

El isopropanol libre no participa en esta etapa limitante: el donante de hidrógeno ya es un ligando isopropóxido del catalizador.

La alcoholólisis es la etapa limitante de la velocidad.

Las dos etapas anteriores están en equilibrio:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

En la etapa limitante intervienen I_2 y una molécula de isopropanol:

$$v = k_{alc}[I_2][B] = k_{alc} K_1 K_2[A][B][C].$$

Por lo tanto,

$$n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1.$$

Estas expresiones se refieren a la **concentración de catalizador libre** y a las velocidades en el sentido directo, o a las velocidades netas cuando la reacción inversa es despreciable.

Si, en cambio, la concentración de catalizador se refiere a la concentración total de catalizador añadido C_T , la unión puede producir saturación. Cuando la transferencia de hidruro es la etapa limitante, despreciando el intermedio posterior que se consume rápidamente,

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

Cuando la alcoholólisis es la etapa limitante,

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{alc} K_1 K_2 [A] [B] C_T}{1 + K_1 [A] (1 + K_2)}.$$

Así, la reacción sigue siendo de primer orden respecto del catalizador total, mientras que su orden aparente respecto del sustrato puede disminuir de uno hacia cero a medida que se satura la unión.

3.3

Para que los enantiómeros de un biarilo sean estables, se requieren ambas condiciones:

1. Un eje estereogénico: los dos recorridos por la estructura aromática en **cada** extremo del eje deben ser distinguibles.
2. Una rotación suficientemente impedida para evitar una interconversión rápida a temperatura ambiente.

Los siguientes SMILES especifican la conectividad. Los SMILES ordinarios no distinguen de manera fiable estas configuraciones axiales de los biarilos; los dos atropisómeros estables deben designarse además como (R_a) y (S_a). Los dibujos planos no especifican uno de ellos.

- **A — superior izquierda: marcar.**

2',3'-Dimetoxi-[1,1'-binaftaleno]-2,3-diol, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

Ambos extremos del eje binaftílico presentan recorridos distinguibles por los anillos. La congestión estérica en los entornos orto y peri dificulta fuertemente la rotación, lo que permite la existencia de atropisómeros estables.

- **B — superior derecha: dejar sin marcar.**

1-(Antracen-9-il)naftaleno-2,3-diol, c1(-c2c3ccccc3cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

Los dos recorridos por el grupo antracen-9-ilo no sustituido son equivalentes por simetría. Por tanto, el enlace que une los dos grupos no constituye un eje estereogénico, a pesar de su congestión estérica.

- **C — central izquierda: marcar.**

9-(2,3-Dimetoxinaftalen-1-il)antraceno-2,3-diol, c1(-c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c2cc(O)c(O)cc2cc2ccccc12.

A diferencia de B, el fragmento de antraceno tiene sustituyentes hidroxilo en solo uno de los anillos terminales, lo que hace que sus dos recorridos sean diferentes. El extremo de naftaleno también presenta recorridos distintos, y la rotación está fuertemente impedida.

- **D — central derecha: marcar.**

6,6'-Dimetoxi-[1,1'-bifenilo]-2,2'-diol, COC1CCCC(O)C1-C1C(O)CCCC1OC.

Cada anillo tiene sustituyentes orto diferentes, hidroxilo y metoxi, por lo que el eje es estereogénico. La ocupación de las cuatro posiciones orto proporciona el impedimento a la rotación necesario para que los enantiómeros sean estables.

- **E — inferior izquierda: dejar sin marcar.**

[1,1'-Bifenilo]-2,2'-diol, Oc1ccccc1-c1ccccc1O.

Las conformaciones torsionadas pueden ser quirales, pero los dos grupos hidroxilo por sí solos no dificultan suficientemente la rotación. Las conformaciones que son imágenes especulares se interconvierten con demasiada facilidad a temperatura ambiente.

- **F — inferior derecha: dejar sin marcar.**

[1,1'-Bifenilo]-2,3-diol, c1(-c2ccccc2)c(O)c(O)ccc1.

El extremo de fenilo no sustituido presenta recorridos equivalentes por el anillo, por lo que el enlace que une los dos grupos no es un eje estereogénico.

Por tanto, las casillas de la hoja de respuestas quedan así

Fila	Casilla izquierda	Casilla derecha
Superior	✓	
Central	✓	✓
Inferior		

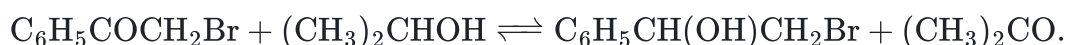
3.4

El sustrato es la **2-bromo-1-feniletan-1-ona**, denominada habitualmente α -bromoacetofenona o bromuro de fenacilo: O=C(CBr)c1ccccc1.

La reducción da **2-bromo-1-feniletan-1-ol**:

- Enantiómero (*R*): O[C@@H](CBr)c1ccccc1
- Enantiómero (*S*): O[C@H](CBr)c1ccccc1

La reacción ajustada es



El BINOL es el **[1,1'-binaftaleno]-2,2'-diol**, Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12.

Su catalizador es el **isopropóxido de aluminio quelado por binaftaleno-2,2'-diolato**, representado por CC(C)O[Al]1Oc2ccc3ccccc3c2-c1c(O)ccc3ccccc23. Su configuración axial debe especificarse además como se ha explicado en 3.3.

Supongamos que los dos enantiómeros del catalizador actúan de forma independiente y tienen la misma actividad total. En ese caso, dan selectividades iguales y opuestas hacia los productos.

Denominemos C_+ al enantiómero del catalizador que favorece *R*, y C_- a su imagen especular. Con C_+ puro, las fracciones de los productos satisfacen

$$f_R + f_S = 1, \quad f_R - f_S = 0.81.$$

Por lo tanto,

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

El C_- puro da las proporciones inversas.

Un *ee* del catalizador del 50 % significa

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

Por consiguiente, las fracciones de los productos son

$$\begin{aligned} f_R &= 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025, \\ f_S &= 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975. \end{aligned}$$

Así,

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

De forma más general, si e_0 es el *ee* del producto obtenido con el catalizador puro y e_C es el *ee* del catalizador,

$$f_R = \frac{1 + e_C}{2} \frac{1 + e_0}{2} + \frac{1 - e_C}{2} \frac{1 - e_0}{2} = \frac{1 + e_C e_0}{2},$$

$$f_S = \frac{1 - e_C e_0}{2}.$$

Por tanto,

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Un experimento inorgánico sencillo

El compuesto **A**, que contiene el metal **X**, es un sólido cristalino incoloro y muy soluble en agua. Se utiliza como reactivo en análisis y, en medio alcalino, da un compuesto binario **B** que contiene un 6.9 % de oxígeno en masa. Al calentarlo, **A** se descompone con una pérdida de masa del 36.5 %.

4.1 Determine el metal **X** y los compuestos **A** y **B**.

Al añadir cierta cantidad de tiosulfato de sodio a la disolución de **A**, esta adquiere inmediatamente un color rojo, que después cambia a marrón rojizo, y al cabo de unos minutos se forma un precipitado **C** de color marrón oscuro (reacción 1). La disolución sobrenadante es incolora. Al calentarlo al aire a 600 °C, **C** da un polvo gris **X** (reacción 2), de modo que a partir de 1.10 g de **C** pueden obtenerse 0.90 g de residuo. El gas que se desprende al calentar **C** en el vacío (reacción 3) puede absorberse en una suspensión de hidróxido de calcio (reacción 4). Al conservar el precipitado durante mucho tiempo bajo una disolución saturada de perclorato de bario en HClO_4 ($c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$), su color se aclara, mientras que el uso de perclorato de magnesio no produce tal efecto.

4.2 ¿Qué es **C**? Escriba las ecuaciones de las reacciones 1 – 4.

Al conservar el compuesto **C** bajo las aguas madres (que contienen un exceso de **A**), su color cambia a amarillo debido a su transformación en **D**. Si se añaden iones bario a la suspensión de **C** en las aguas madres, se forma una mezcla de **D** y de un precipitado blanco.

4.3 Proponga la fórmula de **D**, teniendo en cuenta que contiene un 77.5 % en masa de **X**. Escriba la ecuación de formación de **D**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

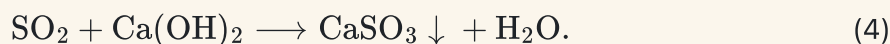
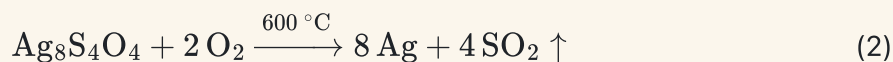
Respuestas

- 4.1:** **X** es plata, Ag; **A** es nitrato de plata(I), AgNO_3 ; **B** es óxido de plata(I), Ag_2O .

- **4.2: C** es sulfuro sulfato de plata(I),



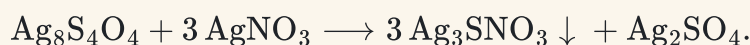
Las reacciones son:



- **4.3: D** es sulfuro nitrato de plata(I),



Su formación puede escribirse como:



Solución

4.1 — Identificación de X, A y B

La formación de un óxido al añadir un álcali a una sal metálica soluble es compatible con **B**. Para un óxido de un metal monovalente, X_2O , la fracción másica de oxígeno permite escribir

$$\frac{16.0}{2M(\text{X}) + 16.0} = 0.069,$$

de donde

$$M(\text{X}) = \frac{16.0}{2} \left(\frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto identifica el metal como plata. Su óxido, Ag_2O , contiene

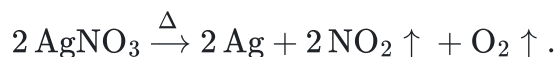
$$w(\text{O}) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

en concordancia con el 6.9% indicado.

El nitrato de plata es un reactivo analítico incoloro y soluble en agua. Su precipitación con un álcali es



Al calentarlo, el nitrato de plata se descompone:



Utilizando las masas molares atómicas redondeadas 108, 14.0, 16.0 g mol^{-1} para la plata, el nitrógeno y el oxígeno, respectivamente,

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, la pérdida de masa prevista es

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

lo que confirma que **A** es AgNO_3 .

4.2 — Identificación de **C** y reacciones 1–4

La fracción másica de plata en **C** es

$$w(\text{Ag}) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

El sulfuro de plata puro contendría

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

de plata, por lo que **C** no es simplemente Ag_2S .

El experimento con bario indica la presencia de un componente sulfato: el bario puede eliminar el sulfato en forma de BaSO_4 , blanco y poco soluble, mientras que el sulfato de magnesio permanece disuelto. Junto con el precipitado oscuro que contiene sulfuro, esto sugiere un compuesto que contiene tanto Ag_2S como Ag_2SO_4 .

Supongamos que hay r unidades fórmula de sulfuro por cada unidad fórmula de sulfato. Utilizando $M(\text{S}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$,

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{216(r + 1)}{248r + 312} = \frac{0.90}{1.10},$$

lo que da $r = 3$. Por tanto,

$$\boxed{\text{C} = \text{Ag}_8\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4}.$$

La masa prevista del residuo de plata es

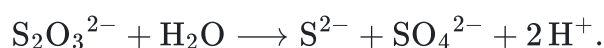
$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

El aclaramiento observado en el experimento con bario se explica mediante

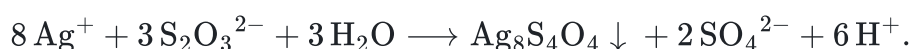


Se forma sulfato de bario blanco junto al sulfuro de plata oscuro restante.

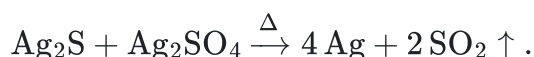
En la **reacción 1**, el tiosulfato experimenta una desproporción. La transformación ajustada subyacente es



Tres de estas transformaciones producen tres iones sulfuro y tres iones sulfato. La precipitación de ocho iones plata incorpora los tres sulfuros y un sulfato a **C**, dejando dos sulfatos en disolución:



En la **reacción 3**, el calentamiento en el vacío permite una oxidación-reducción interna entre el componente sulfato y uno de los componentes sulfuro:



Los otros dos componentes sulfuro permanecen, lo que da



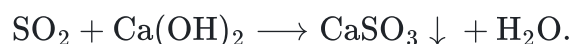
En la **reacción 2**, el oxígeno del aire también permite que el sulfuro de plata restante produzca plata:



Al sumar esta reacción dos veces a la descomposición en el vacío se obtiene



Por tanto, el gas desprendido es dióxido de azufre. Su absorción por el hidróxido de calcio da sulfito de calcio, **reacción 4**:



4.3 — Identificación y formación de D

Las aguas madres contienen nitrato de plata en exceso. El sulfato liberado durante la formación de **D** puede explicar el precipitado blanco adicional de sulfato de bario. Por tanto, un candidato natural es un compuesto de sulfuro de plata y nitrato de plata.

Sea su composición $\text{Ag}_2\text{S} \cdot x\text{AgNO}_3$. Su fracción másica de plata debe satisfacer

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

Al resolver,

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

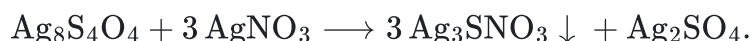
Por tanto,

$$\boxed{\text{D} = \text{Ag}_3\text{SNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3}.$$

Su contenido de plata calculado es

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

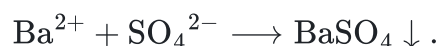
La formación de **D** se representa mediante



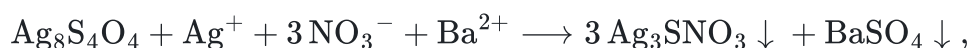
Al escribir el sulfato de plata disuelto como iones y cancelar los iones plata, se obtiene la forma iónica neta



Si hay iones bario presentes, el sulfato liberado precipita:



La reacción combinada es



lo que explica la mezcla de **D** amarillo y sulfato de bario blanco.

Nombres y SMILES

Los compuestos identificados son sólidos iónicos de estructura extendida. Sus fórmulas especifican las proporciones de los iones constituyentes que se indican a continuación; estos SMILES no describen sus redes cristalinas ni sus geometrías de coordinación.

Molécula o ion	SMILES
Ion plata(I), Ag^+	[Ag+]
Ion óxido, O^{2-}	[O-2]
Ion sulfuro, S^{2-}	[S-2]
Ion nitrato, NO_3^-	[O-][N+](=O)[O-]
Ion sulfato, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ion tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]
Ion sulfito, SO_3^{2-}	[O-]S(=O)[O-]
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Ion hidrógeno (protón), H^+	[H+]
Ion calcio, Ca^{2+}	[Ca+2]
Ion bario, Ba^{2+}	[Ba+2]
Ion magnesio, Mg^{2+}	[Mg+2]
Agua, H_2O	O
Dióxido de azufre, SO_2	O=S=O
Dióxido de nitrógeno, NO_2 , un radical	[O-][N+]=O
Dioxígeno, O_2	O=O

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Estimaciones sencillas de las propiedades del grafeno

El grafeno es un material de carbono bidimensional con un espesor de un átomo (Fig. 1 a). Muchas capas de grafeno se apilan para formar grafito (Fig. 1 b).

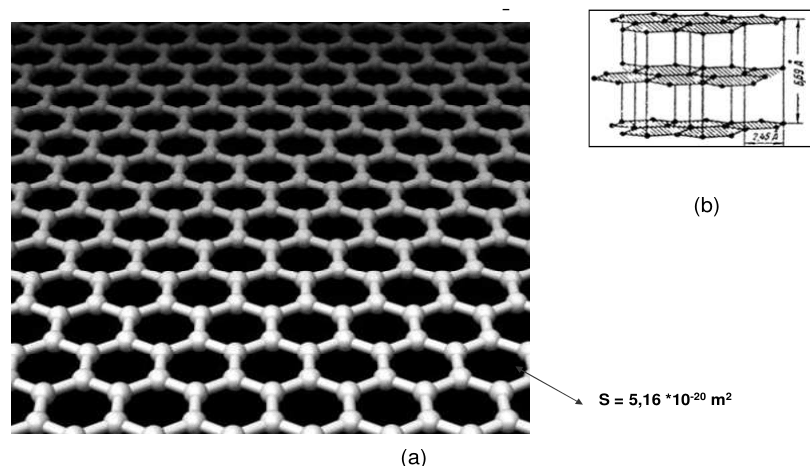


Fig. 1. (a) La estructura del grafeno. Las esferas son átomos de carbono. Están dispuestos en hexágonos. El área de un hexágono de carbono es $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. (b) Red cristalina del grafito. Se muestran tres capas de grafeno.

Durante mucho tiempo se consideró que esta estructura atómica era inestable. Sin embargo, en 2004 Andrey Geim y Konstantin Novoselov comunicaron la obtención de las primeras muestras de este material inusual. Esta invención revolucionaria fue galardonada con el premio Nobel en 2010.

Los estudios experimentales del grafeno siguen siendo limitados. La producción de grandes cantidades de la nueva sustancia sigue siendo un difícil problema de síntesis. Muchas propiedades del grafeno se han estimado. Por lo general, no se dispone de información suficiente para realizar cálculos rigurosos, por lo que debemos hacer suposiciones y despreciar los factores poco importantes. En este problema, estimaré las propiedades de adsorción del grafeno.

5.1 Estime la superficie específica del grafeno accesible a la adsorción en unidades de $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Considere que el plano de grafeno está separado de cualquier otra sustancia sólida o líquida.

La monocapa de moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie exterior del grafito se muestra en la Fig. 2. Suponga que sobre una superficie de grafeno se forma la misma disposición de moléculas de nitrógeno.

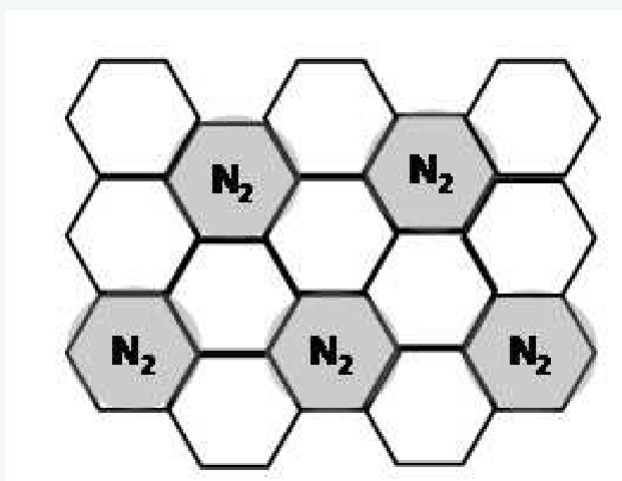


Fig. 2. Moléculas de nitrógeno N_2 (círculos grises) sobre la superficie exterior del grafito

5.2 ¿Cuántos gramos de nitrógeno pueden adsorberse sobre 1 gramo de grafeno suponiendo que la capa de grafeno está colocada sobre la superficie de un soporte sólido? Estime el volumen ocupado por estas moléculas de nitrógeno tras la desorción completa de 1 g de grafeno (presión de 1 bar, temperatura de 298 K).

Consideremos la adsorción como un equilibrio químico ordinario



(A_{gas} son moléculas A en estado gaseoso, A_{ads} son las mismas moléculas sobre la superficie) con la constante de equilibrio K :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(Esta suposición es válida si se adsorbe un número pequeño de moléculas sobre la superficie.)

Las propiedades de adsorción del grafeno pueden estimarse a partir de los datos de adsorción sobre grafito tridimensional ordinario. La entalpía de adsorción (ΔH° de la reacción (1)) de cualquier molécula A sobre el grafeno es, en promedio, un 10 % menos negativa que sobre el grafito. Sobre el grafito, la molécula adsorbida está unida más fuertemente debido a la interacción con las capas inferiores de grafeno de la red (Fig. 1 b) y, por tanto, la entalpía de adsorción es más negativa. Se supone que las entropías estándar de adsorción sobre el grafeno y el grafito son iguales.

5.3 ¿Cuántos moles, n , de CCl_4 se adsorben sobre 1 g de grafeno a $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar si se adsorben $2.0 \cdot 10^{-7}$ mol de CCl_4 sobre 1 m^2 de grafito a $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}$ bar? Suponga que el grafeno está colocado sobre la superficie de un soporte sólido y que la interacción del CCl_4 con el soporte no modifica la entalpía de adsorción del CCl_4 sobre el grafeno. La temperatura en ambos casos es de 293 K. La ΔH° de adsorción del CCl_4 sobre el grafito es -35.1 kJ/mol .

Se espera que las películas de grafeno sean detectores de gases sensibles. Si se adsorben 10^9 partículas de un gas sobre 1 cm^2 de una superficie de grafeno, esto basta para medir un cambio en la resistividad eléctrica de la capa de grafeno y detectar la presencia de un gas en el entorno.

5.4 Determine el contenido mínimo de etano, C_2H_6 , en el aire (en % molar) a presión atmosférica ($T = 293 \text{ K}$) para el que un sensor de grafeno detectará este gas. Los datos conocidos de adsorción de alcanos sobre grafito se muestran en la Fig. 3. Suponga que el aire no afecta a las propiedades de adsorción del etano.

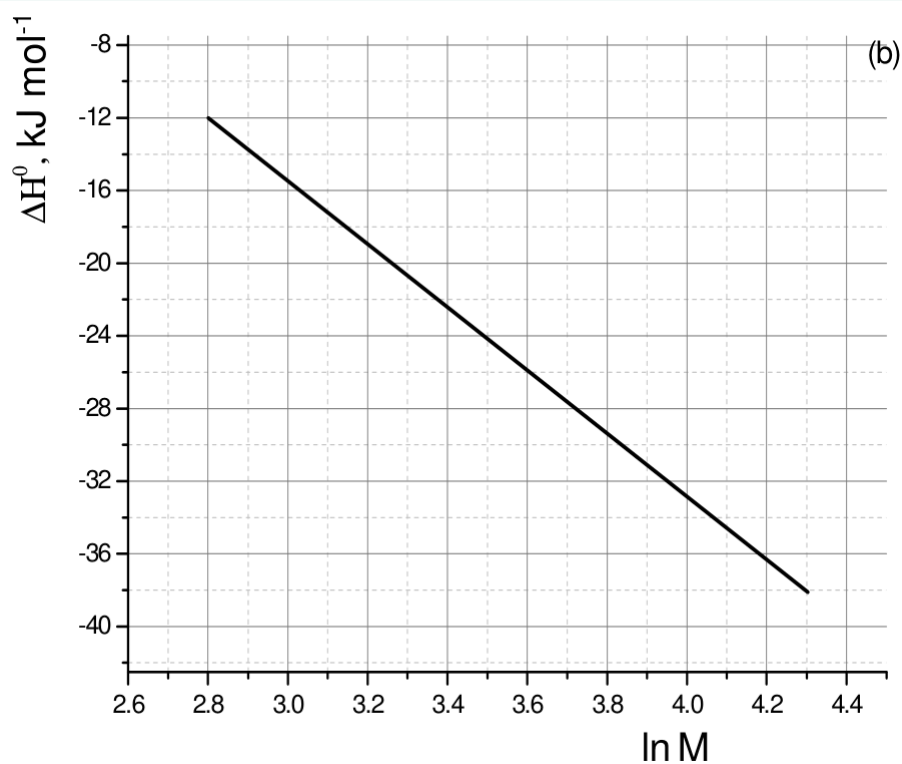
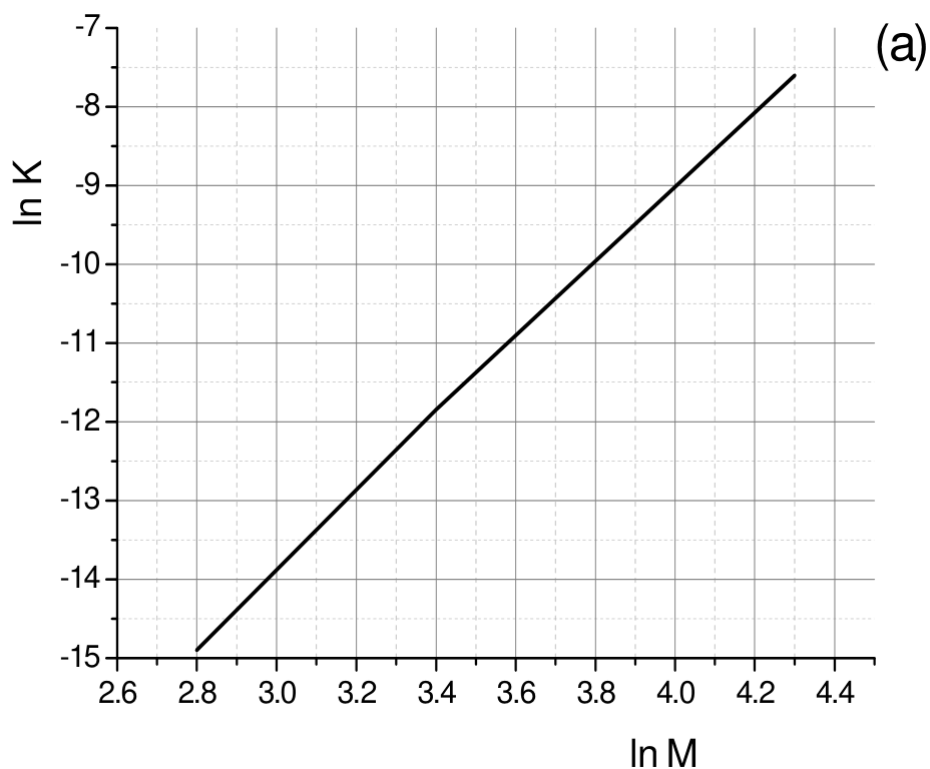


Fig. 3

Propiedades termodinámicas de la adsorción de alcanos sobre una superficie de grafito.

(a) $\ln K$ [$\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$] en función de $\ln M$ (M - masa molar del alcano en g mol^{-1});

(b) ΔH° de adsorción en función de $\ln M$.

Se suponen dependencias lineales en ambos casos

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, contando ambas caras expuestas.
- **5.2:** Nitrógeno, N_2 , SMILES $\text{N\#N}$: 0.389 g adsorbidos por gramo de grafeno sobre un soporte; tras la desorción, 0.344 L a 1 bar y 298 K.
- **5.3:** Tetracloruro de carbono, CCl_4 , SMILES C1C(C1)(Cl)Cl : $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ adsorbidos.
- **5.4:** Etano, C_2H_6 , SMILES CC : aproximadamente $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$, o alrededor de 7 ppm en moles, sujeto a la precisión de la lectura gráfica.

Solución

Utilizamos $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y las masas molares aproximadas $M(\text{C}) = 12.0$, $M(\text{N}_2) = 28.0$ y $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$.

5.1

Cada hexágono de carbono tiene seis vértices, y cada átomo de carbono pertenece a tres hexágonos adyacentes. Por tanto, despreciando los bordes de la lámina, a un hexágono le corresponden

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ átomos de carbono.}$$

Su masa correspondiente es

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_A}.$$

Ambas caras de la lámina aislada de grafeno son accesibles, por lo que el área de adsorción correspondiente a un hexágono es $2S$. Por tanto,

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_A} = \frac{SN_A}{M(\text{C})}.$$

Al sustituir, se obtiene

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

En los apartados siguientes, en los que interviene un soporte sólido, solo una cara es accesible:

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

5.2

La disposición repetitiva de la Fig. 2 sitúa una molécula de nitrógeno sobre cada tres hexágonos de carbono. Como a cada hexágono le corresponden dos átomos de carbono, esto significa

1 molécula adsorbida de N_2 por cada 6 átomos de carbono.

Solo la cara superior del grafeno sobre un soporte es accesible. Por consiguiente, para 1 g de grafeno,

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La masa de nitrógeno adsorbido es

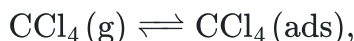
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

Tras la desorción completa, tratando el nitrógeno como un gas ideal,

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

5.3

Para el equilibrio de adsorción



sea Γ la cantidad adsorbida por unidad de área. La relación de equilibrio dada es

$$\Gamma = Kp.$$

Los datos del grafito dan

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

La entalpía de adsorción sobre el grafeno es un 10% menos negativa:

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Como las entropías de adsorción son iguales,

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando estados estándar coherentes para ambas superficies,

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

Así,

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

La adsorción más débil sobre el grafeno da, como corresponde, una constante de equilibrio menor. A la presión especificada,

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

Un gramo de grafeno sobre un soporte expone $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$, de modo que

$$n = \Gamma_{\text{graphene}}A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

5.4

Para el etano,

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

La lectura de la Fig. 3 en esta abscisa da aproximadamente

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Aquí K se expresa en las unidades especificadas en la gráfica. Aplicando la misma corrección de entalpía que en 5.3,

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

y, por tanto,

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

Por tanto,

$$\ln K_{\text{graphene}} \approx -12.903,$$

$$K_{\text{graphene}} \approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

El umbral de detección es de 10^9 moléculas por centímetro cuadrado. Como $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$,

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2) N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

Utilizando $\Gamma = Kp$, la presión parcial mínima de etano es

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

Para una mezcla de gases ideales, la fracción molar es igual a la presión parcial dividida por la presión total. Tomando la presión atmosférica como 1.01325 bar,

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

Así, el porcentaje molar mínimo es

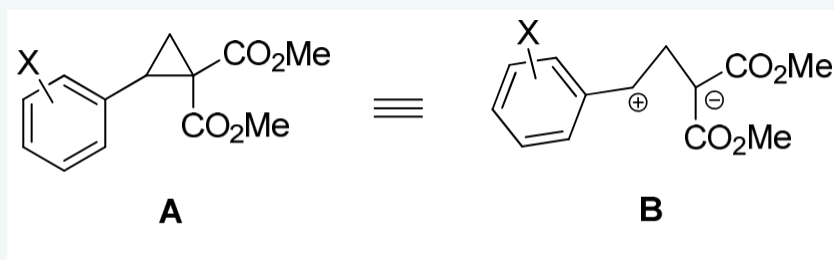
$$100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%},$$

equivalente a aproximadamente 7 ppm en moles.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Ciclopropanos. Tan sencillos. Tan sofisticados...

Los ciclopropanos que presentan sustituyentes dadores y aceptores en átomos de C vecinos, por ejemplo, **A**, muestran una elevada reactividad y se comportan de forma similar al zwitterión 1,3 **B**.



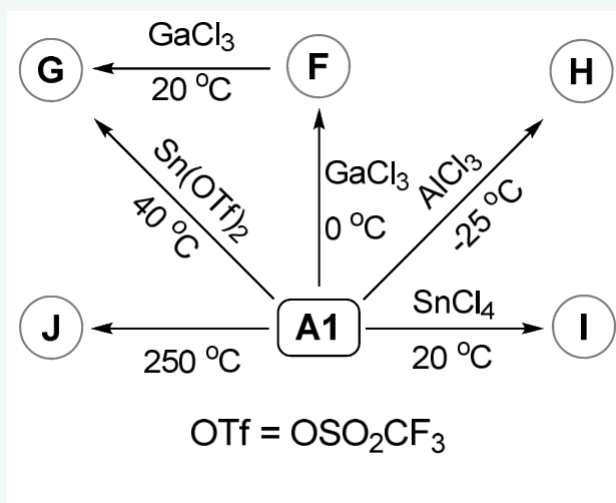
Así, **A1** ($X = 4\text{-OMe}$) experimenta la apertura del anillo de tres miembros en la reacción catalizada por un ácido de Lewis con 1,3-dimetoxibenceno como nucleófilo, dando el producto **C**.

6.1 Escriba la fórmula estructural de **C**.

A1 participa en cicloadiciones, anulaciones, oligomerizaciones y otros procesos. Así, la cicloadición [3+2] entre **A1** y el 4-metoxibenzaldehído da lugar a un anillo de cinco miembros en **D**. La descarboxilación completa de **D** produce **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$), cuya molécula posee un plano de simetría.

6.2 Escriba las fórmulas estructurales de **D** y **E**, indicando su estereoquímica.

Además, **A** puede experimentar diversas transformaciones en ausencia de otros reactivos, salvo los catalizadores. En el esquema siguiente se muestran algunas transformaciones típicas de **A1**.



Para determinar las estructuras de **F – J**, se obtuvo un conjunto de datos fisicoquímicos (véanse algunos resultados en la tabla). Se encontró que:

- F** y **G** son isómeros estructurales de **A1**;
- G** se forma como el estereoisómero más estable;
- H** e **I** son isómeros estructurales;
- H** se forma como un único diastereómero con un eje de simetría C_2 (la molécula presenta el mismo aspecto tras una rotación de 180°);
- I** se forma como una mezcla de dos diastereómeros;
- J** es un derivado del naftaleno.

En el proceso que conduce a **I**, una molécula de **A1** muestra la reactividad habitual descrita anteriormente (análoga a la de **B**). La otra molécula de **A1** se comporta de manera diferente. Este último comportamiento también lo presenta el ciclopropano **A2** (2-(3,4,5-trimetoxifenil)ciclopropano-1,1-dicarboxilato de dimetilo) cuando se trata con SnCl_4 en CH_3NO_2 , dando **K** como una mezcla de dos diastereómeros. El isómero mayoritario posee un centro de simetría. **A2** muestra una reactividad similar en la reacción con **G** catalizada por $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, que proporciona **L**.

6.3 Escriba las fórmulas estructurales de **F – J**, así como las de **L** y del isómero mayoritario de **K**.

Proporción del número de grupos que contienen hidrógeno

	CH no aromático	CH ₂ no aromático	CH ₃ no aromático	OH no aromático	Aromáticos	Composición
F	1	1	1+1+1	0	4 en total	C 63.62%, H 6.11%
G	1+1+1	0	2+1	0	4 en total	C 63.62%, H 6.11%

	CH no aromático	CH ₂ no aromático	CH ₃ no aromático	OH no aromático	Aromáticos	Composición
H	1	1	1+1+1	0	4 en total	C 63.62%, H 6.11%
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	7 en total	C 63.62%, H 6.11%
J	0	0	1+1	1	5 en total	C 67.22%, H 5.22%
K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	C 59.24%, H 6.23%
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	5 en total	C 61.21%, H 6.18%

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Para **D** y **H**, se representa explícitamente un enantiómero; su imagen especular es igualmente compatible con el enunciado. **E** y el isómero mayoritario de **K** son compuestos meso.

- **6.1 — C:** 2-[2-(2,4-dimetoxifenil)-2-(4-metoxifenil)etil]propanodioato de dimetilo.

COC(=O)C(CC(c1ccc(OC)cc1)c1ccc(OC)cc1OC)C(=O)OC

- **6.2 — D:** *cis*-2,5-bis(4-metoxifenil)oxolano-3,3-dicarboxilato de dimetilo. Ambos grupos arilo se sitúan en la misma cara del anillo de cinco miembros.

COc1ccc([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](c3ccc(OC)cc3)O2)cc1

E: *cis*-2,5-bis(4-metoxifenil)oxolano, el estereoisómero meso (*2R*, *5S*).

COc1ccc([C@H]2CC[C@@H](c3ccc(OC)cc3)O2)cc1

- **6.3 — F:** 2-[2-(4-metoxifenil)etilideno]propanodioato de dimetilo.

COC(=O)C(=CCc1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

G: 2-[(*E*)-2-(4-metoxifenil)etenil]propanodioato de dimetilo.

COC(=O)C(/C=C/c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

H: *cis*-2,5-bis(4-metoxifenil)ciclohexano-1,1,4,4-tetracarboxilato de tetrametilo. Ambos grupos arilo se encuentran en la misma cara; las configuraciones son (*2R*, *5R*) o (*2S*, *5S*).

COc1ccc([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](c3ccc(OC)cc3)CC2(C(=O)OC)C(=O)OC)cc1

I: 1-[2,2-bis(metoxycarbonil)etil]-6-metoxi-4-(4-metoxifenil)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-2,2-dicarboxilato de dimetilo, como dos diastereómeros. Un representante de cada uno es:

COC(=O)C(C[C@H]1c2ccc(OC)cc2[C@H](c2ccc(OC)cc2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

COC(=O)C(C[C@H]1C2CCC(OC)CC2[C@@H](C2CCC(OC)CC2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

Estos representan las configuraciones (1*S*, 4*S*) y (1*S*, 4*R*); sus respectivas imágenes especulares también son posibles.

J: 1-hidroxí-7-metoxinaftaleno-2-carboxilato de metilo.

COC(=O)c1ccc2ccc(OC)cc2c1O

L: 2-{1-[2,2-bis(metoxicarbonil)etil]-4,5,6-trimetoxi-3-(4-metoxifenil)indan-2-il}propanodioato de dimetilo. Los datos proporcionados no especifican su estereoquímica relativa.

COC(=O)C(CC1C2CC(OC)c(OC)c(OC)C2C(C2CCC(OC)CC2)C1C(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

K mayoritario: *trans*-9,10-bis[2,2-bis(metoxicarbonil)etil]-1,2,3,5,6,7-hexametoxi-9,10-dihidroantraceno, el isómero meso centrosimétrico. Las dos cadenas laterales se sitúan en caras opuestas del anillo central.

COC(=O)C(C[C@H]1C2CC(OC)c(OC)c(OC)C2[C@H](CC(C(=O)OC)C(=O)OC)C2CC(OC)c(OC)c(OC)C21)C(=O)OC

Solución

Los compuestos de partida son:

Compuesto	Nombre	SMILES
A1	2-(4-metoxifenil)ciclopropano-1,1-dicarboxilato de dimetilo	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>
A2	2-(3,4,5-trimetoxifenil)ciclopropano-1,1-dicarboxilato de dimetilo	<chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem>

Sus fórmulas son, respectivamente, $C_{14}H_{16}O_5$ y $C_{16}H_{20}O_7$.

Para seguir la conectividad, designemos los carbonos del ciclopropano:

- *a*: el carbono que lleva ambos grupos éster;
- *b*: el carbono metilénico;
- *c*: el carbono metínico que lleva el grupo arilo.

La ruptura del enlace *a* — *c* da lugar a la reactividad formal representada por **B**: carácter nucleófilo en *a*, estabilizado por los dos grupos éster, y carácter electrófilo en el carbono bencílico *c*.

Para **A1**, este equivalente formal catión bencílico/anión malonato de anillo abierto puede escribirse como:

COC(=O)[C-](C[CH+]1C1CCC(OC)CC1)C(=O)OC

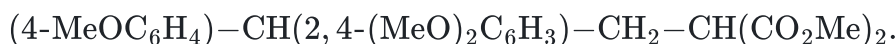
Esta es una descripción de la reactividad; no requiere un zwitterión que exista de forma independiente y esté libremente solvatado.

6.1 — Formación de C

El reactivo aromático es el 1,3-dimetoxibenceno, COC1CC(OC)CCC1.

Sus posiciones 4 y 6 son equivalentes y están activadas por ambos grupos metoxi: cada una está en orto respecto a un grupo metoxi y en para respecto al otro. El ataque en esas posiciones también evita la posición más impedida entre los dos grupos metoxi.

El anillo aromático ataca al carbono electrófilo *c*. La rearomatización y la protonación del carbono *a* dan **C**, cuya cadena carbonada es



Así, el fragmento aromático entrante es **2,4-dimetoxifenilo cuando se numera desde su nuevo punto de unión**.

La reacción ajustada es



El hidrógeno aromático desplazado al formarse el nuevo enlace carbono-carbono proporciona, en última instancia, el hidrógeno que gana el carbono del malonato. No se requiere ningún coproducto de molécula pequeña.

6.2 — Formación y estereoquímica de D y E

El aldehído es el 4-metoxibenzaldehído, COc1ccc(C=O)cc1.

En la cicloadición formal [3+2]:

1. El carbono *a* se enlaza al carbono carbonílico del aldehído.
2. El oxígeno del aldehído se enlaza al carbono bencílico *c*.

El anillo de cinco miembros resultante sigue la secuencia



Al numerar el anillo de oxolano desde el oxígeno, los sustituyentes arilo quedan en las posiciones 2 y 5, y los dos grupos éster en la posición 3. Por tanto, **D** es el oxolano-3,3-dicarboxilato especificado en las respuestas.

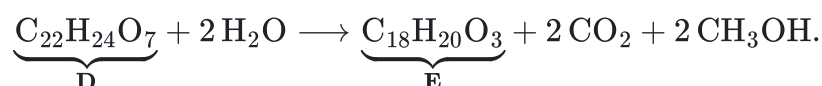
La adición ajustada es



La eliminación completa de ambos grupos carboxilo derivados de los ésteres da un 2,5-diariloxolano. El plano de simetría indicado selecciona el estereoisómero **cis, meso E**. En una conformación simétrica, el plano pasa por el oxígeno del anillo y por el punto medio del enlace carbono-carbono opuesto, intercambiando las posiciones 2 y 5.

En consecuencia, los dos sustituyentes arilo de **D** también deben ser **cis**. En una representación del anillo, dibuje ambos enlaces a los grupos arilo como cuñas sólidas o ambos como cuñas discontinuas.

Al escribir la conversión como una hidrólisis de los ésteres seguida de una descarboxilación completa, se obtiene la ecuación neta ajustada



Aquí, el agua es O, el dióxido de carbono es O=C=O y el metanol es CO.

La fórmula de **E** es exactamente la proporcionada, C₁₈H₂₀O₃. Sus dos grupos metileno del anillo sin grupos éster también lo distinguen de **D**.

Aunque el SMILES representativo de **D** tiene configuraciones *R*, *R* y **E** es *R*, *S*, esto **no** implica una inversión durante la descarboxilación: la eliminación de los sustituyentes éster cambia el orden de prioridad CIP.

6.3 — Comprobaciones de la composición y del recuento de hidrógenos

El análisis elemental determina la composición empírica, pero por sí solo no permite distinguir un compuesto de un dímero formado con conservación de todos los átomos. Los recuentos de grupos y la simetría proporcionan esa información.

El uso de las masas molares atómicas redondeadas 12.01, 1.01 y 16.00 g mol⁻¹ para el carbono, el hidrógeno y el oxígeno reproduce los porcentajes indicados. Por ejemplo,

$$M(\mathbf{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_C = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_H = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

Las comprobaciones completas son:

Producto	Fórmula molecular	<i>M</i> , g mol ⁻¹	C calculado	H calculado
F, G	C ₁₄ H ₁₆ O ₅	264.30	63.62%	6.11%
H, I	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₀	528.60	63.62%	6.11%
J	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	232.25	67.22%	5.22%
K	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₄	648.72	59.24%	6.23%
L	C ₃₀ H ₃₆ O ₁₂	588.66	61.21%	6.18%

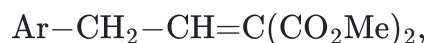
Los números totales reales de grupos en las moléculas propuestas son:

Producto	CH no aromático	CH ₂	CH ₃	H aromáticos	OH
F	1	1	3	4	0
G	3	0	3	4	0
H	2	2	6	8	0
I	3	2	6	7	0
J	0	0	2	5	1
K	4	2	10	2	0
L	5	1	8	5	0

Para los dímeros simétricos **H** y **K**, las proporciones tabuladas en el problema corresponden a la mitad de estos totales moleculares.

F y G: apertura del anillo e isomerización del alqueno

El único grupo metino y el único grupo metileno de **F** concuerdan con

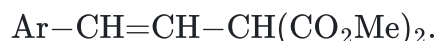


donde Ar representa 4-metoxifenilo.

Respecto a la secuencia carbonada original $c - b - a$, el cambio neto transfiere un hidrógeno de b a c y forma el doble enlace $b = a$.

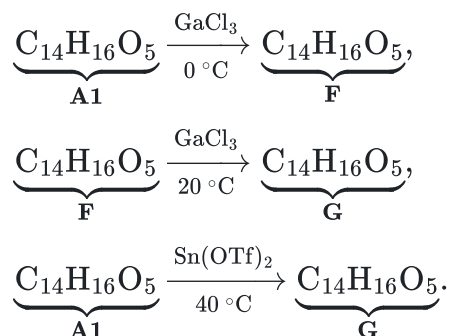
Los dos grupos éster ocupan posiciones diferentes respecto al hidrógeno y al sustituyente bencilo del alqueno, lo que explica las dos entradas distintas correspondientes a los metilos de los ésteres, además del grupo metoxi aromático.

La migración del doble enlace da **G**:



Esta estructura tiene tres grupos metino y ningún grupo metileno. Su alqueno está conjugado con el anillo aromático. El isómero geométrico más estable es el *E*, con los sustituyentes arilo y malonato en lados opuestos del doble enlace.

Las tres transformaciones son isomerizaciones que conservan todos los átomos:



H: acoplamiento de dos unidades habituales de tres carbonos

Dos moléculas de **A1** pueden combinarse mediante su reactividad dador–aceptor habitual. Los nuevos enlaces conectan el a de cada molécula con el c de la otra:

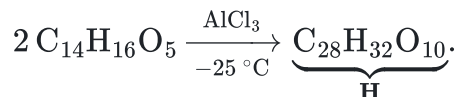


El anillo de seis miembros resultante presenta la secuencia



Por tanto, contiene dos carbonos que llevan sendos pares geminales de grupos éster, dos carbonos metilénicos y dos carbonos metínicos que llevan grupos arilo: precisamente la estructura ciclohexánica **H**.

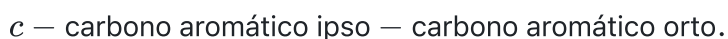
La indicación de simetría C_2 selecciona la relación **cis** entre los dos grupos arilo, correspondiente al par enantiomérico *R*, *R*/*S*, *S*. Una representación aplanada del anillo debe mostrar ambos enlaces a los grupos arilo como cuñas sólidas o ambos como cuñas discontinuas. Esto especifica la configuración relativa, no una conformación única del ciclohexano.



I: participación del anillo aromático de uno de los ciclopropanos

La reactividad alternativa implica al carbono aromático **en orto respecto al sustituyente ciclopropilo**. En lugar de utilizar el carbono del malonato como segundo extremo de formación de enlaces, la molécula utiliza este carbono aromático.

La secuencia de tres carbonos participante es ahora



La sustitución aromática proporciona un protón que, en última instancia, convierte el extremo que lleva los grupos éster en $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. Así, el carbono bencílico conserva una cadena lateral $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$.

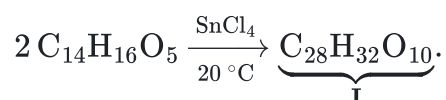
Para **I**, una molécula utiliza su unidad habitual $c - b - a$ y la otra utiliza esta unidad aromática de tres carbonos. Su unión produce un anillo de seis miembros fusionado con el anillo bencénico de esta última molécula: un esqueleto de **tetralina**.

La numeración de ese anillo de tetralina da:

- posición 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$;
- posición 2: dos grupos metoxycarbonilo;
- posición 4: 4-metoxifenilo;
- posición 6: metoxi.

Se sustituye un hidrógeno aromático, lo que reduce el total de hidrógenos aromáticos de ocho a siete. El producto tiene tres grupos metino no aromáticos y dos grupos metileno, en concordancia con la tabla.

Las posiciones 1 y 4 son estereogénicas, lo que permite las dos configuraciones relativas indicadas.



J: ciclación para formar un naftol

La composición y los recuentos de hidrógenos requieren:

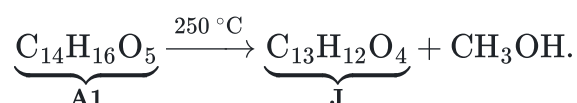
- un núcleo de naftaleno;
- un grupo metoxi aromático;
- un éster metílico;
- un grupo hidroxilo fenólico.

La fórmula correspondiente es $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. En comparación con **A1**, la diferencia es exactamente metanol:



La conectividad puede seguirse a partir del esqueleto de cadena abierta de **G**. Un carbono aromático en orto forma un enlace con un carbono carbonílico de uno de los ésteres, cerrando un anillo de seis miembros. La eliminación de metanol y una transferencia de protón que produce la aromatización dan el naftol.

Al seguir los átomos, el grupo hidroxilo queda en la posición 1, el éster restante en la posición 2 y el sustituyente para-metoxi original en la posición 7.



La estructura resultante tiene cinco hidrógenos aromáticos, dos grupos metilo, un grupo hidroxilo y ningún grupo metino ni metileno no aromático.

L: anulación de A2 con G

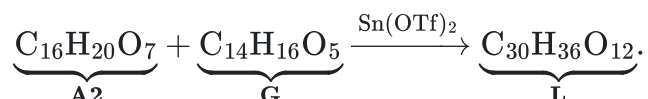
Aquí, **A2** aporta la unidad aromática de tres carbonos descrita para **I**, mientras que **G** aporta sus dos carbonos del alqueno. Su combinación forma, por tanto, un anillo de cinco miembros fusionado con el anillo bencénico sustituido por tres grupos metoxi: un **indano**.

La regioselectividad viene determinada por la estabilización bencílica. La formación de un enlace entre el carbono bencílico electrófilo de **A2** abierto y el carbono del alqueno de **G** adyacente a su grupo malonato deja carácter positivo en el carbono del alqueno que lleva el grupo arilo. A continuación, un ataque aromático intramolecular cierra el anillo.

Los sustituyentes del indano son, en consecuencia:

- posición 1: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, procedente de **A2**;
- posición 2: $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, procedente de **G**;
- posición 3: 4-metoxifenilo, procedente de **G**;
- posiciones 4, 5 y 6: grupos metoxi, procedentes de **A2**.

La reacción ajustada es



Los tres carbonos saturados del indano y los dos grupos metino de los malonatos dan cuenta de los cinco grupos CH no aromáticos. Solo la cadena lateral de la posición 1 contiene un grupo metileno. La sustitución aromática deja cinco hidrógenos aromáticos.

K mayoritario: participación aromática de ambas moléculas

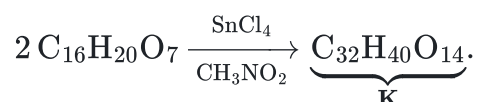
Cuando las dos moléculas de **A2** utilizan sus unidades aromáticas de tres carbonos, cada carbono bencílico forma un enlace con un carbono en orto del otro anillo aromático.

Esto cierra el anillo central de seis miembros de un **9,10-dihidroantraceno**. Ambos fragmentos originales que llevan el grupo malonato permanecen como cadenas laterales $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ en las posiciones 9 y 10.

Cada anillo aromático pierde un hidrógeno por sustitución. Por tanto, el producto tiene:

- dos hidrógenos aromáticos en total;
- dos grupos metino del anillo central;
- dos grupos metino de los malonatos;
- dos grupos metileno de las cadenas laterales;
- diez grupos metilo.

El centro de simetría indicado selecciona la disposición **trans** de las dos cadenas laterales. En una representación convencional, uno de los enlaces a las cadenas laterales se dibuja como cuña sólida y el otro como cuña discontinua. La inversión respecto al centro intercambia las posiciones 9 y 10 y los dos anillos aromáticos sustituidos. Este es el estereoisómero meso codificado en la respuesta.



Para completar la información, los auxiliares de reacción son cloruro de galio(III), $\text{Cl}[\text{Ga}](\text{Cl})\text{Cl}$; cloruro de aluminio(III), $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$; cloruro de estaño(IV), $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$; triflato de estaño(II), $[\text{Sn}+2]\cdot\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}\cdot\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$; y nitrometano, $\text{C}[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Estos SMILES no especifican sus estructuras de coordinación en disolución.

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

Problema 7: Diversidad en la permanganatometría

La cantidad de muchos agentes reductores puede determinarse mediante valoración permanganatométrica en medio alcalino, que permite la reducción del ion permanganato a manganato.

7.1 Escriba la ecuación iónica de la reacción de valoración del formiato con permanganato en una disolución acuosa de NaOH de concentración $\sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$.

La valoración con permanganato en medio alcalino suele complementarse con la adición de una sal de bario, que provoca la precipitación del manganato como BaMnO_4 .

7.2 ¿Qué procesos redox secundarios en los que interviene el manganato quedan suprimidos por la sal de bario? Escriba un ejemplo de ecuación de la reacción correspondiente.

Se introdujo un volumen de 10.00 cm^3 (V_{Mn}) de una disolución de KMnO_4 de concentración $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ (c_{Mn}) en cada uno de los matraces **A**, **B** y **C**, y se llevaron a cabo distintas reacciones en cada matraz.

Al matraz **A** se añadieron una disolución de muestra que contenía ácido crotónico (CA) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, un álcali y nitrato de bario (ambos en exceso), y la mezcla de reacción se incubó durante 45 min. Se sabe que el ácido crotónico pierde 10 electrones en las condiciones del experimento.

7.3 a Escriba la ecuación iónica global de la reacción.

A continuación, se añadió a la mezcla incubada un volumen de 8.00 cm^3 (V_{CN}) de disolución de cianuro de potasio ($c_{\text{CN}} = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$). Esto hizo que la siguiente reacción transcurriera hasta completarse:



Después se separó por filtración el precipitado de BaMnO_4 , y el exceso de cianuro en el filtrado se valoró con una disolución de AgNO_3 ($c_{\text{Ag}} = 0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$) hasta observar una precipitación detectable. Tenga en cuenta que tanto CN^- como CNO^- son análogos de los iones haluro, pero CNO^- forma una sal de plata soluble.

7.3 b Indique la fórmula del complejo formado al añadir inicialmente iones Ag^+ a la disolución de cianuro (hasta la formación del precipitado).

7.3 c Indique la fórmula del precipitado formado.

7.3 d Deduzca la fórmula para calcular la cantidad de sustancia de ácido crotónico en la disolución de muestra. Calcule la masa de ácido crotónico (en mg) si se consumieron 5.40 cm^3 (V_{Ag}) de la disolución de la sal de plata en la valoración hasta el punto final.

Al matraz **B** se añadieron otra muestra de ácido crotónico y álcali (en exceso); esta mezcla no contenía sal de bario. Se añadió un exceso de **KI** (en lugar de cianuro) como agente reductor. A continuación, se acidificó la mezcla y el yodo liberado se valoró con una disolución de tiosulfato ($c_{\text{S}} = 0.1000 \text{ mol dm}^{-3}$). Se emplearon 4.90 cm^3 (V_{S1}) del valorante para alcanzar el punto final.

7.4 Deduzca la fórmula para calcular la cantidad de sustancia de ácido crotónico en este experimento. Calcule la masa de ácido crotónico (en mg).

Se añadió al matraz **C** una muestra que contenía estaño(II), y se ajustó el medio para que fuera débilmente alcalino. El estaño(II) se oxidó cuantitativamente a $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, mientras que se formó un precipitado como resultado de la reducción del permanganato. El precipitado se separó, se lavó, se secó a 250°C , se pesó (la masa del precipitado exento de agua (m_{prec}), que era un compuesto binario, fue de 28.6 mg) y se disolvió en H_2SO_4 en presencia de un exceso de yoduro de potasio. El yodo liberado se valoró con una disolución de tiosulfato 0.1000 M . Se consumieron 2.5 cm^3 (V_{S2}) de esta última para alcanzar el punto final.

7.5 a Escriba la reacción de precipitación. Confírmela mediante cálculos.

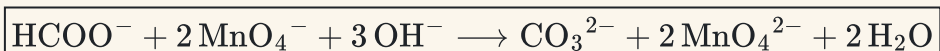
7.5 b Calcule la masa de estaño en la muestra (en mg), expresada como metal.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres de las especies y sus SMILES se recogen en la solución. En las fórmulas de cálculo siguientes, los volúmenes se expresan en dm^3 .

• **7.1**



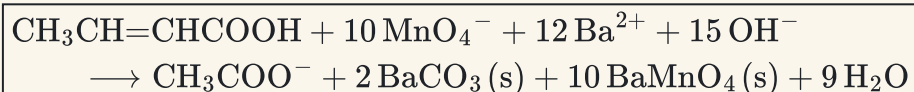
- **7.2** La precipitación suprime las reacciones secundarias del manganato disuelto: su reducción posterior y su desproporción. Algunos ejemplos son



y



• **7.3 a**



- **7.3 b** Dicianidoargentato(I), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, un complejo lineal.

- **7.3 c** Cianuro de plata, $\text{AgCN}(\text{s})$. El precipitado del punto final puede escribirse de forma equivalente como $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, con la composición de dos unidades fórmula de AgCN .

• 7.3 d

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}$$

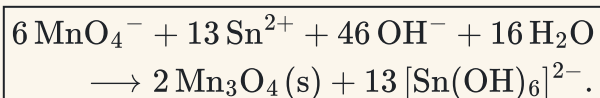
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

• 7.4

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

- 7.5 a El precipitado es óxido de manganeso(II,III), Mn_3O_4 :



• 7.5 b

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

utilizando la masa del precipitado después de identificar su composición.

Solución

Para las conversiones de masa se utilizan las masas molares convencionales:

$$M_{\text{CA}} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{O}} = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES. Para los sólidos de estructura extendida, los SMILES desconectados expresan la composición de la unidad fórmula, no la red cristalina. Los SMILES de coordinación utilizan flechas para los enlaces donante-metal; estas no especifican la geometría.

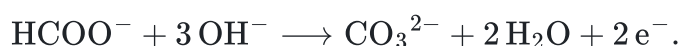
Especie	Nombre	SMILES
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	Ácido crotónico, convencionalmente ácido (<i>E</i>)-but-2-enoico	<chem>C/C=C/C(=O)O</chem>
HCOO^-	Formiato	<chem>[H]C(=O)[O-]</chem>
CH_3COO^-	Acetato	<chem>CC(=O)[O-]</chem>
CO_3^{2-}	Carbonato	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_4^-	Permanganato	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>
MnO_4^{2-}	Manganato(VI)	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
OH^-	Hidróxido	<chem>[OH-]</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
Ba^{2+}	Ion bario	<chem>[Ba+2]</chem>
BaMnO_4	Manganato(VI) de bario	<chem>[Ba+2].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>
BaCO_3	Carbonato de bario	<chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>
MnO_2	Óxido de manganeso(IV)	<chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>

Especie	Nombre	SMILES
CN^-	Cianuro	[C-]#N
CNO^-	Cianato	N#C[O-]
Ag^+	Ion plata(I)	[Ag+]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Dicianidoargentato(I)	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
AgCN	Cianuro de plata	[Ag+] . [C-]#N
H^+	Ion hidrógeno	[H+]
I^-	Yoduro	[I-]
I_2	Yodo	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetratiónato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Mn^{2+}	Ion manganeso(II)	[Mn+2]
Sn^{2+}	Ion estaño(II)	[Sn+2]
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	Hexahidroxidoestannato(IV)	[Sn+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
Mn_3O_4	Óxido de manganeso(II,III)	[Mn+2] . [Mn+3] . [Mn+3] . [O-2] . [O-2] . [O-2] . [O-2] . [O-2]

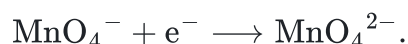
El complejo de plata presenta una coordinación lineal carbono-plata-carbono. El complejo de estaño(IV) presenta coordinación octaédrica mediante seis ligandos hidróxido. La fórmula condensada del ácido crotónico que aparece en el texto no especifica la geometría del alqueno; dicha geometría no afecta a ninguno de los cálculos realizados aquí.

7.1

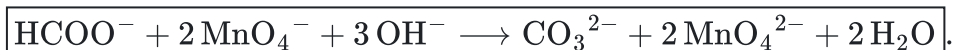
El carbono se oxida de +2 en el formiato a +4 en el carbonato, liberando dos electrones:



Cada ion permanganato acepta un electrón:

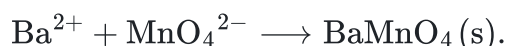


Al multiplicar la segunda semirreacción por dos y sumar se obtiene



7.2

El bario elimina el manganato disuelto mediante precipitación:



Esto suprime la reducción posterior del manganato(VI), por ejemplo, por el formiato:



También suprime la desproporción del manganato en manganeso(VII) y manganeso(IV):



De lo contrario, estas reacciones secundarias alterarían la reducción monoelectrónica deseada del permanganato a manganato.

7.3 a

La ruptura oxidativa del ácido crotónico deja su fragmento de dos carbonos que contiene el grupo metilo en forma de acetato. Los otros dos átomos de carbono se oxidan a carbonato.

Leyendo desde el extremo del grupo metilo, los números de oxidación del carbono cambian de la siguiente manera:

$$(-3, -1, -1, +3) \longrightarrow (-3, +3, +4, +4).$$

El aumento total es

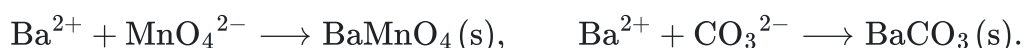
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

en concordancia con la oxidación de diez electrones indicada.

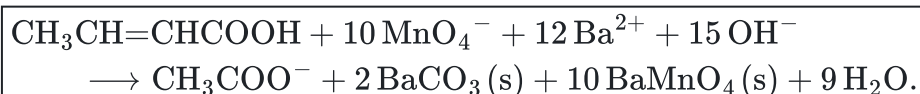
La semirreacción de oxidación es



Diez iones permanganato aceptan estos diez electrones. El exceso de bario precipita tanto el manganato como el carbonato:



Por tanto, la ecuación iónica global es



7.3 b

Inicialmente, el exceso de cianuro mantiene la plata añadida en forma del complejo soluble:



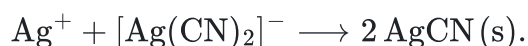
Por tanto, el complejo es



con dos ligandos cianuro unidos a través del carbono y coordinación lineal.

7.3 c

Una vez que el cianuro libre se ha consumido por la formación del complejo, la adición de más plata produce cianuro de plata:



Por lo tanto,



Escribir el precipitado del punto final como $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ da la misma composición global. El cianato no produce el precipitado del punto final porque su sal de plata es soluble, tal como se indica.

7.3 d

Se definen las cantidades añadidas inicialmente:

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

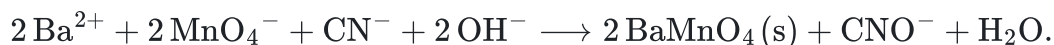
La valoración con plata mide el cianuro restante. A partir de la relación de complejación plata:cianuro de 1 : 2,

$$n_{\text{CN},\text{remaining}} = 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

Por tanto, el cianuro consumido por el permanganato residual es

$$n_{\text{CN},\text{reacted}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

La reacción dada es



Así, dos moles de permanganato residual consumen un mol de cianuro:

$$n_{\text{Mn},\text{residual}} = 2(c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}).$$

El ácido crotónico consume diez moles de permanganato por mol, lo que da

$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{10}.$$

Numéricamente,

$$n_{\text{Mn},0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{CN},0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

En consecuencia,

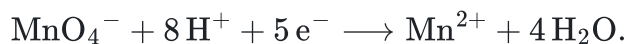
$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

La masa es

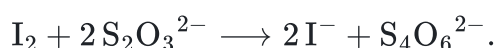
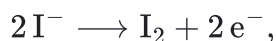
$$m_{\text{CA},\text{A}} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

7.4

Tras la acidificación en presencia de un exceso de yoduro, el manganeso se reduce a manganeso(II). Con respecto a este estado final, cada ion permanganato inicial tiene una capacidad oxidante de cinco electrones:



El ácido crotónico ya ha suministrado diez electrones por molécula. La capacidad oxidante restante se mide mediante yodometría:



Así, un mol de tiosulfato corresponde a un mol de electrones transferidos del yoduro a las especies oxidantes de manganeso restantes.

La conservación de los equivalentes electrónicos da

$$5c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} = 10n_{\text{CA},\text{B}} + c_{\text{S}} V_{\text{S1}}.$$

Por lo tanto,

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}.$$

Este balance sigue siendo válido cuando el manganeso experimenta reducciones intermedias o desproporción, porque estos procesos redistribuyen sus estados de oxidación sin cambiar el balance electrónico global.

Al sustituir se obtiene

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

7.5 a

El precipitado binario seco es un óxido de manganeso. Su composición debe determinarse a partir tanto de su masa como de su capacidad oxidante.

Sean n_{Mn} y n_{O} las cantidades de átomos de manganeso y oxígeno en el precipitado. El oxígeno tiene número de oxidación -2 , por lo que reducir todo el manganeso a $+2$ requiere

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

moles de electrones.

La cantidad de tiosulfato es

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Puesto que cada mol de tiosulfato corresponde a un equivalente electrónico,

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

o bien

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

La masa del precipitado da

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

con las cantidades en mol y la masa en g. Al sustituir se obtiene

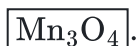
$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

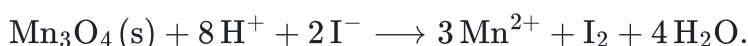
Así,

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

lo que identifica el precipitado como



Contiene un ion manganeso(II) y dos iones manganeso(III) por unidad fórmula. Su disolución yodométrica es



Por tanto, cada mol de óxido produce un mol de yodo y consume dos moles de tiosulfato. Con

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

la masa medida corresponde a

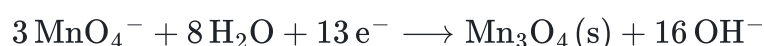
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

El volumen de tiosulfato previsto es

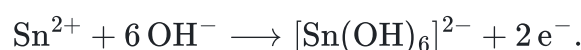
$$V_{\text{S}_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

en concordancia con la observación.

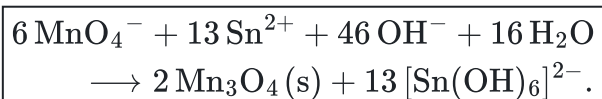
Para la precipitación, las semirreacciones son



y



Al multiplicarlas por dos y trece, respectivamente, se obtiene



Aquí, Sn^{2+} representa el estaño(II) analítico introducido en el balance iónico neto; su hidrólisis en disolución alcalina no altera la estequiometría electrónica.

7.5 b

La ecuación de precipitación da

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

Utilizando la masa medida del precipitado,

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

Como comprobación de coherencia, el precipitado contiene

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

de manganeso, mientras que inicialmente se añadieron 0.400 mmol de permanganato. Por tanto, quedan aproximadamente 0.0250 mmol de permanganato en exceso.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: La singular vida de las arqueas

Las arqueas (o arqueobacterias) son microorganismos unicelulares. Difieren considerablemente de las bacterias y los eucariotas a nivel molecular.

La reacción enzimática de la metilamina con el agua es la principal fuente de energía para algunas arqueas. En un experimento concreto, se cultivó una cepa de arqueas a pH 7 en condiciones anaerobias (sin oxígeno) en un medio nutritivo que contenía $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$ como única fuente de energía. Tras un cierto período de incubación, se tomó y analizó una muestra del gas situado sobre el cultivo de arqueas. Se encontró que el gas contenía dos sustancias, **A** y **B**, en una proporción molar de 1 : 3, respectivamente (la densidad de la muestra con respecto a H_2 es 12.0).

8.1 Calcule las fracciones en volumen (en %) de **A** y **B** en la mezcla.

8.2 Determine **A** y **B** si el gas recogido no contiene átomos de nitrógeno.

8.3 Escriba la ecuación de la reacción enzimática de la metilamina con el agua descrita en el experimento anterior utilizando la forma predominante de cada especie.

En muchas arqueas capaces de utilizar metilamina se encuentran enzimas que contienen el residuo del α -aminoácido **X**. Se sabe que **X**:

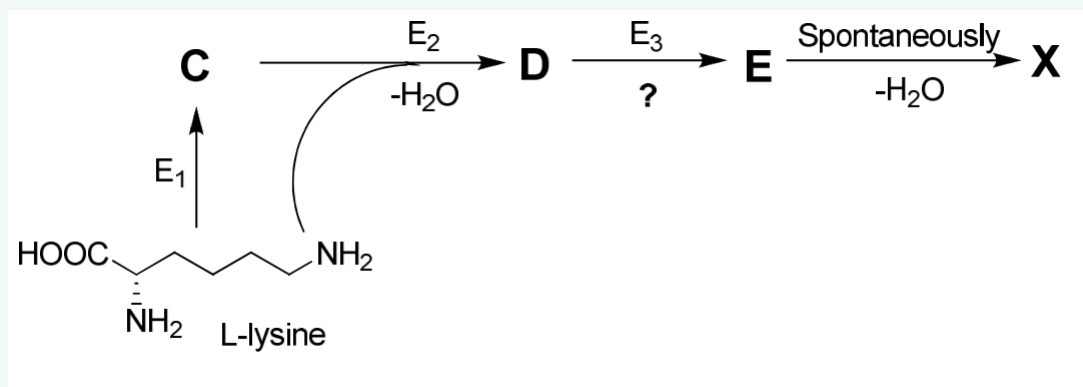
- está compuesto por átomos de 4 elementos;
- contiene un 18.8 % en masa de oxígeno;
- posee un único ARNt específico y se incorpora a las proteínas de las arqueas durante la traducción.

Se identificó el aminoácido *L*-lisina (véase la estructura en el esquema siguiente) como precursor de **X** en las arqueas. Todos los átomos de carbono y nitrógeno presentes en **X** proceden de dos moléculas iniciales de lisina. Se introdujeron distintas *L*-lisinas marcadas isotópicamente en un sistema modelo para esclarecer las rutas biosintéticas de **X**. Los resultados se resumen en la tabla.

Composición isotópica de la <i>L</i> -lisina	Masa molar (redondeada a un número entero) del residuo de X [RCH(NH ₂)CO], unido al ARNt, (g mol ⁻¹)
Normal	238
Todos los carbonos ^{13}C , todos los nitrógenos ^{15}N	253
Grupo ϵ -amino con ^{15}N	239

8.4 Determine la fórmula molecular de **X**.

X se biosintetiza en las arqueas según el siguiente esquema (E_1 , E_2 y E_3 : enzimas):



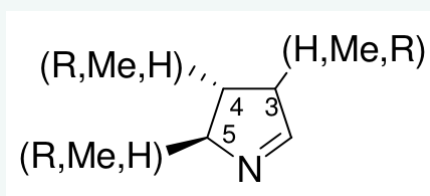
En la primera etapa, la lisina se transforma en su isómero estructural (un α -aminoácido, **C**), mientras que **D** contiene un enlace peptídico y **E**, un grupo formilo $-\text{CHO}$. Todos los coeficientes de reacción del esquema anterior son iguales a 1.

8.5 i) Indique la fórmula química de **C**, **D** y **E**.

ii) Entre los tipos de reacción indicados a continuación, elija (marque) **solo uno** que corresponda a la reacción catalizada por la enzima E_3 .

- ☐ Desaminación oxidativa
- ☐ Descarboxilación
- ☐ Desaminación intermolecular
- ☐ Hidroxilación
- ☐ Hidrólisis del enlace peptídico

X contiene el siguiente fragmento:

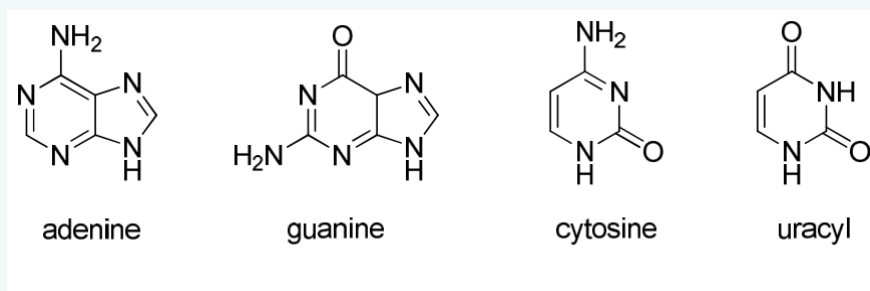


R es un sustituyente de gran masa ($M > 100 \text{ g mol}^{-1}$). El tercer átomo de carbono no es asimétrico. Los átomos de carbono cuarto y quinto son centros estereogénicos. Todos los átomos de carbono del ciclo están unidos al menos a un átomo de hidrógeno. Cada sustituyente (H, Me y R) aparece una sola vez.

8.6 Determine las posiciones de los sustituyentes H, Me y R.

8.7 Dibuje las fórmulas estructurales de **C** y **X** con los detalles estereoquímicos. Marque cada estereocentro de **X** con *R* o *S*.

Solo un codón es responsable de la incorporación de los residuos de **X** a las proteínas de las arqueas. Las bases nitrogenadas que forman este codón contienen en total dos grupos amino exocíclicos y tres átomos de oxígeno exocíclicos.



8.8 Determine la composición nucleotídica del codón completando la tabla siguiente. Escriba el número de cada base nitrogenada en el codón que codifica **X**. Marque solo **una** casilla en cada fila.

Número de bases en el codón

Base nitrogenada	1	2	3	0 o 1	1 o 2
A					
C					
G					
U					

El fragmento de la secuencia codificante de ARNm que se muestra a continuación contiene los codones que codifican la incorporación del residuo de **X** a una enzima de arqueas:

5' ... AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC ... 3'

8.9 a Utilizando la tabla del código genético, determine cuántos residuos de aminoácidos se incorporan a la cadena de la enzima como resultado de la traducción de este fragmento.

8.9 b Escriba la secuencia de aminoácidos traducida a partir de este fragmento. Tenga en cuenta que en el fragmento se encuentra **más de un residuo de X**.

Complete las casillas siguientes con las abreviaturas de los aminoácidos (del extremo N al extremo C).

Tenga en cuenta que hay más casillas de las necesarias. Si hay más de una posibilidad, escríbalas todas separadas por «/». Si la traducción se detiene en una posición concreta, escriba «STOP» y deje vacías todas las casillas situadas a la derecha.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(a) Codones de ARN para los veinte aminoácidos

Segunda base

Primera base	U	C	A	G	Tercera base
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
U	Leu	Ser	STOP	STOP	A
U	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
C	Leu	Pro	His	Arg	C
C	Leu	Pro	Gln	Arg	A
C	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
A	Ile	Thr	Asn	Ser	C
A	Ile	Thr	Lys	Arg	A
A	Met (inicio)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
G	Val	Ala	Asp	Gly	C
G	Val	Ala	Glu	Gly	A

Primera base	U	C	A	G	Tercera base
G	Val	Ala	Glu	Gly	G

Abreviaturas de los aminoácidos:

Ala = Alanina

Arg = Arginina

Asp = Ácido aspártico

Asn = Asparagina

Cys = Cisteína

Glu = Ácido glutámico

Gln = Glutamina

Gly = Glicina

His = Histidina

Ile = Isoleucina

Leu = Leucina

Lys = Lisina

Met = Metionina

Phe = Fenilalanina

Pro = Prolina

Ser = Serina

Thr = Treonina

Trp = Triptófano

Tyr = Tirosina

Val = Valina

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1:** $A = 25\%$, $B = 75\%$ en volumen.
- **8.2:** **A** es dióxido de carbono- ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$, $\text{O}=[^{13}\text{C}]=\text{O}$; **B** es metano- ^{13}C , $^{13}\text{CH}_4$, $[^{13}\text{CH}_4]$.

- **8.3:**



- **8.4:** $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. **X** es pirrolisina, $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCCCNC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]\text{N}=\text{CC}[\text{C}@\text{H}]\text{C}(=\text{O})\text{O})$.
- **8.5 i:** $\text{C} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$; $\text{D} : \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$; $\text{E} : \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$. Sus nombres y SMILES estructurales se indican en la solución.

- **8.5 ii: Desaminación oxidativa.**

- **8.6:** $\boxed{3 : \text{H}; \quad 4 : \text{Me}; \quad 5 : \text{R}.}$

- **8.7:** **C** es ácido (2*R*, 3*R*)-2,5-diamino-3-metilpentanoico, $\text{N}[\text{C@H}](\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. **X** tiene tres estereocentros: el carbono α de la lisina es *S*, y las posiciones 4 y 5 del anillo son ambas *R*.

- **8.8:** Marque **1** para A, **0 o 1** para C, **0 o 1** para G y **1** para U. Está presente exactamente una de las bases C y G.

- **8.9 a:** $\boxed{8 \text{ residuos de aminoácidos}}$, leyendo UGA como selenocisteína en este fragmento codificante de la enzima.

- **8.9 b:** Del extremo N al extremo C:



Aquí X es pirrolisina y Sec es selenocisteína. Complete ocho casillas y deje vacías las dos restantes.

Solución

8.1

A la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases son proporcionales a sus cantidades en moles. Por tanto,

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

8.2

El gas de referencia es el dihidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. Utilizando las masas atómicas enteras adecuadas para los datos proporcionados,

$$\overline{M} = D_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Puesto que $n_A : n_B = 1 : 3$,

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

El sustrato es metilamina- ^{13}C , $[\text{}^{13}\text{CH}_3]\text{N}$. Su carbono tiene un estado de oxidación de -2 . La desproporción puede oxidar un carbono a $+4$ en el dióxido de carbono y reducir tres carbonos a -4 en el metano: el primero libera seis electrones, mientras que los otros tres consumen dos electrones cada uno.

Para los productos marcados,

$$M(^{13}\text{CO}_2) = 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(^{13}\text{CH}_4) = 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}.$$

Su masa molar media es

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que concuerda con la densidad medida. Por tanto, **A** es dióxido de carbono marcado y **B** es metano marcado, con las identidades y los SMILES indicados anteriormente.

8.3

A pH 7, las formas acuosas predominantes son el metilamonio en lugar de la metilamina, el amonio en lugar del amoníaco y el hidrogenocarbonato en lugar del dióxido de carbono disuelto.

Las especies adicionales de la ecuación son:

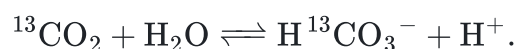
Especie	Nombre	SMILES
$^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Metilamonio- ^{13}C	[$^{13}\text{CH}_3$][NH3+]
H_2O	Agua	O
$\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	Hidrogenocarbonato- ^{13}C	O[^{13}C](=O)[O-]
NH_4^+	Amonio	[NH4+]
H^+	Ion hidrógeno, que representa convencionalmente un protón solvatado	[H+]

La ecuación ajustada es



Ambos miembros contienen cuatro átomos de carbono, treinta átomos de hidrógeno, cuatro átomos de nitrógeno y tres átomos de oxígeno; ambos tienen una carga total de +4.

El producto oxidado gaseoso sigue siendo dióxido de carbono. Su relación con la forma disuelta predominante es



8.4

El residuo unido al ARNt especificado es el grupo acilo $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}$. Recuperar el aminoácido libre añade un grupo OH, de masa molar $17\ \text{g mol}^{-1}$. Por tanto,

$$M_X = 238 + 17 = 255\ \text{g mol}^{-1}.$$

Un α -aminoácido ya contiene C, H, N y O, por lo que estos son sus cuatro elementos. Su número de átomos de oxígeno es

$$n_{\text{O}} = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

Cada sustitución de ^{12}C por ^{13}C , o de ^{14}N por ^{15}N , aumenta la masa molar redondeada en $1\ \text{g mol}^{-1}$. Así,

$$n_{\text{C}} + n_{\text{N}} = 253 - 238 = 15.$$

Dos moléculas de lisina aportan como máximo doce carbonos y cuatro nitrógenos. El marcado selectivo de ambos grupos ε -amino iniciales aumenta la masa del producto en una sola unidad, por lo que se conserva exactamente uno de esos dos átomos de nitrógeno. Al incluir los dos posibles nitrógenos α -amino se obtiene

$$n_{\text{N}} \leq 3, \quad n_{\text{C}} \leq 12.$$

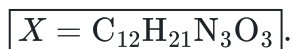
Su suma es quince, por lo que deben alcanzarse ambos límites superiores:

$$n_{\text{C}} = 12, \quad n_{\text{N}} = 3.$$

La masa restante corresponde al hidrógeno:

$$n_{\text{H}} = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

Por tanto,



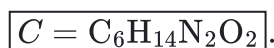
El porcentaje de oxígeno queda comprobado:

$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

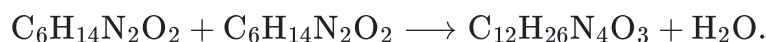
8.5 i

La *L*-lisina es el ácido (2*S*)-2,6-diaminohexanoico, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCCCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$.

Como **C** es un isómero estructural de la lisina,



La condensación de una molécula de **C** con una molécula de lisina elimina una molécula de agua:



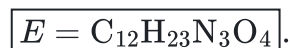
Por tanto,



Puesto que **E** pierde una molécula de agua para producir **X**,



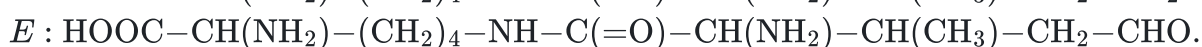
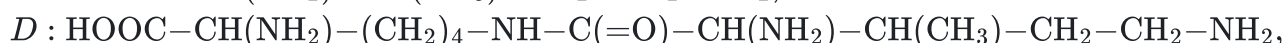
y, por tanto,



Las estructuras, con la estereoquímica establecida en 8.6–8.7, son las siguientes. Estos SMILES representan las formas neutras de los ácidos libres.

Compuesto	Nombre	SMILES
C	Ácido (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-diamino-3-metilpentanoico; 3-metil-D-ornitina	<chem>N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
D	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2,5-diamino-3-metilpentanoil]- <i>L</i> -lisina	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>
E	N^ϵ -[(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)-2-amino-3-metil-5-oxopentanoil]- <i>L</i> -lisina	<chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem>

Sus conectividades condensadas son



La amida de **D** une el grupo carboxilo de **C** al grupo ϵ -amino de la segunda molécula de lisina.

8.5 ii

El grupo aminometilo terminal de **D** se convierte en el grupo aldehído de **E**. Se trata de una **desaminación oxidativa**.

Escribiendo las formas moleculares neutras, su semirreacción de oxidación es



Aquí NH_3 es amoníaco, N. El aceptor de electrones no se especifica en el problema.

El grupo amino que se conserva en **E** ataca entonces a su carbono aldehídico de forma intramolecular. La condensación elimina agua y forma el anillo imínico de cinco miembros de **X**.

8.6

La posición 3 es un carbono saturado del anillo con dos recorridos distintos por el anillo. Un sustituyente metilo o R en esa posición produciría un carbono metínico estereogénico. Puesto que se indica expresamente que la posición 3 no es asimétrica, el sustituyente señalado debe ser **H**, lo que la convierte en un grupo metileno.

Los sustituyentes restantes, Me y R, ocupan las posiciones 4 y 5.

Invierta conceptualmente la condensación final que forma la imina: el carbono imínico de la posición 2 se convierte en el aldehído, mientras que el nitrógeno del anillo se convierte en un grupo amino unido a la posición 5. Como el precursor **C** es un **α -aminoácido**, su carbonilo derivado del carboxilo debe estar unido directamente a ese carbono portador del grupo amino. Por tanto, el sustituyente carboxamida de gran tamaño se encuentra en la posición 5:



Este es el sustituyente carboxamida derivado de la lisina, representado con su punto de unión al anillo marcado mediante [*] como [*]C(=O)NCCCC[C@H](N)C(=O)O. Su composición es $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$, que corresponde a aproximadamente 173 g mol^{-1} , de acuerdo con la condición de masa indicada.

En consecuencia,



8.7

Para **C**, la estructura requerida es



con las configuraciones $\boxed{2R, 3R}$.

Una descripción precisa de la proyección de Fischer es la siguiente: coloque el grupo carboxilo arriba y la cadena $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ abajo; sitúe el grupo amino a la derecha en C2 y el grupo metilo a la derecha en C3, con el hidrógeno a la izquierda en ambos centros. Su SMILES estereoquímico es $\text{N}[\text{C@H}]([\text{C@H}] (\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Para **X**, conserve la orientación del anillo de cinco miembros mostrada en la pregunta:

- El doble enlace une N1 y C2.
- C3 es un grupo metileno.
- C4 lleva el metilo en el **enlace de trazos**, dirigido en sentido opuesto al observador.

- C5 lleva R en la **cuña sólida**, dirigida hacia el observador.
- El carbono α de la lisina conserva su configuración *S*.

Las prioridades CIP establecen las configuraciones del anillo:

Centro	Prioridades, de mayor a menor	Configuración
C4 del anillo	Recorrido por el anillo a través de C5; recorrido por el anillo a través de C3; metilo; H	<i>R</i>
C5 del anillo	N del anillo; carbono carbonílico de R; C4 del anillo; H	<i>R</i>
Carbono α de la lisina	N del grupo amino; carbono del carboxilo; carbono de la cadena lateral; H	<i>S</i>

Por ejemplo, en C5 del anillo, el carbono carbonílico tiene la lista de comparación (O, O, N), que tiene prioridad sobre la lista (C, C, H) de C4 del anillo.

Así, **X es pirrolisina**, con

$$\boxed{\text{lisina } \alpha : S; \quad \text{anillo 4} : R; \quad \text{anillo 5} : R}.$$

Su SMILES estereoquímico completo es

N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@@H]1N=CC[C@H]1C)C(=O)O.

Las cuñas especifican la configuración; no exigen una conformación fija concreta del anillo.

8.8

Los recuentos de grupos funcionales en las cuatro bases son:

Base	Nombre y SMILES	Grupos amino exocíclicos	Átomos de oxígeno exocíclicos
A	Adenina, <chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>	1	0
C	Citosina, <chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>	1	1
G	Guanina, <chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>	1	1
U	Uracilo, <chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem>	0	2

Sean a, c, g, u sus cantidades en el codón. Un codón contiene tres bases:

$$a + c + g + u = 3.$$

Los dos grupos amino dan

$$a + c + g = 2,$$

por lo que $u = 1$. Los tres átomos de oxígeno dan

$$c + g + 2u = 3,$$

de donde $c + g = 1$ y, por tanto, $a = 1$.

La tabla completa es

Base nitrogenada	1	2	3	0 o 1	1 o 2
A	✓				
C				✓	

Base nitrogenada	1	2	3	0 o 1	1 o 2
G				✓	
U	✓				

Así, el codón contiene una A, una U y una C o una G. Esto determina la composición, pero todavía no el orden.

8.9 a

Un codón candidato para X debe contener exactamente las bases AUC o AUG en algún orden. Al comprobar los tres marcos de lectura, los dos primeros no contienen ningún codón completo con ninguna de las dos composiciones. El tercer marco da

$5' \dots AA \mid UAG \mid AAU \mid UAG \mid CGG \mid AAC \mid AGA \mid GGG \mid UGA \mid C \dots 3'$.

UAG aparece dos veces, mientras que UGA aparece una vez. Puesto que solo un codón codifica X y en el fragmento aparece más de un residuo de X,

codón de X = UAG.

Hay **ocho codones completos**. El AA inicial y la C final son codones incompletos y no aportan residuos al recuento solicitado.

Puesto que el fragmento pertenece a la secuencia codificante de la enzima, el último codón completo, UGA, se lee como **selenocisteína** en este fragmento codificante de la enzima. Por tanto,

8 residuos de aminoácidos se incorporan.

8.9 b

La traducción es

Codón completo	Residuo
UAG	X, pirrolisina
AAU	Asn
UAG	X, pirrolisina
CGG	Arg
AAC	Asn
AGA	Arg
GGG	Gly
UGA	Sec

Por tanto, del extremo N al extremo C,

X – Asn – X – Arg – Asn – Arg – Gly – Sec.

Los aminoácidos adicionales se identifican a continuación. Los SMILES describen sus aminoácidos libres neutros; la incorporación a la proteína da los residuos peptídicos correspondientes.

Abreviatura	Nombre	SMILES
Asn	L-Asparagina	<chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>
Arg	L-Arginina	<chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem>

Abreviatura	Nombre	SMILES
Gly	Glicina	<chem>NCC(=O)O</chem>
Sec	L-Selenocisteína, con configuración <i>R</i> en su carbono α	<chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>

Complete las primeras ocho casillas de respuesta con esta secuencia y deje vacías las dos últimas.

La solución se comprobó con la solución oficial.