

IChO 2014

Problemas teóricos y soluciones · Hanói, Vietnam · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2014/

Problema 1: Partículas en una caja: polienos

En mecánica cuántica, el movimiento de los electrones π a lo largo de una cadena neutra de átomos de carbono conjugados puede modelizarse mediante el método de la «partícula en una caja». La energía de los electrones π viene dada por la siguiente ecuación:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

donde n es el número cuántico ($n = 1, 2, 3, \dots$), h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y L es la longitud de la caja, que puede aproximarse mediante $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (siendo k el número de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena carbonada de la molécula). Un fotón con la longitud de onda adecuada λ puede promover un electrón π desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Una fórmula semiempírica aproximada basada en este modelo que relaciona la longitud de onda λ con el número de dobles enlaces k y la constante B es la siguiente:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Ecuación 1}$$

1.1 Utilizando esta fórmula semiempírica con $B = 65.01 \text{ nm}$, calcule el valor de la longitud de onda λ (nm) para el octatetraeno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

1.2 Deduzca la ecuación 1 (una expresión para la longitud de onda λ (nm) correspondiente a la transferencia de un electrón del HOMO al LUMO) en función de k y de las constantes fundamentales y, a partir de ella, calcule el valor teórico de la constante B_{calc} .

1.3 Deseamos sintetizar un polieno lineal para el cual la excitación de un electrón π del HOMO al LUMO requiera una longitud de onda de absorción cercana a 600 nm. Utilizando su expresión de la parte 2, determine el número de dobles enlaces conjugados (k) de este polieno e indique su estructura. [Si no ha resuelto la Parte 2, utilice la Ecuación 1 semiempírica con $B = 65.01 \text{ nm}$ para completar la Parte 3.]

1.4 Para la molécula de polieno obtenida en la Parte 3, calcule la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO, ΔE , (kJ mol^{-1}).

Si no ha resuelto la Parte 3, tome $k = 5$ para resolver este problema.

El modelo de una partícula en una caja unidimensional puede extenderse a una caja rectangular tridimensional de dimensiones L_x , L_y y L_z , lo que da lugar a la siguiente expresión para los niveles de energía permitidos:

1.2

Cada doble enlace conjugado aporta dos electrones π , lo que da un total de $2k$ electrones. Cada orbital espacial admite dos electrones de espines opuestos. Por tanto, en el estado fundamental, los niveles $n = 1, \dots, k$ están llenos:

$$n_{\text{HOMO}} = k, \quad n_{\text{LUMO}} = k + 1.$$

La energía de excitación es

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}. \end{aligned}$$

Al igualarla a la energía del fotón,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

se obtiene

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

Sea $a = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$. Sustituyendo $L = (k+2)a$,

$$\lambda = \frac{8mca^2}{\underbrace{h}_{B_{\text{calc}}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

El enunciado no proporciona una tabla de constantes fundamentales. Utilizando los valores estándar $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, obtenemos

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

Así, con tres cifras significativas,

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

Utilizando la constante teórica y conservando cifras adicionales durante el cálculo,

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

Definimos $r = 600/64.6249$. Reordenando se obtiene

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

La raíz positiva es

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

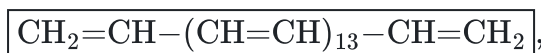
El número de dobles enlaces debe ser entero. Comprobando valores cercanos,

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{k = 15}.$$

La estructura es



una cadena no ramificada de 30 átomos de carbono con 15 dobles enlaces alternados y fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.

Su nombre es **triaconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-pentadecaeno**.

SMILES: C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C

El modelo aproxima la cadena conjugada como unidimensional. No especifica la estereoquímica de los dobles enlaces, por lo que la notación SMILES deja sin especificar las configuraciones E/Z .

1.4

Para $k = 15$, el HOMO y el LUMO tienen $n = 15$ y $n = 16$, respectivamente, y

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ Å}) = 23.8 \text{ Å} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

La diferencia de energía por molécula es

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}. \end{aligned}$$

Utilizando $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Utilizar la longitud de onda objetivo de exactamente 600 nm da la aproximación cercana $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; el cálculo anterior utiliza la predicción real del modelo para $k = 15$.

1.5

Para una caja cúbica, $L_x = L_y = L_z = L$, por lo que

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

Los números cuánticos son enteros positivos: el cero daría una función de onda idénticamente nula en lugar de un estado permitido. Las tres sumas de cuadrados distintas más pequeñas son

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned}
 E_{1,1,1} &= \frac{3h^2}{8mL^2}, \\
 E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} &= \frac{6h^2}{8mL^2}, \\
 E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} &= \frac{9h^2}{8mL^2}.
 \end{aligned}$$

1.6

Sea $A = h^2/(8mL^2)$. Restringir cada número cuántico a 1 o 2 da $2^3 = 8$ estados espaciales:

Energía	Ternas de números cuánticos (n_x, n_y, n_z)	Degeneración espacial
$12A$	(2, 2, 2)	1
$9A$	(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)	3
$6A$	(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)	3
$3A$	(1, 1, 1)	1

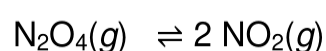
El esquema tiene un eje de energía ascendente y cuatro alturas equidistantes en $3A$, $6A$, $9A$ y $12A$. De abajo arriba, hay una, tres, tres y una líneas de nivel horizontales. Las líneas degeneradas se sitúan una al lado de otra a la misma altura, cada una etiquetada con su terna de números cuánticos de la tabla.

Estas degeneraciones cuentan estados espaciales; no se incluye el espín del electrón.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Ciclo de un gas que se disocia

El tetróxido de dinitrógeno forma una mezcla en equilibrio con el dióxido de nitrógeno:



Se introdujeron 1.00 mol de N_2O_4 en un recipiente vacío de volumen fijo de 24.44 dm^3 . Se determinó que la presión del gas en equilibrio a 298 K era de 1.190 bar. Al calentarlo hasta 348 K, la presión del gas aumentó hasta su valor de equilibrio de 1.886 bar.

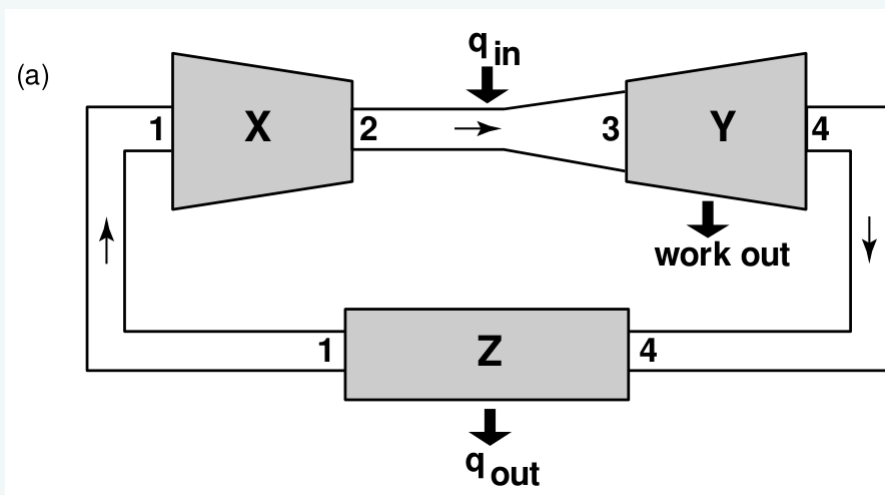
2.1 Calcule ΔG^0 de la reacción a 298K, suponiendo que los gases son ideales.

2.2 Calcule ΔH^0 y ΔS^0 de la reacción, suponiendo que no cambian significativamente con la temperatura.

Nota: Si no puede calcular ΔH^0 , utilice $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los cálculos posteriores.

La tendencia del N_2O_4 a disociarse reversiblemente en NO_2 permite su posible uso en sistemas avanzados de generación de energía. A continuación, en la Figura (a), se muestra un esquema simplificado de uno de estos sistemas. Inicialmente, el N_2O_4 «frío» se comprime ($1 \rightarrow 2$) en un compresor (X) y se calienta ($2 \rightarrow 3$). Parte del N_2O_4 se disocia en NO_2 . La mezcla caliente se expande ($3 \rightarrow 4$) a través de una turbina (Y), lo que provoca una disminución tanto de la temperatura como de la presión. A continuación, la mezcla se enfría aún más ($4 \rightarrow 1$) en un

sumidero de calor (Z), para favorecer la formación de nuevo de N_2O_4 . Esta recombinación reduce la presión y, por tanto, facilita la compresión del N_2O_4 para iniciar un nuevo ciclo. Se supone que todos estos procesos tienen lugar de forma reversible.



Para comprender las ventajas de utilizar gases que se disocian reversiblemente, como el N_2O_4 , nos centraremos en la etapa $3 \rightarrow 4$ y consideraremos una turbina de gas ideal que funciona con 1 mol de aire (que suponemos que es un gas inerte que no se disocia). Durante la expansión adiabática reversible en la turbina, no se intercambia calor.

2.3 Escriba la ecuación para calcular el trabajo realizado por el sistema $w(\text{air})$ durante la expansión adiabática reversible de 1 mol de aire en la etapa $3 \rightarrow 4$. Suponga que $C_{v,m}(\text{air})$ (la capacidad calorífica molar isocórica del aire) es constante y que la temperatura cambia de T_3 a T_4 .

2.4 Estime la relación $w_{\text{N}_2\text{O}_4}/w(\text{air})$, donde $w_{\text{N}_2\text{O}_4}$ es el trabajo realizado por el gas durante el proceso de expansión adiabática reversible $3 \rightarrow 4$ cuando el ciclo funciona con 1 mol de N_2O_4 , y T_3 y T_4 son las mismas que en la parte 2. Considere que las condiciones en la etapa 3 son $T_3 = 440 \text{ K}$ y $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ y suponga que:

- (i) el gas tiene su composición de equilibrio en la etapa 3;
- (ii) $C_{v,m}$ del gas es la misma que la del aire;
- (iii) la expansión adiabática en la turbina tiene lugar de modo que la composición de la mezcla gaseosa ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) permanece inalterada hasta que se completa la expansión.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** $\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- **2.3:** Según la interpretación como trabajo de expansión de un sistema cerrado,

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

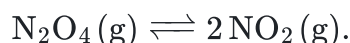
positivo para el trabajo realizado por el gas.

- 2.4: $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$.

Solución

2.1 — Energía de Gibbs estándar de disociación

La reacción ajustada es



Las especies son el tetróxido de dinitrógeno, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)[\text{N}^+](=\text{O})(\text{O}^-)$, y el dióxido de nitrógeno, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)$. El dióxido de nitrógeno es un radical con un número impar de electrones; su SMILES representa una estructura de Lewis y no muestra la deslocalización por resonancia.

Utilizamos

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Sea α la fracción de los $n_0 = 1.00 \text{ mol}$ iniciales de N_2O_4 que se disocia. En el equilibrio,

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

por lo que

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

Por tanto, la ecuación de los gases ideales da

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

A 298 K,

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

Las presiones parciales son

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}p = 0.352527 \text{ bar},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p = 0.837473 \text{ bar}.$$

La constante de equilibrio adimensional es

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\circ}.$$

Así,

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

En consecuencia,

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Entalpía y entropía estándar de disociación

A 348 K, el mismo cálculo da

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

y, por tanto,

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

Para una ΔH° independiente de la temperatura, la ecuación integrada de van 't Hoff es

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Por tanto,

$$\Delta H^\circ = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$

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

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$

La disociación es endotérmica y aumenta la entropía, en consonancia con la conversión de una molécula de gas en dos.

2.3 — Trabajo de expansión adiabática

Tomamos $w > 0$ para el trabajo realizado por el gas. Para un sistema cerrado, la primera ley es

$$\Delta U = q - w.$$

Como la expansión es adiabática, $q = 0$, por lo que $w = -\Delta U$. Para una cantidad fija de gas ideal con capacidad calorífica molar constante,

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

Para $n = 1.00 \text{ mol}$ de aire,

$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$

La temperatura disminuye durante la expansión, por lo que este trabajo es positivo.

2.4 — Relación de trabajos para el gas que se disocia

Primero calculamos la constante de equilibrio en la etapa 3:

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

Utilizando los resultados anteriores sin redondear,

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

Sea α_3 la fracción disociada a $p_3 = 12.156$ bar. A partir de la expresión de equilibrio deducida en 2.1,

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

Despejando,

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

Así, partiendo de 1.00 mol de N_2O_4 , la mezcla en la etapa 3 contiene

$$n(N_2O_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(NO_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

y

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

La composición permanece inalterada durante la expansión, por lo que no hay contribución de la reacción al cambio de energía interna durante $3 \rightarrow 4$. Con la misma capacidad calorífica molar y el mismo cambio de temperatura que para el aire,

$$w_{(N_2O_4)} = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

Por tanto,

$$\frac{w_{(N_2O_4)}}{w_{(\text{air})}} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\boxed{\frac{w_{(N_2O_4)}}{w_{(\text{air})}} = 1.916634 \approx 1.92}.$$

El aumento del trabajo se debe al mayor número de moléculas de gas producidas por la disociación.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Compuestos de plata en estados de oxidación elevados

La química de la plata está dominada por los compuestos de Ag(I) . Los compuestos de plata en estados de oxidación superiores (de +2 a +5) son poco abundantes debido a su inestabilidad frente a la reducción. Los compuestos de plata en estados de oxidación elevados son muy reactivos y pueden sintetizarse a partir de compuestos de Ag(I) mediante oxidaciones electroquímicas o mediante oxidaciones químicas con agentes oxidantes potentes.

En algunas oxidaciones con peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) catalizadas por Ag^+ , puede aislarse un sólido negro (**A**) de composición AgO .

3.1 Elija el comportamiento magnético apropiado de **A** si existe como $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal revelan que la red de **A** contiene dos posiciones no equivalentes de átomos de Ag (en proporciones iguales), una denominada Ag1 y la otra Ag2 . Ag1 presenta una coordinación lineal de átomos de O ($\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$) y Ag2 presenta una

coordinación cuadrada plana de átomos de O. Todos los átomos de O se encuentran en entornos equivalentes en la estructura. Por tanto, a **A** debe asignársele la fórmula $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ en lugar de $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

3.2. Asigne el número de oxidación de Ag1 y Ag2.

3.3 ¿Cuál es el número de coordinación de los átomos de O en la red de **A**?

3.4 ¿Cuántos Ag^{I} y Ag^{III} se enlazan a un átomo de O en la red de **A**?

3.5 Prediga el comportamiento magnético de **A**. Marque la casilla apropiada a continuación.

3.6 El compuesto **A** también puede formarse al calentar una disolución de Ag^+ con peroxodisulfato. Escriba la ecuación de formación de **A**.

Entre los óxidos de plata que se han caracterizado cristalográficamente, lo más sorprendente es probablemente que el compuesto **A** no sea $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Los ciclos termoquímicos son útiles para comprender este hecho. A continuación se indican algunas variaciones de entalpía estándar (a 298 K):

Átomo	Entalpía estándar de formación (kJ mol ⁻¹)	1. ^a ionización (kJ mol ⁻¹)	2. ^a ionización (kJ mol ⁻¹)	3. ^a ionización (kJ mol ⁻¹)	1. ^a afinidad electrónica (kJ mol ⁻¹)	2. ^a afinidad electrónica (kJ mol ⁻¹)
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

Compuestos	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (s)	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ (s)	-157.3

La relación entre la energía de disociación reticular (U_{lat}) y la entalpía de disociación reticular (ΔH_{lat}) para redes de iones monoatómicos es: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, donde n es el número de iones en la unidad fórmula.

3.7 Calcule U_{lat} a 298 K de $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ y $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$. Suponga que son compuestos iónicos.

Las energías de disociación reticular de diversos compuestos pueden estimarse mediante esta fórmula sencilla:

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

donde: V_m (nm³) es el volumen de la unidad fórmula y C (kJ nm mol⁻¹) es una constante empírica que tiene un valor particular para cada tipo de red con iones de cargas determinadas.

Los volúmenes de las unidades fórmula de algunos óxidos se calculan a partir de datos cristalográficos como el cociente entre el volumen de la celda unidad y el número de unidades fórmula en ella, y se indican a continuación:

Óxidos	V_m (nm ³)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030

Óxidos	V_m (nm ³)
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

3.8 Calcule U_{lat} para el compuesto hipotético $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Suponga que $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ y $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ tienen el mismo tipo de red, y que $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$.

3.9 Construyendo un ciclo termodinámico apropiado o por otro procedimiento, estime la variación de entalpía de la transformación en estado sólido de $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ en 1 mol de $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

Nota: Utilice $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ si no puede calcular $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ en la Parte 3.8).

3.10 Indique qué compuesto ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ o $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$) es termodinámicamente más estable.

(Marque la casilla correspondiente.)

3.11 Cuando $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ se disuelve en una disolución acuosa de HClO_4 , primero se forma un compuesto paramagnético (**B**) que después se descompone lentamente para formar un compuesto diamagnético (**C**). Dado que **B** y **C** son los únicos compuestos que contienen plata formados en estas reacciones, escriba las ecuaciones de formación de **B** y **C**.

La oxidación de Ag^+ con agentes oxidantes potentes en presencia de ligandos apropiados puede dar lugar a la formación de complejos de plata en estados de oxidación elevados. Se sintetiza y analiza un complejo **Z** mediante los siguientes procedimientos:

Se añade una disolución acuosa que contiene 0.500 g de AgNO_3 y 2 cm³ de piridina ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$) a una disolución acuosa de 5.000 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, enfriada con hielo y bajo agitación. La mezcla de reacción se vuelve amarilla y después se forma un sólido naranja (**Z**) cuya masa, una vez seco, es de 1.719 g.

El análisis elemental de **Z** muestra que los porcentajes en masa de los elementos C, H y N son 38.96 %, 3.28 % y 9.09 %, respectivamente.

Se añaden 0.6164 g de **Z** a una disolución acuosa de NH_3 . La suspensión se hierve hasta formar una disolución límpida; durante esta etapa el complejo se destruye por completo. La disolución se acidifica con un exceso de HCl acuoso y la suspensión resultante se filtra, se lava y se seca (en la oscuridad) para obtener 0.1433 g de un sólido blanco (**D**). Se recoge el filtrado y se trata con un exceso de disolución de BaCl_2 para obtener 0.4668 g (una vez seco) de un precipitado blanco (**E**).

3.12 Determine la fórmula empírica de **Z** y calcule el rendimiento porcentual de la preparación.

3.13 Los compuestos de Ag (IV) y Ag (V) son extremadamente inestables y solo se encuentran en unos pocos fluoruros. Por tanto, puede descartarse la formación de sus complejos con ligandos orgánicos en agua. Para confirmar el número de oxidación de la plata en **Z**, se determinó el momento magnético efectivo (μ_{eff}) de **Z**, que resultó ser 1.78 BM. Utilice la fórmula que considera únicamente el espín para determinar el número de electrones desapareados en **Z** y la fórmula molecular de **Z**. (**Z** contiene un complejo mononuclear con una sola especie de Ag y un solo tipo de ligando en la esfera de coordinación.)

3.14 Escriba todas las ecuaciones químicas de la preparación de **Z** y de su análisis.

Respuestas

Los nombres y las representaciones SMILES se proporcionan en la solución.

- **3.1: Paramagnético**, con un electrón desapareado por cada Ag^{II} , $4d^9$.
- **3.2:** Ag1: **+1**; Ag2: **+3**.
- **3.3:** Número de coordinación del oxígeno: **3**.
- **3.4:** Cada oxígeno está enlazado a **un** Ag^{I} y **dos** Ag^{III} .
- **3.5: Diamagnético**.
- **3.6:**



- **3.7:**

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.8:**

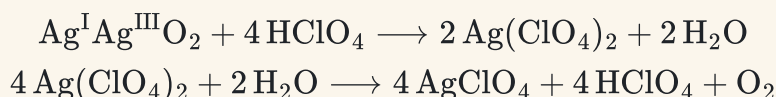
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.9:** Para $2 \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$,

$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

por mol de producto. Utilizando los valores alternativos permitidos se obtiene $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **3.10:** $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ es el sólido favorecido.
- **3.11:** **B** es perclorato de plata(II), $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; **C** es perclorato de plata(I), AgClO_4 :

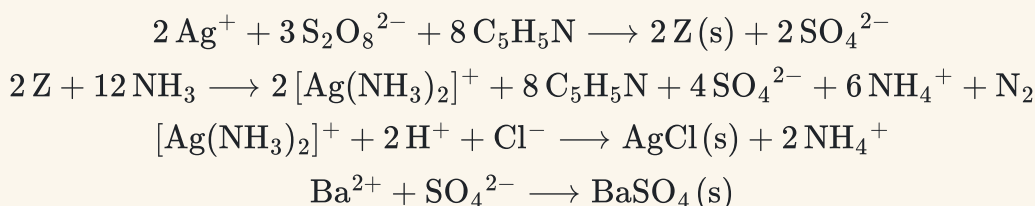


- **3.12:** Fórmula empírica: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$. Rendimiento porcentual: **94.7%**.
- **3.13: Un electrón desapareado**; la plata tiene número de oxidación **+2**:

$$\text{Z} = [\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{S}_2\text{O}_8$$

peroxodisulfato de tetrakis(piridina)plata(II).

- **3.14:** Las principales ecuaciones de preparación y análisis son:



El amoníaco en exceso y la piridina liberada también se protonan durante la acidificación.

Solución

3.1 — Óxido de plata(II) hipotético

La plata neutra tiene la configuración $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$. Por tanto, sus iones relevantes tienen las configuraciones

$$\text{Ag}^+ : 4d^{10}, \quad \text{Ag}^{2+} : 4d^9, \quad \text{Ag}^{3+} : 4d^8.$$

Un ion d^9 tiene necesariamente un electrón desapareado. Por tanto, el óxido de plata(II) hipotético es **paramagnético**. Seleccione la opción paramagnética en la hoja de respuestas.

El momento debido únicamente al espín para un centro d^9 aislado sería

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}.$$

3.2 — Estados de oxidación de las dos posiciones de plata

La posición lineal con número de coordinación dos es característica de la plata(I) d^{10} , mientras que la coordinación cuadrada plana estabiliza la plata(II) d^8 . Por tanto,

$$\boxed{\text{Ag1} = +1, \quad \text{Ag2} = +2.}$$

El balance de cargas confirma la asignación:

$$(+1) + (+2) + 2(-2) = 0.$$

3.3 — Número de coordinación del oxígeno

Una unidad fórmula de $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}_2$ contiene una plata(I) con número de coordinación dos y una plata(II) con número de coordinación cuatro. En consecuencia, contiene

$$2 + 4 = 6$$

contactos plata–oxígeno distribuidos entre dos átomos de oxígeno equivalentes. Por consiguiente,

$$\boxed{\text{CN}(\text{O}) = \frac{6}{2} = 3.}$$

3.4 — Tipos de vecinos de plata alrededor del oxígeno

Los dos contactos plata(I)–oxígeno por unidad fórmula dan

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

vecino de plata(I) por oxígeno. Los cuatro contactos plata(II)–oxígeno dan

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

vecinos de plata(II) por oxígeno.

Así, cada oxígeno está unido a **un centro de plata(I) y dos centros de plata(II)**. La información proporcionada fija estos números de vecinos, pero no especifica los ángulos de enlace centrados en el oxígeno.

3.5 — Magnetismo del óxido real

La plata(I) es $4d^{10}$, con todos los electrones apareados. La plata(II) cuadrada plana es $4d^8$: sus cuatro orbitales d de menor energía están doblemente ocupados y el orbital $d_{x^2-y^2}$, de mayor energía, está vacío.

Por tanto, ambas posiciones son diamagnéticas, de modo que **A es diamagnético**. Seleccione la casilla diamagnética.

Su descripción estructural es una red extendida con unidades lineales $\text{O}-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}$ y unidades de coordinación cuadradas planas $\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_4$, unidas a través de los átomos de oxígeno.

3.6 — Formación de A con peroxodisulfato

La formación de una unidad fórmula oxida uno de los dos iones plata(I) a plata(III), liberando dos electrones:



El peroxodisulfato acepta estos electrones:



Al sumar las semirreacciones se obtiene

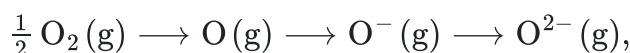


3.7 — Energías de disociación reticular

Utilice un ciclo de Born–Haber:

$$\Delta H_f^\circ(\text{sólido}) = \Delta H^\circ(\text{elementos} \rightarrow \text{iones gaseosos}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

La energía necesaria para formar un ion óxido gaseoso a partir del oxígeno en su estado estándar es



con una entalpía total de

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Utilizando $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{a } 298 \text{ K}.$$

Para $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, los iones gaseosos son Ag^+ , Ag^{3+} y dos O^{2-} . Su formación requiere

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ions}}^\circ &= 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ &= 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Hay cuatro iones por unidad fórmula, de modo que

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, la formación de Cu^{2+} y O^{2-} gaseosos requiere

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Así,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Hay dos iones por unidad fórmula:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Estas son energías de disociación positivas; la formación de la red tiene el signo opuesto.

3.8 — Energía reticular estimada del óxido de plata(II) hipotético

La diferencia de volúmenes indicada da

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

Como se supone que los dos óxidos $2+/2-$ tienen el mismo tipo de red, comparten la constante C . Por tanto,

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

Al sustituir se obtiene

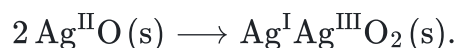
$$\begin{aligned} U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) &= 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ &= \boxed{3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

La constante empírica correspondiente es aproximadamente

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

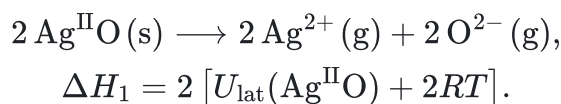
3.9 — Entalpía de desproporción en estado sólido

La transformación ajustada que produce un mol de A es



Construya el siguiente ciclo.

Primero, disocie las dos unidades fórmula del óxido hipotético:



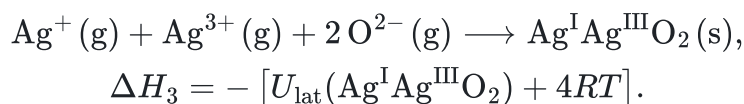
A continuación, haga que los iones plata(II) gaseosos experimenten una desproporción:



Un ion gana un electrón, invirtiendo la segunda ionización; el otro pierde un electrón en la tercera ionización. Por consiguiente,

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Finalmente, forme la red de valencia mixta:



Los términos RT se cancelan:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) \\ &= 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ &= \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Así, la estabilización adicional de la red de valencia mixta supera el coste energético de la desproporción de los iones gaseosos.

Si se utilizan en su lugar los valores alternativos permitidos,

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

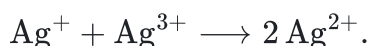
3.10 — Estabilidad relativa

Seleccione $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

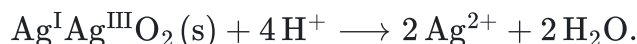
Su formación a partir de dos unidades fórmula de $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ hipotético es fuertemente exotérmica. Esta es la conclusión sobre la estabilidad que se pretende obtener mediante la comparación termoquímica. En rigor, una comparación completa de la energía de Gibbs también requeriría la variación de entropía; la conclusión supone que los efectos entrópicos en estado sólido no invierten esta gran ventaja entálpica.

3.11 — Compuestos de plata formados en ácido perclórico

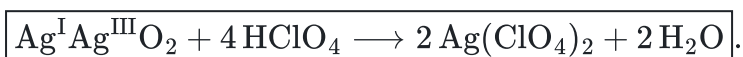
La disolución permite que la plata(I) y la plata(III) experimenten una comproporción para dar plata(II):



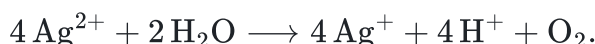
Simultáneamente, los iones óxido se protonan para formar agua. La ecuación iónica global es



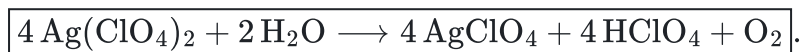
Así, **B es perclorato de plata(II)**, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$, que contiene plata $4d^9$ paramagnética:



Posteriormente, la plata(II) oxida el agua y se reduce a plata(I) $4d^{10}$ diamagnética:



Por tanto, **C es perclorato de plata(I)**, AgClO_4 :



Estas fórmulas describen las sales acuosas sin asignar un número de hidratación particular a los iones plata.

3.12 — Fórmula empírica y rendimiento porcentual

El precipitado blanco de cloruro **D** es cloruro de plata(I), AgCl . Por tanto,

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

El precipitado blanco de bario **E** es sulfato de bario, BaSO_4 . La digestión completa convierte el azufre en sulfato, de modo que

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Para la muestra de 0.6164 g, el análisis elemental da

$$n(\text{C}) = \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{N}) = \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Las masas de plata y azufre son

$$m(\text{Ag}) = (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g},$$

$$m(\text{S}) = (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g}.$$

Asignando la masa restante al oxígeno,

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= 0.6164 - 0.107855 - 0.064140 \\ &= 0.444405 \text{ g}, \end{aligned}$$

de modo que

$$n(\text{O}) = \frac{0.444405}{16.00} = 2.7775 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Las proporciones son, en consecuencia:

Elemento	Cantidad en la muestra (mmol)	Proporción respecto a la plata	Entero asignado
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8
S	2.0000	2.0003	2

Así,

$$\text{Fórmula empírica de Z: } \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2.$$

Su masa molar de fórmula es aproximadamente 616.4 g mol^{-1} .

La cantidad inicial de plata es

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Como se establece en las partes 3.13–3.14, cada unidad fórmula requiere cuatro piridinas y, en total, $3/2$ peroxodisulfatos. Las cantidades disponibles son

$$n_0(\text{piridina}) = \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol}.$$

Estas superan las cantidades necesarias respectivas de 0.01177 y 0.004415 mol. Por tanto, el nitrato de plata es el reactivo limitante.

La masa teórica de producto es

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g}.$$

Por consiguiente,

$$\text{Rendimiento} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — Momento magnético y fórmula de coordinación

La fórmula que considera únicamente el espín para n electrones desapareados es

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM.}$$

El momento medido da

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

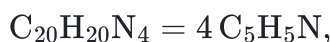
El entero físicamente apropiado es

$$\boxed{n = 1},$$

para el cual la predicción debida únicamente al espín es 1.73 BM, cercana al valor observado de 1.78 BM.

Entre los estados de oxidación relevantes de la plata, la plata(I) es d^{10} , la plata(II) es d^9 y la plata(III) es d^8 . Un electrón desapareado identifica a la **plata(II)**.

La parte orgánica de la fórmula empírica es



que corresponde a cuatro ligandos neutros de piridina. Por tanto, el catión complejo es



La composición restante es S_2O_8 . Dos iones sulfato requerirían un catión 4+; un ion peroxodisulfato tiene la carga 2− necesaria. Así,



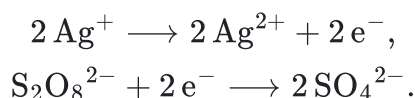
El nombre es **peroxodisulfato de tetrakis(piridina)plata(II)**. Una representación SMILES de la coordinación es:

[Ag+2](<-n1ccccc1)(<-n2ccccc2)(<-n3ccccc3)<-n4ccccc4.[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]

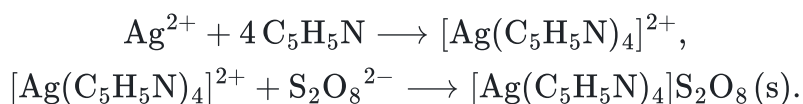
Las cuatro piridinas se enlazan a través de sus átomos de nitrógeno. El contraión peroxodisulfato contiene una conexión S—O—O—S. Este SMILES registra las conexiones de coordinación y las cargas formales; no establece la geometría alrededor del metal. Los datos proporcionados no determinan de manera independiente los ángulos de enlace exactos.

3.14 — Ecuaciones de preparación y análisis

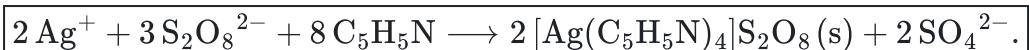
En la preparación, la oxidación de dos iones plata(I) aporta los dos electrones consumidos por un peroxodisulfato:



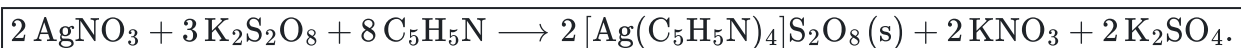
La coordinación y la formación de la sal se representan mediante



Por tanto, la ecuación global de preparación es

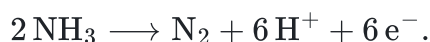


Al incluir los contraiones de los reactivos se obtiene



Durante la digestión amoniacal en caliente, la plata(II) se reduce a plata(I), el peroxodisulfato se reduce a sulfato y la piridina se desplaza. Tomando la oxidación del amoníaco a nitrógeno como vía de digestión, cada unidad fórmula acepta tres electrones: uno en la plata y dos en el peroxodisulfato.

La semirreacción de oxidación del amoníaco es



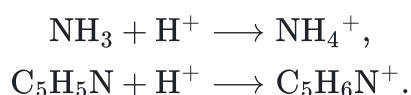
Para dos unidades fórmula, esta aporta exactamente los seis electrones necesarios. El amoníaco adicional se coordina a la plata(I) y acepta los protones liberados. La ecuación combinada es



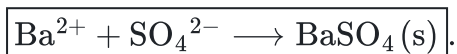
Al acidificar, la protonación elimina el amoníaco del complejo de plata y el cloruro precipita la plata(I):



Las reacciones ácido-base adicionales son



Finalmente, la adición de cloruro de bario precipita el sulfato:



Estas ecuaciones explican por qué los precipitados analíticos permiten cuantificar un átomo de plata y dos átomos de azufre por unidad fórmula de Z.

Nombres y SMILES de las especies utilizadas

Para los sólidos iónicos, los SMILES separados por puntos que se muestran a continuación especifican unidades fórmula iónicas, no estructuras cristalinas extendidas. Los SMILES no codifican los estados de espín magnético. Las flechas dativas indican la coordinación del donante al metal.

Especie o nombre	SMILES
iones plata(I), plata(II) y plata(III)	[Ag+], [Ag+2], [Ag+3]
ion cobre(II)	[Cu+2]
ion óxido	[O-2]
Anión de oxígeno atómico con una carga negativa, O ⁻	[O-]
Protón, ion cloruro	[H+], [Cl-]
ion potasio, ion bario	[K+], [Ba+2]
A, óxido de plata(I,III)	[Ag+] . [Ag+3] . [O-2] . [O-2]
Óxido de plata(II) hipotético	[Ag+2] . [O-2]
Óxido de cobre(II)	[Cu+2] . [O-2]
ion sulfato	[O-] S (=O) (=O) [O-]

Especie o nombre	SMILES
Ion peroxodisulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
Ion perclorato	<chem>[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
Ion nitrato	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
B, perclorato de plata(II)	<chem>[Ag+2].[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
C, perclorato de plata(I)	<chem>[Ag+].[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
D, cloruro de plata(I)	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
E, sulfato de bario	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Nitrato de plata	<chem>[Ag+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Peroxodisulfato de potasio	<chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
Nitrato de potasio	<chem>[K+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Sulfato de potasio	<chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Cloruro de bario	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
Piridina	<chem>n1cccc1</chem>
Ion piridinio	<chem>[nH+]1cccc1</chem>
Amoníaco, ion amonio	<chem>N, [NH4+]</chem>
Ion diamminplata(I)	<chem>N->[Ag+]<-N</chem>
Agua	<chem>O</chem>
Dioxígeno	<chem>O=O</chem>
Dinitrógeno	<chem>N#N</chem>
Ácido perclórico	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
Cloruro de hidrógeno	<chem>Cl</chem>

El ion diamminplata(I) tiene una coordinación lineal $N-Ag-N$. Las geometrías lineal y cuadrada plana especificadas en A también deben indicarse con palabras junto a su SMILES iónico.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: La sal de Zeise

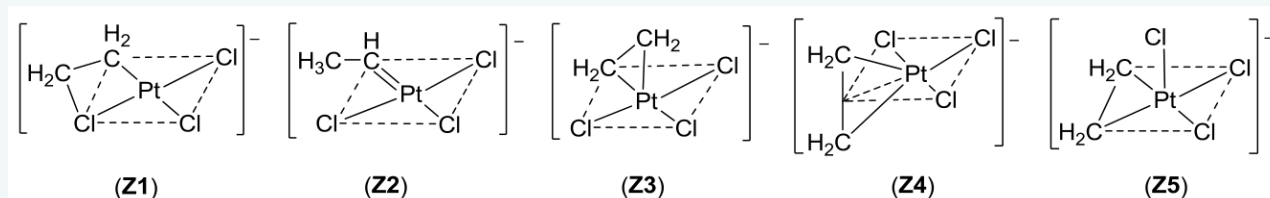
La sal de Zeise, $K[PtCl_3C_2H_4]$, fue uno de los primeros compuestos organometálicos descritos. W. C. Zeise, profesor de la Universidad de Copenhague, preparó este compuesto en 1827 haciendo reaccionar $PtCl_4$ con etanol en ebullición y añadiendo después cloruro de potasio (Método 1). Este compuesto también puede prepararse calentando a reflujo una mezcla de $K_2[PtCl_6]$ y etanol (Método 2). La sal de Zeise comercial se prepara habitualmente a partir de $K_2[PtCl_4]$ y etileno (Método 3).

4.1 Escriba ecuaciones ajustadas para cada una de las preparaciones de la sal de Zeise mencionadas anteriormente, sabiendo que en los métodos 1 y 2 la formación de 1 mol de sal de Zeise consume 2 moles de etanol.

4.2 La espectrometría de masas del anión $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ muestra un conjunto de picos con números másicos de 325-337 *au* y diversas intensidades. Calcule el número másico del anión constituido por los isótopos de mayor abundancia natural (utilizando los datos que se dan a continuación).

Isótopo	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
Abundancia natural, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

Algunas de las primeras estructuras propuestas para el anión de la sal de Zeise fueron:



En las estructuras **Z1**, **Z2** y **Z5**, ambos carbonos se encuentran en el mismo plano que el cuadrado de líneas discontinuas.

[Debe suponer que estas estructuras no experimentan ningún proceso fluxional que intercambie dos o más posiciones.]

La espectroscopia de RMN permitió determinar que la estructura de la sal de Zeise es la estructura **Z4**.

4.3 Para cada estructura **Z1 – Z5**, indique en la tabla siguiente cuántos átomos de hidrógeno se encuentran en los distintos entornos, cuántos entornos diferentes de átomos de hidrógeno hay y cuántos entornos diferentes de átomos de carbono hay.

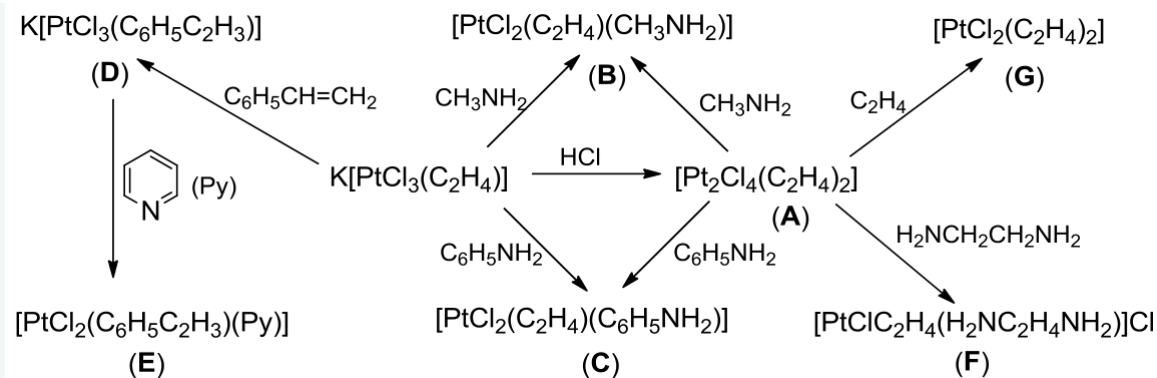
Estructura	Número de entornos diferentes de hidrógeno	Número de entornos diferentes de carbono
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

En las reacciones de sustitución de los complejos planocuadrados de platino(II), los ligandos pueden ordenarse según su tendencia a facilitar la sustitución en la posición *trans* respecto a ellos mismos (el *efecto trans*). El orden de los ligandos es:

$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{I}^-, \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} > \text{NH}_3 > \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

En la serie anterior, un ligando situado a la izquierda tiene un *efecto trans* más fuerte que uno situado a la derecha.

A continuación se muestran algunas reacciones de la sal de Zeise y del complejo $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.



4.4 Dibuje la estructura de **A**, sabiendo que la molécula de este complejo tiene un centro de simetría, no tiene enlace Pt-Pt ni alqueno puente.

4.5 Dibuje las estructuras de **B**, **C**, **D**, **E**, **F** y **G**.

4.6 Proponga la fuerza o las fuerzas impulsoras de la formación de **D** y **F** eligiendo una o varias de las siguientes afirmaciones (por ejemplo, i y ii):

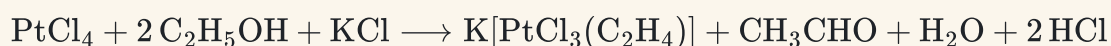
- i) formación de un gas,
- ii) formación de un líquido,
- iii) efecto *trans*,
- iv) efecto quelato.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

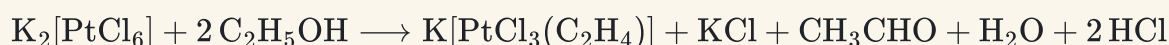
Respuestas

• 4.1

Método 1:



Método 2:



Método 3:



- **4.2** Los isótopos son ^{195}Pt , ^{35}Cl , ^{12}C y ^1H . El **número másico es 328**, que corresponde a una masa nominal de 328 u.

• 4.3

Estructura	Número de entornos de H	Átomos de H en cada entorno	Número de entornos de C
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1

Estructura	Número de entornos de H	Átomos de H en cada entorno	Número de entornos de C
Z5	2	2 + 2	1

- **4.4 A es el dímero de Zeise**, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: dos puentes de cloruro unen los átomos de Pt. Cada Pt lleva además un cloruro terminal y un η^2 -eteno terminal. Las dos mitades están relacionadas por inversión; no hay enlace Pt–Pt.
- **4.5** Todos los centros de Pt presentan una disposición planocuadrada de cuatro posiciones de ligando. Todos los alquenos se coordinan a través de su doble enlace, η^2 .

Producto	Fórmula	Disposición requerida
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	Metilamina en trans respecto al eteno; cloruros en trans entre sí
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	Anilina en trans respecto al eteno; cloruros en trans entre sí
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	El estireno ocupa la posición del alqueno de la sal de Zeise
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	Piridina en trans respecto al estireno; cloruros en trans entre sí
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	Los dos átomos donadores de N están en cis; el eteno y el cloruro coordinado están en cis
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	Etenos en trans entre sí; cloruros en trans entre sí

Los nombres y los SMILES se incluyen junto con las explicaciones estructurales que figuran a continuación.

- **4.6 D: solo i. F: iii y iv.**

Solución

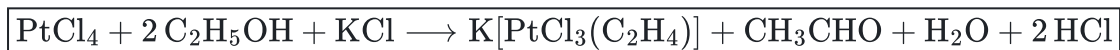
Los SMILES de coordinación que aparecen a continuación utilizan la extensión de enlace dativo $\rightarrow$ o $\leftarrow$. Dos enlaces dativos carbono–Pt representan un alqueno η^2 , que ocupa **una posición de ligando**. La geometría de coordinación requerida se especifica con palabras porque estas cadenas no la codifican. Los SMILES de las unidades fórmula de los compuestos inorgánicos no especifican sus estructuras cristalinas.

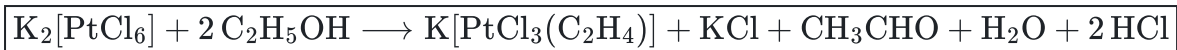
4.1 — Preparación de la sal de Zeise

En los métodos 1 y 2, el platino se reduce del estado de oxidación +4 al +2. De las dos moléculas de etanol consumidas:

- Una se oxida a etanal, aportando los dos electrones necesarios para esta reducción.
- Una proporciona eteno por pérdida de agua.

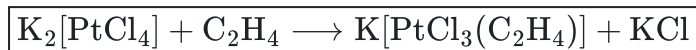
Por tanto, las ecuaciones globales ajustadas son:





Cada ecuación consume exactamente dos moléculas de etanol por unidad fórmula de sal de Zeise. Por ejemplo, los doce átomos de hidrógeno del etanol aparecen como cuatro en el eteno coordinado, cuatro en el etanal, dos en el agua y dos en el cloruro de hidrógeno.

El método 3 es una sustitución de ligando sin cambio en el estado de oxidación del platino: el eteno sustituye a un cloruro coordinado.



Las especies utilizadas en estas ecuaciones son:

Especie	Nombre	SMILES
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol	CCO
C_2H_4	Eteno, o etileno	C=C
CH_3CHO	Etanal, o acetaldehído	CC=O
H_2O	Agua	O
HCl	Cloruro de hidrógeno	Cl
KCl	Cloruro de potasio	[K+] . [Cl-]
PtCl_4	Cloruro de platino(IV)	[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	Hexacloridoplatinato(IV) de potasio	[K+] . [K+] . [Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	Tetracloridoplatinato(II) de potasio	[K+] . [K+] . [Cl-]->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	Triclorido(η^2 -eteno)platino(II) de potasio, sal de Zeise	[K+] . Cl=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1

4.2 — Número másico isotópico

Se selecciona el isótopo más abundante **de cada elemento**, en lugar de utilizar las masas atómicas ponderadas por la abundancia:

Elemento	Isótopo seleccionado	Abundancia dada
Pt	^{195}Pt	33.8%
Cl	^{35}Cl	75.8%
C	^{12}C	98.9%
H	^1H	99.99%

La suma de los números másicos es

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

El número másico es adimensional; la masa iónica nominal correspondiente es 328 u. No puede calcularse una masa isotópica exacta únicamente a partir de los números másicos.

El **anión isotopólogo de triclorido(η^2 -eteno)platino(II)** seleccionado tiene el siguiente SMILES con los isótopos indicados explícitamente:

$[1H][12C]1([1H])=[12C]([1H])([1H])\rightarrow[195Pt+2](<-[35Cl-])(<-[35Cl-])(<-[35Cl-])<-1$

4.3 — Entornos de RMN

Se cuentan los entornos químicamente distintos, no las líneas individuales debidas al acoplamiento espín-espín. Los núcleos relacionados por simetría tienen el mismo desplazamiento químico en el entorno aquiral habitual de la RMN.

Como referencia, las estructuras propuestas tienen las siguientes descripciones de conectividad. En los SMILES covalentes de Z1–Z3 y Z5, la carga formal del Pt es una convención de representación de SMILES, no una indicación de su estado de oxidación.

Estructura	Nombre o descripción estructural	SMILES
Z1	Anión diclorido(2-cloroetil)platino propuesto, quelado a través del carbono y del cloro	<chem>C1CC1->[Pt-]1(Cl)Cl</chem>
Z2	Anión triclorido(etilideno)platino propuesto, con un grupo $Pt=CHCH_3$	<chem>CC=[Pt-](Cl)(Cl)Cl</chem>
Z3	Anión triclorido(etano-1,2-diil)platino propuesto; un platinaciclopropano con un carbono basal y otro apical	<chem>C1C[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>
Z4	Triclorido(η^2 -eteno)platino(II), el anión de Zeise	<chem>C1=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1</chem>
Z5	Anión triclorido(etano-1,2-diil)platino propuesto; ambos carbonos basales y un cloruro apical	<chem>C1C[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>

La diferencia entre Z3 y Z5 es geométrica y, por tanto, no queda reflejada en sus SMILES de conectividad idénticos.

- **Z1:** Los dos carbonos tienen conectividades diferentes: uno está enlazado directamente al Pt, mientras que el otro está enlazado al cloro coordinante. Por tanto, dan lugar a **dos entornos de carbono**. La reflexión en el plano del esqueleto de átomos pesados intercambia los dos hidrógenos de cada metileno, dando lugar a **dos entornos de hidrógeno, 2 + 2**.
- **Z2:** El carbono del metilo y el carbono del metino enlazado al Pt son diferentes. Los hidrógenos del metilo forman el conjunto habitual de tres protones equivalentes, mientras que el hidrógeno del metino es distinto. Por tanto, hay **dos entornos de hidrógeno, 3 + 1**, y **dos entornos de carbono**. Aquí se utiliza el promediado habitual del grupo metilo; no se intercambian posiciones de coordinación distintas.
- **Z3:** Un carbono ocupa una posición basal y el otro una posición apical, de modo que los carbonos no son equivalentes. Un plano de simetría que pasa por el Pt y los dos carbonos intercambia los dos hidrógenos de cada carbono. Por tanto, hay **dos entornos de hidrógeno, 2 + 2**, y **dos entornos de carbono**.
- **Z4:** El eje C–C del eteno es perpendicular al plano cuadrado de coordinación. Las operaciones de simetría intercambian los dos carbonos y también los dos hidrógenos de cada carbono. En consecuencia, **los cuatro hidrógenos son equivalentes y ambos carbonos son equivalentes**.

- **Z5:** Un plano de simetría intercambia las dos posiciones de carbono, por lo que hay **un entorno de carbono**. Sin embargo, el cloruro apical distingue los dos lados del plano basal. Los hidrógenos situados en lados opuestos no son equivalentes, lo que da lugar a **dos entornos de hidrógeno**, 2 + 2.

Por tanto:

Estructura	Entornos de H	Átomos de H por entorno	Entornos de C
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 — Estructura de A

Cada centro planocadrado de Pt tiene un ligando eteno y, por tanto, requiere tres contactos con cloruros. Los dos centros de Pt requieren seis contactos Pt–Cl en total, pero A contiene solo cuatro átomos de cloro.

Sean b el número de cloruros puente y t el número de cloruros terminales. Entonces

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

por lo que

$$b = 2, \quad t = 2.$$

Por tanto, **A es di- μ -clorido-bis[clorido(η^2 -eteno)platino(II)]**, denominado habitualmente **dímero de Zeise**.

SMILES:

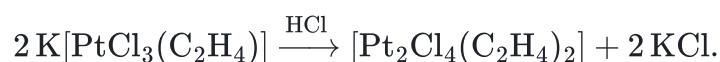
C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-[Cl-]->[Pt+2]3(<-[Cl-])(<-C=C->3)<-[Cl-]->2

Para dibujarlo con precisión:

1. Dibuje un anillo de cuatro miembros cuyos vértices sucesivos sean Pt_1 , el Cl_a puente, Pt_2 y el Cl_b puente.
2. Una un cloruro terminal y un η^2 -eteno terminal a cada Pt.
3. En Pt_1 , coloque el eteno en trans respecto a Cl_a y el cloruro terminal en trans respecto a Cl_b .
4. En Pt_2 , coloque el eteno en trans respecto a Cl_b y el cloruro terminal en trans respecto a Cl_a .

El centro del anillo es entonces un centro de inversión. Los dos etenos son terminales y están relacionados por inversión, al igual que los dos cloruros terminales. **No dibuje un enlace Pt–Pt.**

La reacción neta de formación ajustada es



Aquí, HCl es la condición de reacción indicada y no se consume en la ecuación neta.

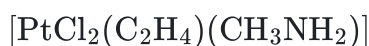
4.5 — Estructuras de B–G

El eteno tiene un efecto trans más fuerte que el cloruro. En consecuencia, la sustitución ocurre preferentemente en la posición del cloruro **trans respecto al eteno**. En A, esta corresponde a un enlace Pt–Cl puente; su ruptura permite que el ligando entrante ocupe esa posición.

Los ligandos moleculares entrantes son:

Ligando	Nombre	SMILES
CH ₃ NH ₂	Metilamina	CN
C ₆ H ₅ NH ₂	Anilina	Nc1ccccc1
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	Estireno, o etenilbenceno	C=Cc1ccccc1
Py, C ₅ H ₅ N	Piridina	n1ccccc1
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Etano-1,2-diamina, o etilendiamina	NCCN

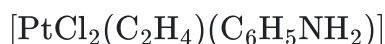
B — trans-Diclorido(η^2 -eteno)(metilamina)platino(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->1

Dibuje la metilamina coordinada a través del N **en trans respecto al eteno**. Los dos cloruros ocupan las posiciones restantes, en trans entre sí.

C — trans-Diclorido(η^2 -eteno)(anilina)platino(II)



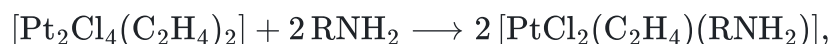
SMILES: c1ccccc1N->[Pt+2]2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Dibuje la anilina coordinada a través del N de su grupo amino **en trans respecto al eteno**, con los dos cloruros en trans entre sí.

Las dos preparaciones de B y C se representan mediante las ecuaciones ajustadas

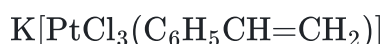


y



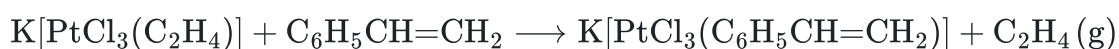
donde $R = \text{CH}_3$ da B y $R = \text{C}_6\text{H}_5$ da C.

D — Triclorido(η^2 -estireno)platino(II) de potasio

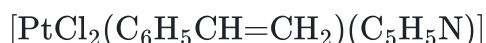


SMILES: [K+] .c1ccccc1C2=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-2

Sustituya el eteno de la sal de Zeise por estireno, coordinado a través de los dos carbonos de su **doble enlace vinílico**. El anillo de fenilo no es el grupo coordinante. Las otras tres posiciones de ligando permanecen ocupadas por cloruros.

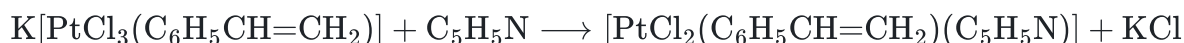


E — trans-Diclorido(piridina)(η^2 -estireno)platino(II)



SMILES: c1ccccc1C2=C->[Pt+2]<-2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3ccccc3

La piridina se coordina a través del N en la posición del cloruro **trans respecto al estireno**. Los cloruros restantes están en trans entre sí.



F — Cloruro de clorido(η^2 -eteno)(etano-1,2-diamina- $\kappa^2 N, N'$)platino(II)



SMILES: [Cl-].[C1=C-]>[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-NCCN->2

Dibuje los dos átomos de nitrógeno de una etilendiamina coordinados a **posiciones adyacentes del Pt**, formando un anillo quelato de cinco miembros Pt–N–C–C–N. El eteno y el cloruro coordinado ocupan las otras dos posiciones adyacentes.

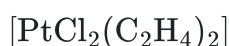
Así:

- Un átomo donador de N está en trans respecto al eteno.
- El otro átomo donador de N está en trans respecto al cloruro coordinado.
- El ion complejo tiene carga +1, con un contraión cloruro externo.

La reacción ajustada es



G — trans-Dicloridobis(η^2 -eteno)platino(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

El eteno entrante sustituye el contacto con el cloruro puente en trans respecto al eteno original. Por tanto, los **dos ligandos eteno están en trans entre sí**, y los dos cloruros están en trans entre sí.



4.6 — Fuerzas impulsoras

Formación de D: solo i — formación de un gas.

El estireno sustituye al eteno coordinado, liberando C_2H_4 (g). El escape de eteno de la mezcla de reacción favorece la formación de D. Por tanto, solo i se aplica a esta reacción de intercambio de alquenos.

Formación de F: iii y iv — efecto trans y efecto quelato.

El fuerte efecto trans del eteno coordinado facilita la ruptura del puente Pt–Cl situado en trans respecto a él. Un nitrógeno de la etilendiamina se enlaza en esa posición. A continuación, el segundo nitrógeno se enlaza en una posición adyacente, sustituyendo otro contacto con un cloruro y cerrando el anillo quelato de cinco miembros.

Por tanto, el **efecto trans dirige la sustitución**, y el **efecto quelato favorece la unión de ambos átomos donadores de N del mismo ligando**. En el sentido utilizado en la pregunta, se aplican tanto **iii como iv**.

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

Problema 5: Equilibrios ácido-base en agua

Una disolución (**X**) contiene dos ácidos débiles monopróticos (aquellos que tienen *un* protón ácido); HA , con una constante de disociación ácida de $K_{\text{HA}} = 1.74 \times 10^{-7}$, y HB , con una constante de disociación ácida de $K_{\text{HB}} = 1.34 \times 10^{-7}$. La disolución **X** tiene un pH de 3.75.

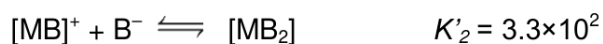
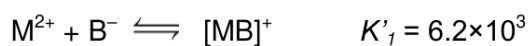
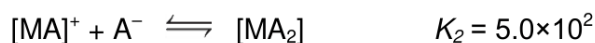
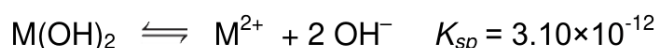
5.1 La valoración de 100 cm^3 de la disolución **X** requiere 100 cm^3 de una disolución de NaOH ($c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) para completarse. Calcule la concentración inicial (total) ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) de cada ácido en la disolución **X**.

Utilice aproximaciones razonables cuando proceda. [$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ a 298 K]

5.2 Calcule el pH de la disolución **Y**, en la que la concentración inicial de NaA era $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y la de NaB , $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5.3 Al añadir grandes cantidades de agua destilada a la disolución **X**, se obtiene una disolución muy (infinitamente) diluida en la que las concentraciones totales de los ácidos son próximas a cero. Calcule el porcentaje de disociación de cada ácido en esta disolución diluida.

5.4. Se añade una disolución tampón a la disolución **Y** para mantener un pH de 10.0. Suponga que no cambia el volumen de la disolución resultante **Z**. Calcule la solubilidad (en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) de la sustancia $\text{M}(\text{OH})_2$ en **Z**, teniendo en cuenta que los aniones A^- y B^- pueden formar complejos con M^{2+} :



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1:** Utilizando los balances completos de equilibrio,

$$C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{HB}} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La aproximación permitida de disociación débil da 5.36×10^{-2} y $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente.

- 5.2:** $\text{pH} = 9.90$.
- 5.3:** $\text{HA} : 63.5\%, \quad \text{HB} : 57.3\%$.
- 5.4:** $s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Solución

Los ácidos, las bases conjugadas, las sales y los complejos metálicos se especifican únicamente mediante símbolos genéricos. No se pueden deducir sus identidades químicas, sus SMILES únicos ni sus geometrías de coordinación. Las especies identificadas explícitamente que se utilizan a continuación son el agua O , el ion hidronio $[\text{OH}_3^+]$, el ion hidróxido $[\text{OH}^-]$, el ion sodio $[\text{Na}^+]$ y el hidróxido de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Escribamos $K_A = K_{\text{HA}}$, $K_B = K_{\text{HB}}$ y $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

5.1 — Concentraciones totales iniciales

Ambos ácidos son monopróticos, por lo que sus reacciones de neutralización son



Por tanto, la cantidad de hidróxido necesaria es igual a la cantidad conjunta de los dos ácidos:

$$n_{\text{ácidos}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

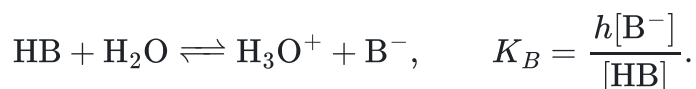
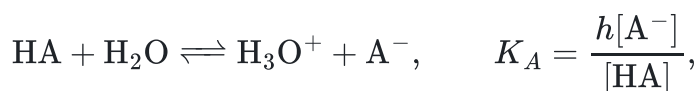
Definimos las concentraciones analíticas

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-].$$

Como el volumen de la muestra original es 0.100 dm^3 ,

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

Los equilibrios ácidos son



El pH indicado da

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Al combinar cada equilibrio de disociación con su balance de materia, se obtiene

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

La electroneutralidad exige

$$h = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-],$$

de donde

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

Al resolver (1) y (2), se obtiene

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}},$$

$$C_{HB} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para la aproximación permitida, $h \gg K_A, K_B$, por lo que cada ácido está solo ligeramente disociado y el hidróxido es despreciable. La ecuación (2) se convierte entonces en

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

Utilizando $C_B = 0.220 - C_A$,

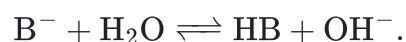
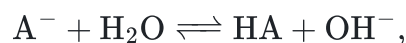
$$C_A \approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_B \approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}.$$

La pequeña diferencia respecto al cálculo completo se amplifica porque las dos constantes de disociación ácida tienen valores próximos.

5.2 — pH de la disolución Y

Los aniones experimentan hidrólisis básica:



Sus constantes de disociación básica son

$$K_{b,A} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8},$$

$$K_{b,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.$$

Sea $x = [OH^-]$. Como la hidrólisis es escasa,

$$[A^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [B^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Ambas reacciones de hidrólisis comparten la misma concentración de hidróxido:

$$[HA] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [HB] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

Los balances de materia y de carga dan

$$x = [HA] + [HB] + h \approx [HA] + [HB],$$

por lo que

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

En consecuencia,

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así,

$$\text{pOH} = 4.0958, \quad \text{pH} = 14.0000 - 4.0958 = 9.9042,$$

$$\boxed{\text{pH} = 9.90}.$$

Menos del 0.1% de cada anión está protonado, lo que valida la aproximación.

5.3 — Disociación a dilución infinita

El agua experimenta autoionización:



A medida que las concentraciones de ambos ácidos tienden a cero, sus contribuciones al balance de carga desaparecen. Por tanto,

$$h \rightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para cualquiera de los dos ácidos, la fracción disociada es

$$\alpha = \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}] + [\text{base conjugada}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

Por consiguiente,

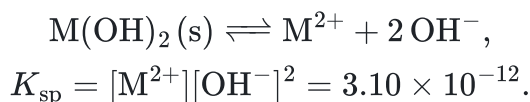
$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$

$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

Ninguno de los porcentajes límite es del 100%, porque el agua mantiene una concentración de hidronio distinta de cero y comparable a las constantes de disociación ácida dadas.

5.4 — Solubilidad en la disolución tamponada Z

El equilibrio de disolución es



Al mantener el pH en 10.0,

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto, la concentración del ion metálico libre queda fijada:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

Los equilibrios de formación de complejos son

Reacción	Constante de formación sucesiva
$\text{M}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$
$[\text{MA}]^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$\text{M}^{2+} + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[\text{MB}]^+ + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

Sean $a = [\text{A}^-]$ y $b = [\text{B}^-]$. Entonces

$$[\text{MA}]^+ = K_1 m a, \quad [[\text{MA}_2]] = K_1 K_2 m a^2,$$

$$[[\text{MB}]^+] = K'_1 m b, \quad [[\text{MB}_2]] = K'_1 K'_2 m b^2.$$

La formación de complejos consume cantidades considerables de ambos ligandos, por lo que sus concentraciones libres deben obtenerse a partir de sus balances de materia. Sin cambio de volumen,

$$0.0600 = a + [\text{HA}] + [[\text{MA}]^+] + 2[[\text{MA}_2]],$$

$$0.0400 = b + [\text{HB}] + [[\text{MB}]^+] + 2[[\text{MB}_2]].$$

Los factores de dos tienen en cuenta los dos ligandos presentes en cada complejo neutro. Dado que

$$[\text{HA}] = \frac{h}{K_A}a, \quad [\text{HB}] = \frac{h}{K_B}b,$$

los balances se convierten en

$$2K_1K_2ma^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1m\right)a = 0.0600,$$

$$2K'_1K'_2mb^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1m\right)b = 0.0400.$$

Numéricamente, con las concentraciones expresadas en mol dm^{-3} ,

$$651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 = 0,$$

$$1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 = 0.$$

Las raíces positivas son

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Al sustituir en las expresiones de formación, se obtienen las concentraciones de metal disuelto que se muestran a continuación; se conservan cifras adicionales para efectuar la suma.

Especie que contiene metal	Concentración (mol dm^{-3})
M^{2+}	0.000310000
$[\text{MA}]^+$	0.00547833
$[\text{MA}_2]$	0.0230508
$[\text{MB}]^+$	0.00880340
$[\text{MB}_2]$	0.0133064

Cada especie contiene un átomo de metal. Por tanto, la solubilidad es

$$s = [\text{M}^{2+}] + [[\text{MA}]^+] + [[\text{MA}_2]]$$

$$+ [[\text{MB}]^+] + [[\text{MB}_2]]$$

$$= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}.$$

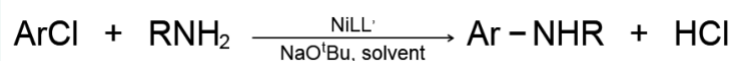
Así,

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

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

Problema 6: Cinética química

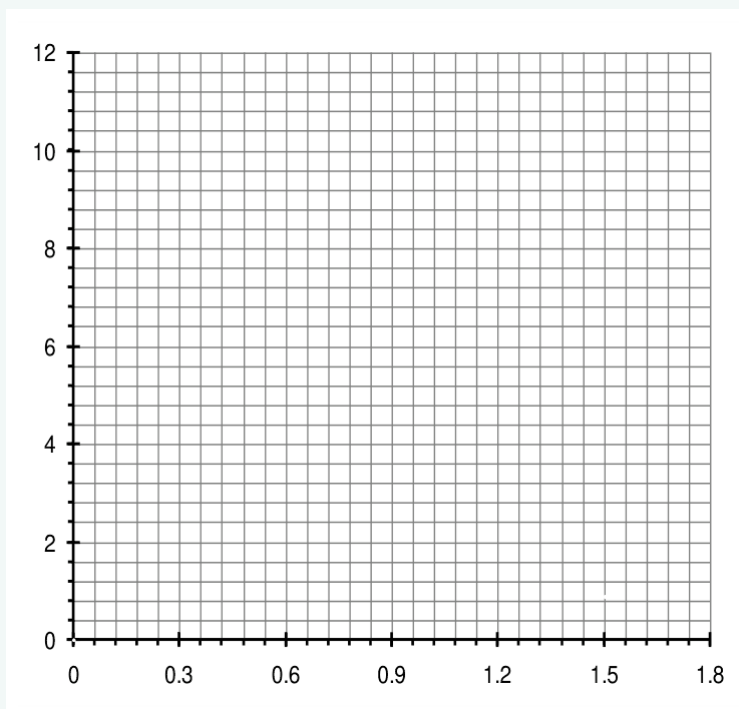
La aminación de haluros de arilo catalizada por metales de transición se ha convertido en uno de los métodos más eficaces para sintetizar arilaminas. La reacción global de aminación de un cloruro de arilo catalizada por níquel en medio básico es:



donde NiLL' es el complejo de níquel que actúa como catalizador. La reacción transcurre a través de varias etapas elementales en las que pueden intervenir el catalizador, los reactivos y el disolvente.

Para determinar el orden de reacción respecto a cada reactivo, se estudió la dependencia de la velocidad inicial de la reacción con la concentración de cada reactivo, manteniendo todos los demás en gran exceso. En las tablas siguientes se muestran algunos datos cinéticos a 298 K. (Utilice las cuadrículas si lo desea.)

$[\text{ArCl}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.1	0.2	0.4	0.6
Velocidad inicial ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	1.88×10^{-5}	4.13×10^{-5}	9.42×10^{-5}	1.50×10^{-4}

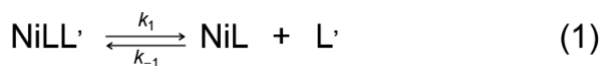


$[\text{NiLL}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	6×10^{-3}	9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Velocidad inicial ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	6.01×10^{-5}	7.80×10^{-5}	1.10×10^{-4}

$[\text{L}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.06	0.09	0.12	0.15
Velocidad inicial ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	5.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}

6.1 Determine el orden respecto a los reactivos, suponiendo que los órdenes son números enteros.

Para estudiar el mecanismo de esta reacción, se ha utilizado espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P , ^{19}F y ^{13}C para identificar los principales complejos del metal de transición en disolución, y se midieron las velocidades iniciales mediante calorimetría de reacción. Se puede aislar un intermedio, $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$, a temperatura ambiente. Las dos primeras etapas de la reacción global consisten en la disociación de un ligando de NiLL' (etapa 1) a 50°C , seguida de la adición oxidante (etapa 2) del cloruro de arilo a NiL a temperatura ambiente (rt):



6.2 Utilizando la aproximación del estado estacionario, deduzca una expresión para la ecuación de velocidad de formación de $[\text{NiL(Ar)Cl}]$.

En las siguientes etapas de la reacción global intervienen la amina (RNH_2) y $^t\text{BuONa}$. Para determinar el orden respecto a RNH_2 y $^t\text{BuONa}$, se estudió la dependencia de las velocidades iniciales de la reacción con las concentraciones de estos dos reactivos, manteniendo los demás en gran exceso. En las tablas siguientes se muestran algunos resultados.

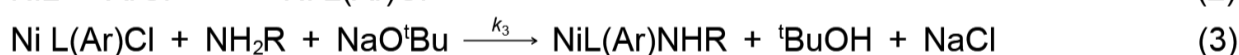
$[\text{NaO}^t\text{Bu}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.2	0.6	0.9	0.12
Velocidad inicial ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.16×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.20×10^{-5}

$[\text{RNH}_2] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.3	0.6	0.9	1.2
Velocidad inicial ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

6.3 Determine el orden respecto a cada uno de estos reactivos, suponiendo que cada orden es un número entero.

(Utilice las cuadrículas si lo desea)

Durante un ciclo catalítico pueden intervenir diversas estructuras que contienen el catalizador. Una de las etapas del ciclo será la determinante de la velocidad. Se propone el siguiente ciclo para el acoplamiento de haluros de arilo con aminas catalizado por níquel:



6.4 Utilice la aproximación del estado estacionario y la ecuación de balance de materia para deducir la ley de velocidad de $d[\text{ArNHR}]/dt$ para el mecanismo anterior en función de la concentración inicial del catalizador $[\text{NiLL}']_0$ y de las concentraciones $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ y $[\text{L}']$.

6.5 Indique la forma simplificada de la ecuación de velocidad de 6.4 suponiendo que k_1 es muy pequeño.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1:** Primer orden respecto a ArCl , primer orden respecto a NiLL' y orden -1 respecto a L' .

• 6.2:

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

• 6.3: Orden cero respecto tanto a RNH_2 como a NaO^tBu .

• 6.4:

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

• 6.5: Cuando k_1 es lo suficientemente pequeño como para que $k_{-1} [\text{L}']$ domine el denominador,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

Solución

Los grupos Ar, R, L y L' no están especificados, por lo que no se pueden asignar estructuras moleculares únicas ni SMILES moleculares completos. Las siguientes plantillas con comodines identifican las especies utilizadas a continuación. Los comodines etiquetados [*:1], [*:2], [*:3] y [*:4] representan, respectivamente, los fragmentos no especificados de arilo, orgánico, ligando L y ligando L'.

Especie	Nombre o descripción	SMILES o plantilla SMILES esquemática
ArCl	Cloruro de arilo	[*:1]Cl
RNH_2 , también escrita NH_2R	Amina primaria	[*:2]N
ArNHR	Arilamina N-sustituida	[*:1]N[*:2]
L, L'	Ligandos no especificados	[*:3], [*:4]
NiLL'	Catalizador de níquel con ambos ligandos	[*:3]->[Ni]<-[*:4]
NiL	Complejo de níquel tras la disociación del ligando	[*:3]->[Ni]
NiL(Ar)Cl	Intermedio de níquel con ligandos arilo, clorido y L	[*:3]->[Ni]([*:1])Cl
NiL(Ar)NHR	Intermedio de níquel con ligandos arilo, amido y L	[*:3]->[Ni]([*:1])N[*:2]
NaO^tBu	terc-Butóxido de sodio	[Na+].[O-]C(C)(C)C
$^t\text{BuOH}$	terc-Butanol o 2-metilpropan-2-ol	CC(C)(C)O
NaCl	Cloruro de sodio	[Na+].[Cl-]
HCl	Cloruro de hidrógeno	[H]Cl

Las plantillas de níquel muestran únicamente la conectividad esquemática. No establecen la denticidad de los ligandos, los estados de oxidación del metal, la conformación ni la geometría de coordinación. Los SMILES individuales tampoco describen el flujo de electrones del mecanismo.

6.1 — Órdenes respecto al cloruro de arilo, al catalizador y al ligando libre

Manteniendo fijas todas las demás concentraciones, escribimos la velocidad inicial como

$$r = Kc^n.$$

Para dos medidas,

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

Utilizando la primera y la última medida de cada tabla se obtiene:

Reactivo cuya concentración se varía	Cociente de concentraciones c_2/c_1	Cociente de velocidades r_2/r_1	n calculado	Valor entero asignado
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

Por ejemplo,

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4})/(1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

Las medidas no siguen leyes de potencias enteras exactas, pero, bajo la hipótesis estipulada de órdenes enteros, dan

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

Por tanto, en las condiciones de las medidas,

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

El orden negativo significa que añadir ligando libre inhibe la reacción.

6.2 — Tratamiento de las dos primeras etapas mediante el estado estacionario

Definimos

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

El intermedio NiL se forma por disociación del ligando y se consume por reasociación del ligando y por adición oxidante. Por tanto,

$$\frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}x\ell - k_2xa.$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a NiL,

$$0 \simeq k_1c - (k_{-1}\ell + k_2a)x,$$

de modo que

$$x \simeq \frac{k_1c}{k_{-1}\ell + k_2a}.$$

La velocidad de formación del intermedio de níquel con ligandos arilo y clorido es la velocidad de la etapa (2):

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2 x a.$$

En consecuencia,

$$\boxed{\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}.$$

Aquí, $[\text{NiLL}']$ es la concentración de esa especie concreta del catalizador; aún no se ha sustituido por la concentración total de níquel, que se conserva.

6.3 — Órdenes respecto a la amina y a la base

Al variar la concentración de la base entre los valores indicados, la velocidad solo cambia de 4.12×10^{-5} a $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, una variación de aproximadamente el 3%.

Asimismo, al cuadruplicar la concentración de la amina, la velocidad permanece aproximadamente constante en

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Por tanto, la velocidad no depende apreciablemente de ninguno de los dos reactivos en los intervalos medidos. Los órdenes enteros son

$$\boxed{n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.}$$

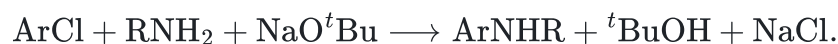
El orden cero no significa que estos reactivos estén ausentes del mecanismo; sus concentraciones no controlan la velocidad en este régimen cinético.

6.4 — Ley de velocidad del ciclo catalítico completo

Además de la notación anterior, definimos

$$\begin{aligned} y &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], & z &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n &= [\text{NH}_2\text{R}], & b &= [\text{NaO}^t\text{Bu}], & C_T &= [\text{NiLL}']_0. \end{aligned}$$

La reacción neta ajustada que se obtiene al sumar las etapas (2)–(4) es



Para el ciclo completo, los balances en estado estacionario de los tres intermedios son

$$\begin{aligned} 0 &\simeq \frac{dx}{dt} = k_1 c - k_{-1} \ell x - k_2 a x + k_4 z, \\ 0 &\simeq \frac{dy}{dt} = k_2 a x - k_3 n b y, \\ 0 &\simeq \frac{dz}{dt} = k_3 n b y - k_4 z. \end{aligned}$$

El término $+k_4 z$ de la primera ecuación es esencial: la etapa (4) regenera NiL .

Las dos últimas ecuaciones muestran que los flujos en el sentido directo de las etapas (2), (3) y (4) son iguales:

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4 z = k_3 n b y = k_2 a x.$$

Así,

$$y = \frac{k_2 a}{k_3 n b} x, \quad z = \frac{k_2 a}{k_4} x.$$

Al sustituir $k_4 z = k_2 a x$ en la primera ecuación del estado estacionario se obtiene

$$k_1 c = k_{-1} \ell x, \quad c = \frac{k_{-1} \ell}{k_1} x.$$

Cada especie del catalizador contiene un átomo de níquel, por lo que la conservación del níquel da

$$C_T = c + x + y + z.$$

La sustitución da

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1} \ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right).$$

Despejando x y utilizando $r = k_2 a x$,

$$r = \frac{k_1 k_2 a C_T}{k_{-1} \ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right)}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}}.$$

Para las etapas elementales tal como están escritas, las unidades de las constantes de velocidad son

$$\begin{aligned} &= [k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] &= [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] &= \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto, todos los términos del denominador tienen unidades de s^{-1} , y la velocidad resultante tiene unidades de $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

6.5 — Límite para k_1 pequeño

A una concentración fija y no nula de ligando libre, la aproximación necesaria es

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

El denominador de 6.4 se reduce entonces a $k_{-1} \ell$, lo que da

$$\boxed{r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}}.$$

En este límite, la mayor parte del níquel permanece como NiLL' , y

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

La ley de velocidad simplificada predice exactamente los órdenes experimentales asignados:

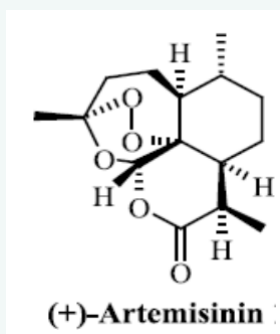
Reactivo	Orden predicho
Cloruro de arilo	+1
Catalizador de níquel total	+1
Ligando libre	-1
Amina	0
terc-Butóxido de sodio	0

El coeficiente efectivo $k_1 k_2 / k_{-1}$ tiene unidades de s^{-1} .

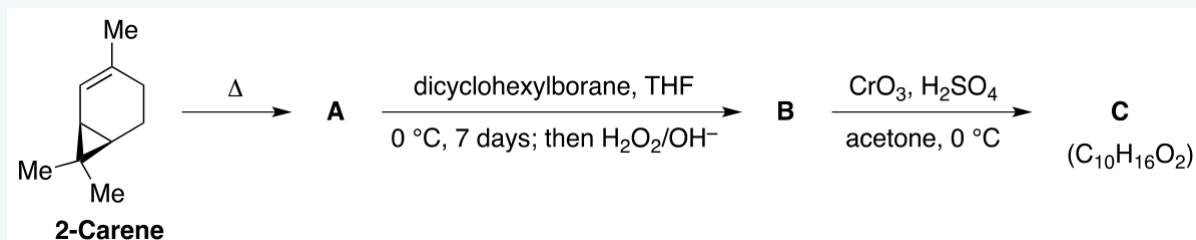
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Síntesis de la artemisinina

La (+)-artemisinina, aislada de *Artemisia annua* L. (Qinghao, *Compositae*), es un potente antipalúdico eficaz contra cepas resistentes de *Plasmodium*. A continuación se presenta una ruta sencilla para la síntesis de la artemisinina.

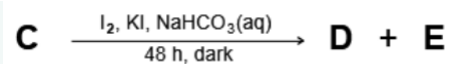


En primer lugar, la pirólisis del (+)-2-careno rompió el anillo de ciclopropano y formó, entre otros productos, (1R)-(+)-*trans*-isolimoneno **A** ($C_{10}H_{16}$), que posteriormente se sometió a una hidrobioración regioselectiva con dicalclohexilborano para obtener el alcohol deseado **B**, con un rendimiento del 82%, como una mezcla de diastereoisómeros. En la siguiente etapa, **B** se convirtió en el correspondiente ácido γ , δ -insaturado **C** mediante oxidación de Jones, con un rendimiento del 80%.



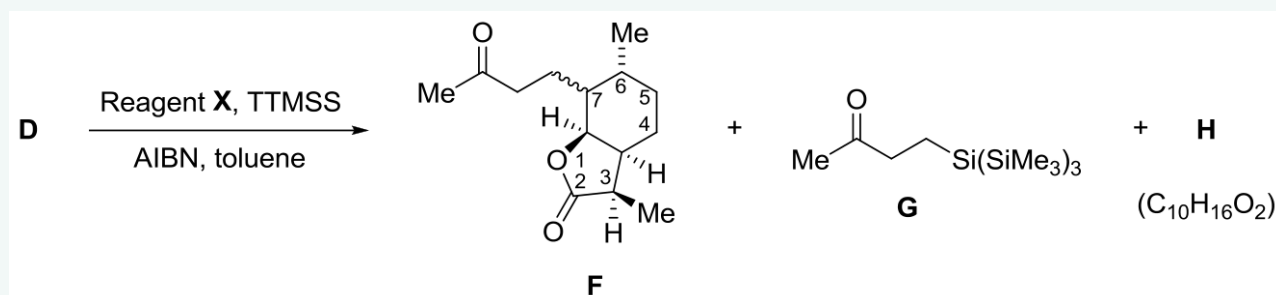
7.1 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) de los compuestos **A** - **C**.

El ácido **C** se sometió a una yodolactonización con KI y I_2 en una disolución acuosa de NaHCO_3 , para obtener las yodolactonas diastereoméricas **D** y **E** (que difieren en su estereoquímica únicamente en C_3), con un rendimiento del 70%.



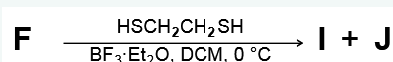
7.2 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) de los compuestos **D** y **E**.

La yodolactona **D** se sometió a una reacción radicalaria intermolecular con la cetona **X**, utilizando tris(trimetilsilil)silano (TTMSS) y una cantidad catalítica de AIBN (azobisisobutironitrilo), a reflujo en tolueno, para obtener la correspondiente lactona alquilada **F**, con un rendimiento del 72%, como una mezcla de diastereoisómeros que difieren únicamente en la estereoquímica de C_7 , junto con el compuesto **G** (~10%) y el producto reducido **H**, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (<5%).



7.3 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) del compuesto **H** y del reactivo **X**.

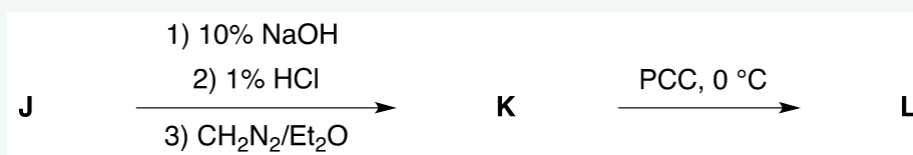
El grupo ceto de **F** reaccionó con etanoditiol y $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en diclorometano (DCM) a 0°C , para obtener dos diastereoisómeros: las lactonas tiocetálicas **I** y **J**, con un rendimiento casi cuantitativo (98%). La tiocetalización facilitó la separación del isómero mayoritario **J**, en el que el grupo tiocetal se encuentra en la cara del anillo opuesta a la del grupo metilo adyacente.



7.4 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) de los compuestos **I** y **J**.

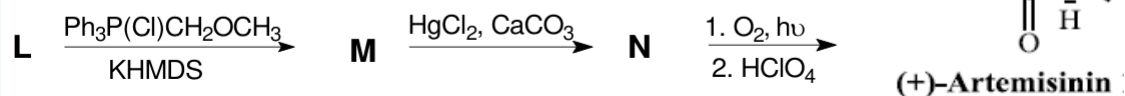
El isómero **J** se sometió posteriormente a una hidrólisis alcalina seguida de una esterificación con diazometano, que proporcionó el hidroxiéster metílico **K** con un rendimiento del 50%. El hidroxiéster metílico **K** se transformó en el cetoéster **L**, utilizando PCC (clorocromato de piridinio) como agente oxidante en diclorometano (DCM).

Un estudio de RMN bidimensional del compuesto **L** reveló que los dos protones adyacentes al grupo carbonilo recién formado son *cis* entre sí y confirmó la estructura de **L**.



7.5 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) de los compuestos **K** y **L**.

La cetona **L** se sometió a una reacción de Wittig con cloruro de metoximetiltrifenilfosfonio y KHMDS (hexametildisilazida de potasio, una base fuerte no nucleófila), para obtener el metil vinil éter deseado **M** con un rendimiento del 45%. La desprotección del tiocetal con HgCl_2 y CaCO_3 dio lugar al intermedio clave **N** (80%). Finalmente, el compuesto **N** se transformó en la molécula objetivo, la artemisinina, mediante fotooxidación seguida de hidrólisis ácida con HClO_4 al 70 %.



7.6 Dibuje las estructuras (con su estereoquímica) de los compuestos **M** y **N**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres de las lactonas que aparecen a continuación utilizan la numeración del benzofurano mostrada en **F**. Todos los estereocentros especificados están codificados en los SMILES.

• 7.1 — A, B y C

A: (1R,4R)-*trans*-isolimoneno, o (1R,4R)-*p*-menta-2,8-dieno.

C[C@H]1C=C[C@H](C(=C)C)CC1

B: Una mezcla de las formas (2S) y (2R) del 2-[(1R,4R)-4-metilciclohex-2-en-1-il]propan-1-ol.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)CO)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)CO)CC1

C: Una mezcla de las formas (2S) y (2R) del ácido 2-[(1R,4R)-4-metilciclohex-2-en-1-il]propanoico.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)C(=O)O)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)C(=O)O)CC1

• 7.2 — D y E

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-yodo-3,6-dimetilhexahidrobenzofuran-2(3H)-ona.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-yodo-3,6-dimetilhexahidrobenzofuran-2(3H)-ona.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.3 — H y X

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-dimetilhexahidrobenzofuran-2(3H)-ona.

C[C@H]1C[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

X: Metil vinil cetona, o but-3-en-2-ona.

C=CC(C)=O

• 7.4 — I y J

I: (3R,3aS,6R,7R,7aS)-3,6-dimetil-7-[2-(2-metil-1,3-ditiolan-2-il)etil]hexahidrobenzofuran-2(3H)-ona. Su cadena lateral y el grupo metilo de C_6 son **cis**.

C[C@H]1[C@@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

J: (3R,3aS,6R,7S,7aS)-3,6-dimetil-7-[2-(2-metil-1,3-ditiolan-2-il)etil]hexahidrobenzofuran-2(3H)-ona. Su cadena lateral y el grupo metilo de C_6 son **trans**.

C[C@H]1[C@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.5 — K y L

K: (2R)-2-[(1S,2S,3S,4R)-2-hidroxi-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiolan-2-il)etil]ciclohexil]propanoato de metilo.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)[C@H](O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

L: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiolan-2-il)etil]-2-oxociclohexil]propanoato de metilo.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

• 7.6 — M y N

M: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(metoximetilideno)-4-metil-3-[2-(2-metil-1,3-ditiolan-2-il)etil]ciclohexil]propanoato de metilo.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

N: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(metoximetilideno)-4-metil-3-(3-oxobutil)ciclohexil]propanoato de metilo.

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

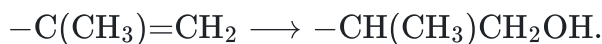
Solución

7.1 — Apertura del anillo, hidroboración selectiva y oxidación

La apertura del anillo de ciclopropano da lugar al esqueleto de *p*-mentano de **A**, con un doble enlace interno de ciclohexeno y un sustituyente isopropenilo. La relación *trans* especificada sitúa los grupos metilo e isopropenilo del anillo en caras opuestas. Junto con la configuración $1R$ indicada, esto da lugar a la estructura (**1R,4R**) indicada anteriormente.

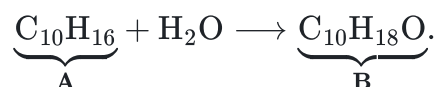
Para dibujar **A**, utilice la orientación del ciclohexano en **F**: sitúe el grupo metilo en la parte superior, por detrás del plano del papel, y el grupo isopropenilo en el carbono opuesto del anillo, por delante. El doble enlace interno ocupa el enlace del lado izquierdo del anillo, que corresponde a $C_7 = C_{7a}$ en la numeración posterior de la lactona.

El dicitlohexilborano hidrobora preferentemente el doble enlace terminal, menos impedido estéricamente. El boro se une a su carbono terminal, y el tratamiento oxidativo posterior sustituye el enlace C–B por C–O con retención de la configuración. Por tanto, la transformación de la cadena lateral es



El hidrógeno y el boro se adicionan de forma **syn**, pero la adición puede generar cualquiera de las dos configuraciones en el nuevo estereocentro de la cadena lateral. En consecuencia, **B** es la mezcla indicada de dos diastereoisómeros; los estereocentros preexistentes del anillo permanecen inalterados.

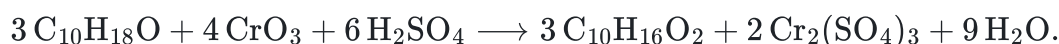
El balance formal neto de hidratación es



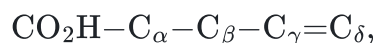
El reactivo de Jones oxida el alcohol primario a un ácido carboxílico:



Una ecuación ajustada con el reactivo de cromo proporcionado es



Así se obtiene **C**, conservando las dos configuraciones de la cadena lateral. Al contar desde el carbono carboxílico hacia el exterior se obtiene



por lo que el alqueno que queda en el anillo es, efectivamente, γ, δ -insaturado.

7.2 — Yodolactonización

El carboxilato ataca al carbono más cercano del doble enlace del anillo activado por el yodo. Así se forma una γ -**lactona de cinco miembros**, con el oxígeno unido al antiguo carbono γ y el yodo unido al antiguo carbono δ .

La apertura del puente de yodo se produce desde la cara opuesta, por lo que los nuevos enlaces C–O y C–I son **anti**. La cadena lateral ya determina la cara desde la que se produce el ataque intramolecular del oxígeno.

Con la orientación de **F**, el dibujo requerido tiene:

- El grupo metilo de C_6 por detrás del plano del papel.
- Ambos hidrógenos de las cabezas de puente, en C_{3a} y C_{7a} , por detrás del plano del papel: la fusión de los anillos es **cis**.
- El enlace C–O de la lactona en C_{7a} dirigido hacia el observador.
- El yodo de C_7 por detrás del plano del papel.
- El grupo metilo de C_3 dirigido hacia el observador en **D**, y por detrás del plano del papel en **E**.

La identidad de **D** queda determinada por la estereoquímica de C_3 mostrada posteriormente en **F**. Por tanto, **D** es el isómero $3R$ y **E** el isómero $3S$.

Para cualquiera de los dos epímeros, la reacción neta ajustada es



7.3 — Acoplamiento radicalario y reducción

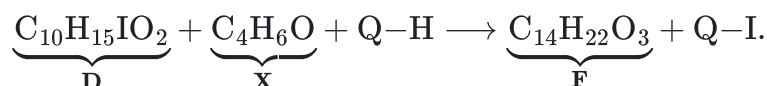
La cadena lateral dibujada en **F** es



Resulta de la adición del radical de la lactona al carbono terminal de la **metil vinil cetona**, **X**, $C=CC(C)=O$.

Un radical sililo abstrae el yodo de **D**, generando un radical en C_7 . La adición a **X** crea un radical adyacente a su grupo carbonilo; la posterior transferencia de un átomo de hidrógeno desde el TTMSS da lugar a **F**. El carácter aproximadamente plano del radical en C_7 explica por qué se obtienen ambas configuraciones en ese carbono.

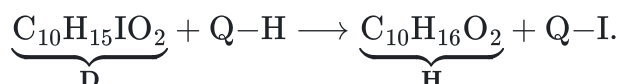
Si se escribe $Q = (Me_3Si)_3Si$, el acoplamiento ajustado es



Las dos formas de **F** son los epímeros **7R** y **7S** de la (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-dimetil-7-(3-oxobutil)hexahidrobenzofuran-2(3H)-ona:

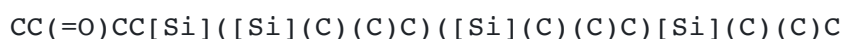
- **7R**: $C[C@H]1[C@@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1$
- **7S**: $C[C@H]1[C@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1$

La transferencia directa de un átomo de hidrógeno al radical de la lactona produce, en cambio, **H**:

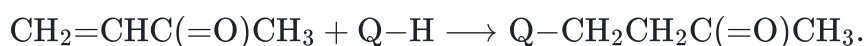


Por tanto, **H** es simplemente **D con el yodo sustituido por hidrógeno**. El carbono C_7 se convierte en un grupo metileno, y todos los demás estereocentros conservan sus configuraciones espaciales.

El subproducto **G** confirma de forma independiente la identidad de **X**: se trata de la 4-[tris(trimetilsilil)silil]butan-2-ona,



formada por la adición neta del silano al doble enlace:



El cambio de **7aR** en **D** a **7aS** en **H** refleja un cambio en las prioridades CIP tras la eliminación del yodo, **no una inversión en ese estereocentro**.

7.4 — Formación del tiocetal

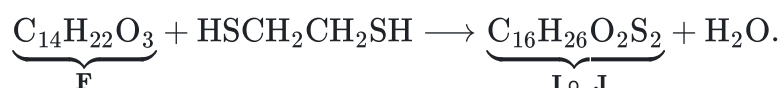
El etano-1,2-ditio, **SCCS**, convierte la cetona de la cadena lateral en un **1,3-ditiolano** cíclico. La activación del carbonilo por un ácido de Lewis permite el ataque del azufre, seguido del cierre del anillo y la pérdida de agua.

El cambio en la cadena lateral es



donde ambos átomos de azufre del producto están unidos al mismo carbono que antes pertenecía al carbonilo, cerrando el anillo de cinco miembros.

La condensación ajustada es



El carbono del tiocetal no es un nuevo estereocentro porque los dos recorridos a través del anillo de ditiolano no sustituido son equivalentes. Por tanto, **I** y **J** conservan la epimería en C_7 ya presente en **F**.

La relación indicada permite identificar **J**:

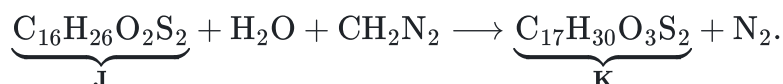
- En **J**, dibuje la cadena lateral protegida en C_7 dirigida hacia el observador, en la cara opuesta a la del grupo metilo de C_6 , que apunta hacia atrás.
- En **I**, dibuje esa cadena lateral por detrás del plano del papel, en la misma cara que el grupo metilo de C_6 .

Estas son, respectivamente, las estructuras $7S$ y $7R$ indicadas en las respuestas.

7.5 — Apertura de la lactona y oxidación

La hidrólisis alcalina rompe el **enlace acilo–oxígeno** de la lactona. Por tanto, da lugar a un hidroxicarboxilato sin romper el enlace entre el oxígeno y el carbono estereogénico del anillo.

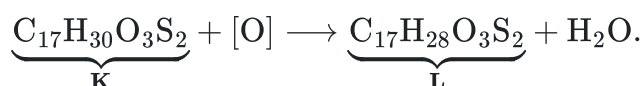
Tras la acidificación, el diazometano, $C=[N+]=[N-]$, convierte el ácido carboxílico en su éster metílico. El balance orgánico neto es



Para dibujar **K**, abra la lactona de cinco miembros de **J**:

- Sustituya la unión al oxígeno de la lactona en el antiguo C_{7a} por un **grupo OH dirigido hacia el observador**.
- Sustituya el extremo carbonílico de la lactona por CO_2Me .
- Conserve la configuración del carbono adyacente de la cadena lateral que porta el metilo y la de todos los estereocentros del anillo.

El PCC oxida este alcohol secundario a una cetona en el anillo, dando lugar a **L**. Utilizando $[O]$ para representar un equivalente formal de átomo de oxígeno aportado por el oxidante,

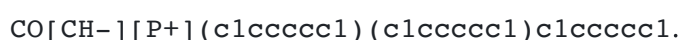


Solo desaparece el estereocentro que porta el OH.

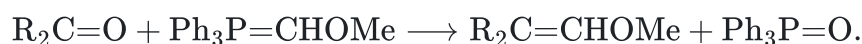
Los hidrógenos de los dos carbonos situados a ambos lados del nuevo carbonilo —los antiguos C_{3a} y C_7 — apuntan ambos por detrás del plano del papel. Por tanto, son **cis**, exactamente como exige la observación por RMN. No es necesaria ninguna epimerización para explicar el resultado.

7.6 — Reacción de Wittig y desprotección del tiocetal

La KHMDS extrae un protón de la sal de metoximetilfosfonio para formar **(metoximetileno)trifenilfosforano**, representado en su forma con separación de cargas por



Su carbono ataca a la cetona del anillo de **L**. La descomposición del intermedio de Wittig sustituye el oxígeno carbonílico por $=CHOMe$, produciendo **M**:



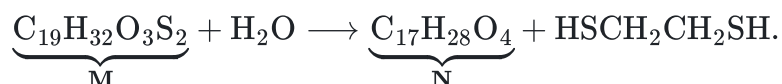
El producto que contiene fósforo es el **óxido de trifenilfosfina**, $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$.

Por tanto, al dibujar **M**, sustituya únicamente el grupo $C=O$ del anillo de **L** por un grupo exocíclico $C=CH-OCH_3$. El éster metílico, la cetona protegida de la cadena lateral y los estereocentros existentes permanecen como se muestran en **L**.

La desprotección asistida por mercurio(II) regenera entonces la cetona de la cadena lateral:



Así se obtiene **N**. El balance formal de hidrólisis, antes de tener en cuenta la unión del mercurio al producto que contiene azufre, es

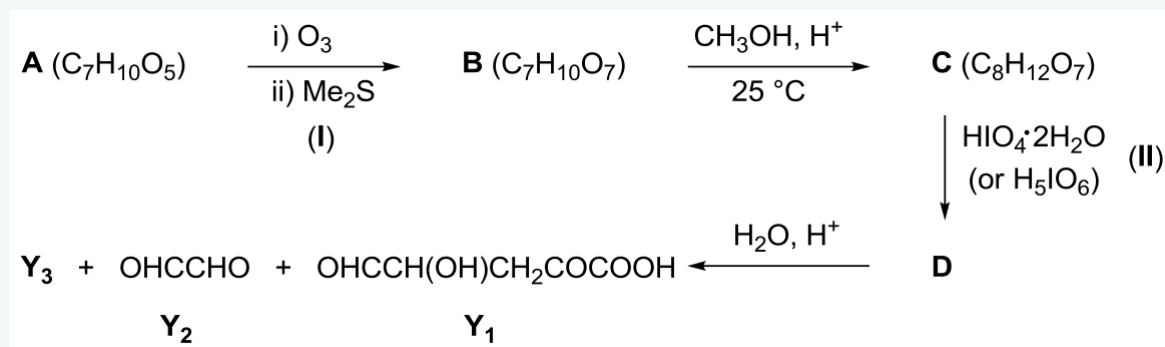


El éter de enol exocíclico y el éster metílico se conservan en **N**, preparados para la fotooxidación y el tratamiento ácido finales.

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

Problema 8: Anís estrellado

Illicium verum, comúnmente llamado *anís estrellado*, es un pequeño árbol perennifolio autóctono que se cultiva en el noreste de Vietnam. El fruto del *anís estrellado* se utiliza en la medicina tradicional vietnamita. También es uno de los principales ingredientes que aportan sabor al «*phở*», una de las sopas preferidas en Vietnam. El ácido **A** se aísla del fruto del *anís estrellado*. La fórmula constitucional de **A** se ha deducido a partir de la siguiente secuencia de reacciones:

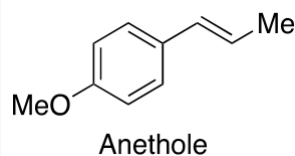


(I): este proceso global produce la escisión de un alqueno por el enlace $C=C$, de modo que cada uno de sus carbonos queda unido mediante un doble enlace a un átomo de oxígeno.

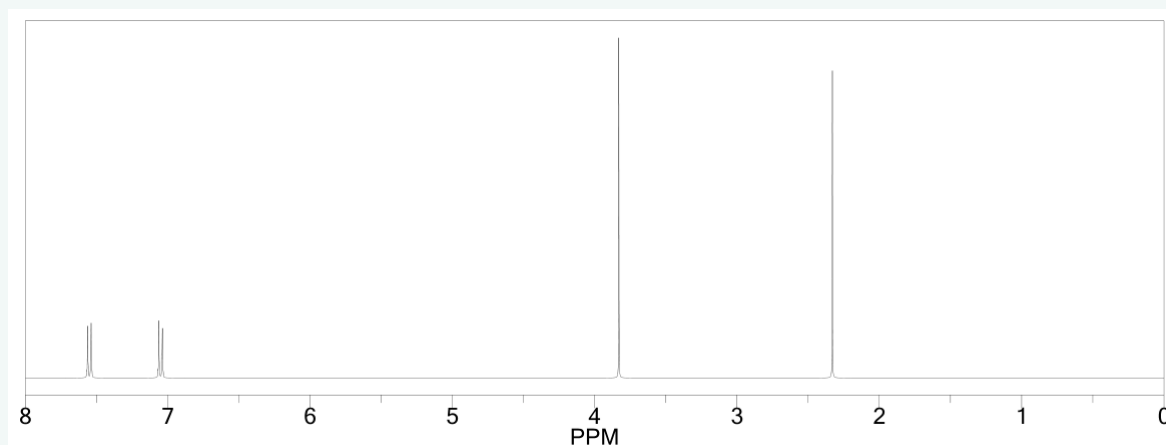
(II): este proceso de escisión oxidativa de los 1,2-dioles rompe el enlace $C(OH)-C(OH)$ y produce los compuestos carbonílicos correspondientes.

8.1 Dibuje las estructuras de los compuestos **Y**₁ e **Y**₂ y deduzca a partir de ellas las estructuras de **Y**₃ y de **A**, **B**, **C**, **D**, sabiendo que en **A** solo hay un átomo de hidrógeno etilénico.

El anetol, uno de los principales componentes del aceite de anís estrellado, es un precursor químico económico para la producción de numerosos fármacos.



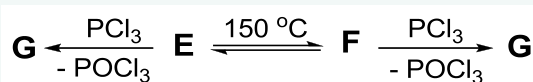
El tratamiento del anetol con nitrito de sodio en ácido acético da un sólido cristalino **E** ($C_{10}H_{10}N_2O_3$). El espectro IR de **E** muestra que no hay ningún doble enlace $C=C$ no aromático. A continuación se presenta el espectro de RMN de ^1H de **E**.



8.2 ¿Qué diferencias estructurales entre **E** y el anetol pueden deducirse de los datos de RMN de ^1H ? Elija una de las siguientes afirmaciones.

- i) **E** contiene un enlace etilénico *cis*- $C=C$, mientras que el del anetol es *trans*.
- ii) **E** no puede contener un enlace $C=C$ no aromático.
- iii) **E** es el aducto del anetol y N_2O_2 .
- iv) **E** es el aducto del anetol y N_2O_3 .
- v) **E** no contiene dos protones etilénicos *trans* como el anetol.

Al calentarlo a $150^\circ C$ durante varias horas, **E** se isomeriza parcialmente a **F**. En las mismas condiciones, **F** da una mezcla de equilibrio idéntica a la obtenida a partir de **E**. Al calentarlos con tricloruro de fósforo, tanto **E** como **F** pierden un átomo de oxígeno y dan el compuesto **G**. Los compuestos **E** y **F** tienen los mismos grupos funcionales.



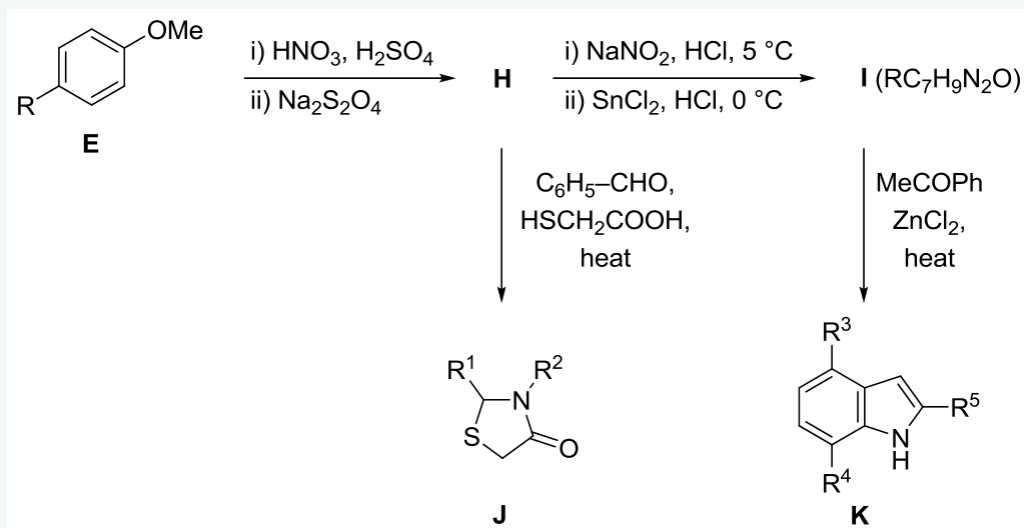
Los desplazamientos químicos de los protones de los grupos metilo en **E**, **F** y **G** se indican a continuación.

	E	F	G
CH_3-O	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
CH_3-C	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8.3 Proponga estructuras para **E**, **F** y **G**, suponiendo que NO contienen anillos de tres miembros.

A continuación se muestra una estructura simplificada del compuesto **E**; el grupo R no cambia durante el resto de esta pregunta. El compuesto **E** se nitra y posteriormente se reduce con ditionito de sodio para dar **H**. El tratamiento de **H** con nitrito de sodio y ácido clorhídrico a 0–5 °C, seguido de una reducción con cloruro de estaño(II), proporciona **I** ($R-C_7H_9N_2O$). La reacción en un solo recipiente (reacción de tres componentes) de **H**, benzaldehído y ácido tioglicólico ($HSCH_2CO_2H$) conduce a la formación de **J**. La reacción de **I** y metil fenil cetona en presencia de $ZnCl_2$ proporciona **K**.

8.4 Indique las estructuras de **H**, **I**, **J** y **K** en el siguiente esquema:



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1.** Las estructuras se indican a continuación. La estereoquímica se deja sin especificar porque la pregunta determina la constitución.

Compuesto	Nombre	SMILES
Y₁	Ácido 4-hidroxi-2,5-dioxopentanoico	<chem>O=CC(=O)CC(=O)C(=O)O</chem>
Y₂	Glioxal (etanodial)	<chem>O=CC=O</chem>
Y₃	Metanol	<chem>CO</chem>
A	Ácido 3,4,5-trihidroxiciclohex-1-eno-1-carboxílico: la constitución del ácido shikímico	<chem>O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1</chem>
B , forma abierta	Ácido 4,5,6-trihidroxi-2,7-dioxoheptanoico	<chem>O=CC(=O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
B , hemiacetal cíclico	Ácido 3-(3,4,5-trihidroxioxolan-2-il)-2-oxopropanoico	<chem>O=C(=O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O</chem>
C	Ácido 3-(3,4-dihidroxi-5-metoxioxolan-2-il)-2-oxopropanoico	<chem>O=C(=O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O</chem>
D	Ácido 4-(1-metoxi-2-oxoetoxi)-2,5-dioxopentanoico	<chem>O=C(=O)C(=O)CC(C(=O)OC(OC)C=O)C(=O)O</chem>

- **8.2. v)** E no contiene dos protones etilénicos *trans* como el anetol.
- **8.3.** E y F son los dos regioisómeros de N-óxido del mismo furazano sustituido. *Furoxano* significa 2-óxido de 1,2,5-oxadiazol; *furazano* significa 1,2,5-oxadiazol.

Compuesto	Nombre	SMILES
E	4-(4-Metoxifenil)-3-metilfuroxano	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1</chem>
F	3-(4-Metoxifenil)-4-metilfuroxano	<chem>COc1ccc(C2=[N+](O-)ON=C2C)cc1</chem>
G	3-(4-Metoxifenil)-4-metilfurazano	<chem>COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1</chem>

En **E**, el N-óxido es adyacente al carbono del anillo que lleva el grupo metilo; en **F**, es adyacente al carbono del anillo que lleva el grupo arilo.

- **8.4.** Aquí *R* es **3-metilfuroxan-4-il**, con el SMILES que indica el punto de unión *C1=NO[N+](O-)=C1C; * señala la unión al anillo aromático.

Compuesto	Nombre	SMILES
H	4-(3-Amino-4-metoxifenil)-3-metilfuroxano	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N</chem>
I	4-(3-Hidrazinil-4-metoxifenil)-3-metilfuroxano	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1NN</chem>
J	3-[2-Metoxi-5-(3-metilfuroxan-4-il)fenil]-2-fenil-1,3-tiazolidin-4-ona	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1ccccc1</chem>
K	7-Metoxi-4-(3-metilfuroxan-4-il)-2-fenil-1H-indol	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)c2cc(-c3ccccc3)[nH]c12</chem>

Las etiquetas de las plantillas impresas son:

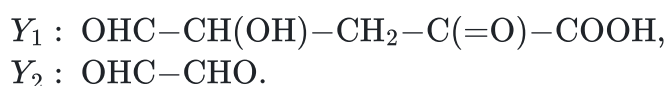
$$R^1 = \text{fenil}, \quad R^2 = 2\text{-metoxi-5-}R\text{-fenil}, \quad R^3 = R, \quad R^4 = \text{metoxi}, \quad R^5 = \text{fenil}.$$

J tiene un nuevo estereocentro en el C2 de la tiazolidinona; se espera un producto racémico en las condiciones quirales indicadas.

Solución

8.1

Los productos de degradación proporcionados explícitamente son



Por tanto, Y_1 contiene cinco carbonos e Y_2 contiene dos. Juntos dan cuenta de los siete carbonos presentes originalmente en A. El carbono adicional introducido cuando B reacciona con metanol debe, por tanto, salir durante la hidrólisis como **Y_3 , metanol**.

La característica importante de C es su **acetal metílico cíclico**, que protege tanto un aldehído como un grupo hidroxilo durante la oxidación con peryodato.

Al invertir la escisión carbono-carbono que produce Y_1 e Y_2 se obtiene la estructura de cadena abierta de B:



El aldehído reacciona intramolecularmente con el tercer grupo hidroxilo contado desde el extremo del aldehído. Así se forma un **anillo hemiacetalico de cinco miembros**: cuatro átomos de carbono y un átomo de oxígeno. A continuación, el metanol convierte el grupo hidroxilo hemiacetalico en un grupo metoxi, dando C.

En consecuencia, C tiene:

- un carbono acetálico cíclico que lleva un hidrógeno y un grupo metoxi;
- dos grupos hidroxilo secundarios adyacentes y no protegidos;
- una cadena lateral $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$.

El peryodato rompe el enlace entre los dos carbonos que llevan grupos hidroxilo no protegidos. La estructura resultante es



que corresponde a D. Su enlace acetálico sigue conectando los futuros fragmentos de cinco y dos carbonos.

La hidrólisis ácida regenera el grupo hidroxilo de Y_1 y el segundo grupo aldehído del glioxal, al tiempo que libera metanol:



Para recuperar A, se invierte la ozonólisis que da B. El carbono del aldehído de un extremo y el carbono cetónico adyacente al grupo carboxilo eran los dos carbonos del alqueno. Al volver a conectarlos se produce un anillo de seis miembros.

La constitución de A es, por tanto, la de un ciclohexeno que lleva:

- COOH en el carbono alquénico C1;
- el único hidrógeno etilénico en C2;
- grupos hidroxilo en C3, C4 y C5;
- un grupo metileno en C6.

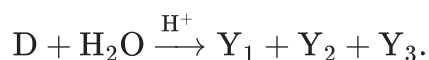
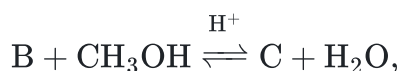
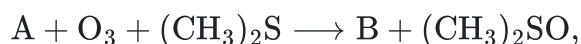
Esta es la **constitución del ácido shikímico**.

El grado de insaturación permite efectuar una comprobación:

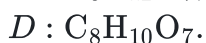
$$\text{DBE}(\text{A}) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

que corresponde a un carbonilo carboxílico, un alqueno y un anillo.

Utilizando las etiquetas de los compuestos para las estructuras orgánicas, las transformaciones ajustadas son



Las fórmulas también concuerdan en todas las etapas:



Un éster metílico por sí solo no proporcionaría la protección necesaria de los grupos hidroxilo adyacentes; la degradación requiere el acetal metílico descrito anteriormente.

8.2

El material de partida es **trans-anetol**, o (*E*)-anetol, COc1ccc(/C=C/C)cc1.

Su cadena lateral contiene dos hidrógenos etilénicos. En E, en cambio, el espectro mostrado presenta dos conjuntos de protones aromáticos y las señales del grupo metoxi y del metilo unido a carbono. Junto con la fórmula molecular, estas señales dan cuenta de cuatro hidrógenos aromáticos y dos grupos metilo de tres hidrógenos cada uno. El par original de señales de protones etilénicos está ausente.

Por tanto, la conclusión respaldada por la RMN de protón es

v) E no contiene dos protones etilénicos trans como el anetol.

La opción ii es más categórica de lo que permite concluir la RMN de protón por sí sola: un doble enlace que no lleva hidrógenos no tiene por qué producir una señal de protón etilénico. La observación por IR proporciona la información independiente sobre la ausencia de un alqueno no aromático.

Las opciones iii y iv tampoco son válidas como fórmulas de adición simple. La adición de N_2O_2 o de N_2O_3 al anetol conservaría doce hidrógenos, mientras que E tiene diez.

8.3

Para E,

$$DBE(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

El anillo bencénico da cuenta de cuatro grados de insaturación. Los tres restantes pueden corresponder a un anillo de cinco miembros que contiene dos dobles enlaces.

Los grupos metoxifenilo y metilo que se conservan dejan dos átomos de carbono adicionales, dos átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno para formar la unidad de la cadena lateral transformada.

Un **anillo de furoxano** satisface estas restricciones:

- la secuencia de su anillo es O—N—C—C—N;
- su estructura de Kekulé tiene dos enlaces C=N;
- un nitrógeno lleva un oxígeno exocíclico de N-óxido;
- sus dos átomos de carbono llevan sustituyentes metilo y 4-metoxifenilo.

Los SMILES de la respuesta muestran explícitamente el N-óxido como $N^+ - O^-$.

La eliminación del oxígeno exocíclico da el **furazano** correspondiente, G. Puesto que los sustituyentes metilo y arilo hacen que las dos posiciones de nitrógeno no sean equivalentes, la oxidación en cada uno de los nitrógenos da un furoxano diferente. Estos son E y F, y la eliminación del oxígeno de cualquiera de los dos N-óxidos da el mismo G.

Los desplazamientos del metilo permiten distinguir sus asignaciones. Con respecto a G,

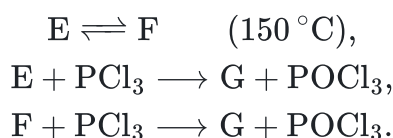
$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

El grupo metilo está apreciablemente apantallado solo en E. Por ello, a E se le asigna el N-óxido adyacente al carbono que lleva el metilo; F tiene el N-óxido adyacente al carbono que lleva el arilo.

Para dibujar la estructura con precisión, numere el anillo de furoxano consecutivamente O1-N2-C3-C4-N5, con el oxígeno exocíclico unido a N2:

- **E:** metilo en C3 y 4-metoxifenilo en C4.
- **F:** 4-metoxifenilo en C3 y metilo en C4.
- **G:** el anillo correspondiente sin el oxígeno exocíclico del N-óxido.

La interconversión térmica y las desoxigenaciones son



Una ecuación global ajustada para la formación de E a partir de anetol en las condiciones indicadas de nitrito/ácido acético es



Esto es un balance global de materia, no una etapa elemental del mecanismo.

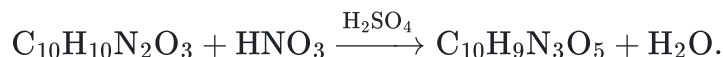
8.4

En toda esta parte, *R* sigue siendo el sustituyente furoxano identificado anteriormente. En las siguientes ecuaciones, *Ar* representa **2-metoxi-5-*R*-fenilo**.

Formación de H. El grupo metoxi orienta la nitración electrófila a las posiciones orto y para. Su posición para está ocupada por *R*, y sus dos posiciones orto son equivalentes en E. Por tanto, la nitración introduce el grupo nitro en posición orto respecto al metoxi.

El intermedio es **4-(4-metoxi-3-nitrofenil)-3-metilfuroxano**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+](=O)[O-].

Su formación se expresa mediante la ecuación ajustada



El ditionito reduce el grupo nitro a un grupo amino, dando H, denominado de forma equivalente **2-metoxi-5-*R*-anilina**. Una ecuación neta ajustada de la reducción, expresando el producto de oxidación del azufre como hidrogenosulfito, es

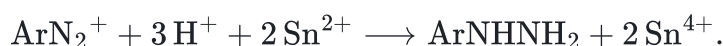


Formación de I. La diazotación sustituye el grupo amino por un grupo diazonio:



El intermedio es el **ion 2-metoxi-5-*R*-bencenodiazonio**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+]=[N].

La reducción con estaño(II) da la arilhidrazina I:



La estructura orgánica mostrada es la hidrazina neutra tras el tratamiento final de la mezcla de reacción. Su fórmula con el sustituyente es, correctamente,



Formación de J. El benzaldehído, O=Cc1ccccc1, se condensa primero con H para formar su imina. Este intermedio es **N-benciliden-2-metoxi-5-*R*-anilina**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N=Cc1ccccc1.

El azufre del **ácido tioglicólico**, O=C(O)CS, se adiciona al carbono de la imina. La posterior formación intramolecular de una amida cierra el anillo de tiazolidin-4-ona de cinco miembros.

En consecuencia:

- el grupo fenilo procedente del benzaldehído está unido al C2 del anillo, por lo que R^1 = fenilo;
- el grupo arilo original de H permanece unido al nitrógeno, por lo que R^2 = 2-metoxi-5-*R*-fenilo;
- el grupo carboxilo del ácido tioglicólico se convierte en el carbonilo del anillo;
- su metileno se convierte en el C5 del anillo.

La condensación global ajustada es



El producto tiene la fórmula $C_{19}H_{17}N_3O_4S$. No se asigna una configuración absoluta a su estereocentro C2 recién formado.

Formación de K. I reacciona con **acetofenona**, CC(=O)c1ccccc1, mediante una **síntesis de indoles de Fischer**.

El producto inicial de condensación es la **(2-metoxi-5-*R*-fenil)hidrazona de la acetofenona**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1NN=C(C)c1ccccc1. El problema no especifica su configuración geométrica.

Durante la formación del indol:

- el nitrógeno unido originalmente al anillo aromático se convierte en el nitrógeno del indol;
- el otro nitrógeno se elimina como amoníaco;
- el carbono carbonílico de la acetofenona se convierte en el C2 del indol y conserva el fenilo;
- el carbono metílico de la acetofenona se convierte en el C3 del indol.

Una de las posiciones orto respecto al grupo hidrazina está ocupada por el metoxi. Por tanto, la ciclación se produce en la otra posición orto, no sustituida. Al establecer la correspondencia entre el anillo aromático original y el indol, el metoxi queda en C7 y *R* en C4.

Así, la plantilla impresa requiere



La reacción global ajustada es

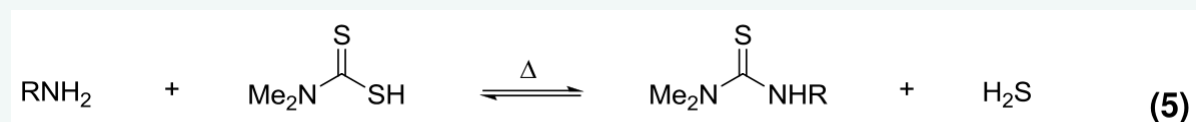
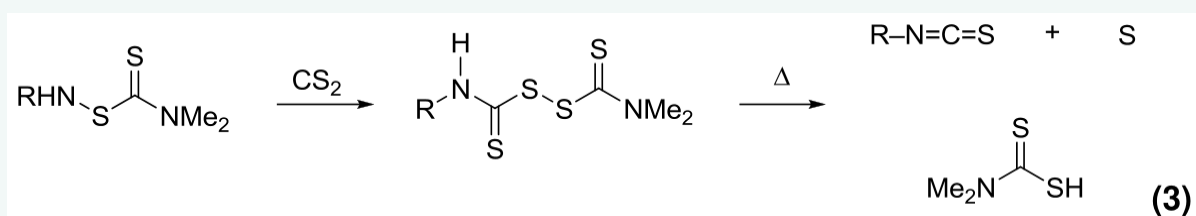
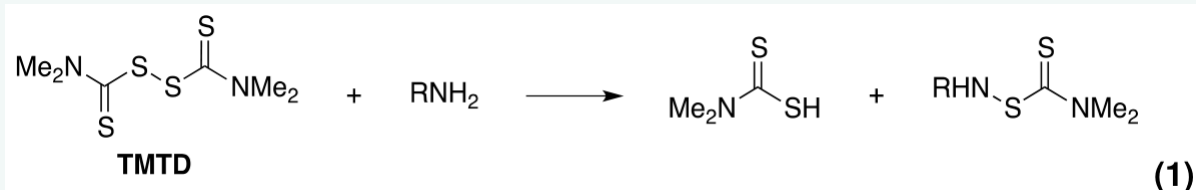


con $ZnCl_2$ y calor. La fórmula resultante, $C_{18}H_{15}N_3O_3$, concuerda con la estructura indicada para K.

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

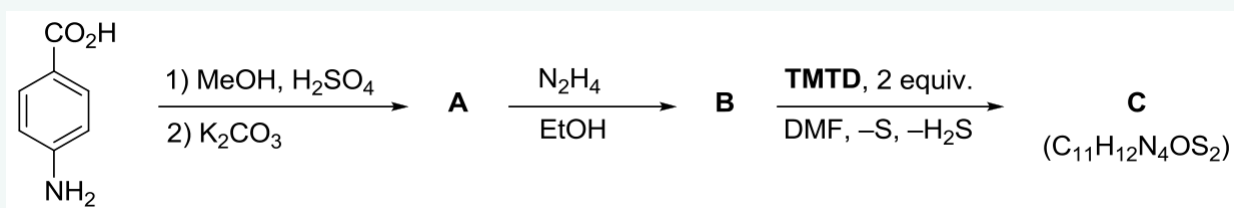
Problema 9: Preparación de heterociclos

El disulfuro de tetrametiltiuram (**TMTD**) está adquiriendo importancia como reactivo útil para preparar numerosos grupos funcionales de azufre y nitrógeno y heterociclos en química orgánica. Las reacciones del **TMTD** con aminas primarias, así como algunas transformaciones posteriores de los productos resultantes, se presentan en los siguientes esquemas:

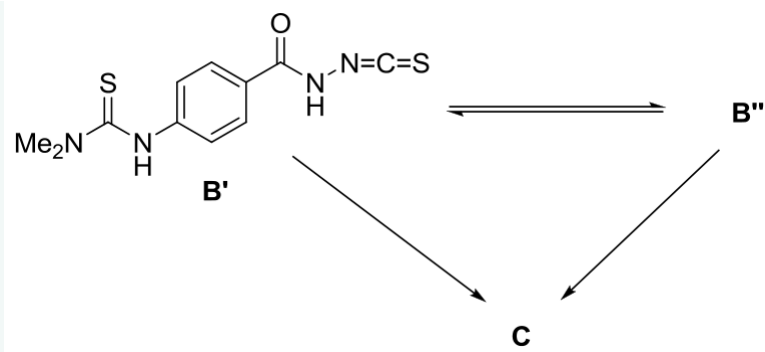


Se han observado transformaciones similares de benzohidrazidas (que contienen un grupo NH_2 nucleófilo) y **TMTD**.

En el esquema sintético siguiente, la reacción de tiocarbamoilación de una aroilhidrazina con **TMTD** produce el compuesto **C**, que contiene una unidad heterocíclica, a partir del ácido *p*-aminobenzoico.



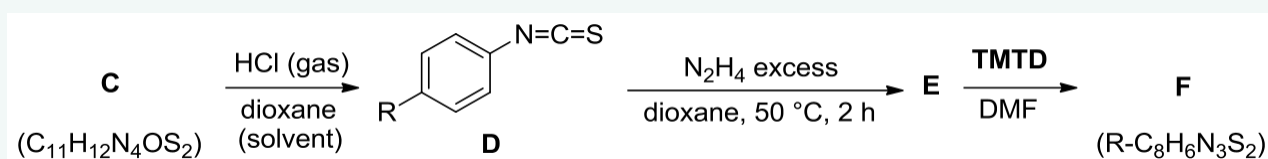
Durante la formación de **C** a partir de **B**, se observó un intermedio **B'**. Este intermedio se tautomeriza a **B''**. **C** puede formarse a partir de **B'** o de **B''**.



9.1 Dé las estructuras de **A**, **B** y **C**.

9.2 Proponga una estructura para el tautómero **B''** e indique un mecanismo con flechas curvas para la formación de **C**.

El compuesto **C** se convirtió después en **F** mediante la siguiente ruta:



[El grupo R permanece exactamente igual durante el resto del problema.]

9.3 Dibuje las estructuras de **E** y **F**. (A partir de este punto, no es necesario dibujar la estructura del grupo R.)

E solo se obtuvo cuando **D** se añadió lentamente a la disolución de un exceso de N_2H_4 en dioxano. Si, en cambio, se añadía N_2H_4 a la disolución de **D** en dioxano, se formaba un subproducto principal **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9.4 Dé la estructura de **D'**.

El calentamiento suave de **D** con etanolamina ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) en dioxano durante 2 horas dio **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9.5 Dibuje la fórmula estructural de **G**.

9.6 El calentamiento de **G** en presencia de ácido *p*-toluenosulfónico como catalizador podría formar varios productos heterocíclicos distintos de cinco miembros:

H₁	H₂	H₃
H₄	H₅	H₆
H₇		H₈

- Dibuje 2 estructuras que tengan fórmulas moleculares diferentes.
- Dibuje 2 estructuras que sean isómeros constitucionales.
- Dibuje 2 estructuras que sean estereoisómeros.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Para **C** y **F**, las estructuras siguientes utilizan el **tautómero tiol**; sus tautómeros tiona se indican en la solución. En los SMILES abreviados posteriores, cada * representa el mismo grupo **R** sin modificar.

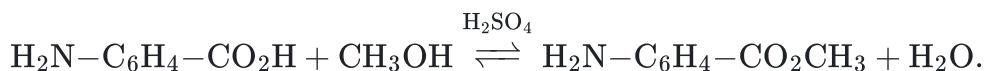
- **9.1 — A:** 4-Aminobenzoato de metilo: COC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 — B:** 4-Aminobenzohidrazida: NNC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 — C:** 5-[4-(3,3-Dimetiltioureido)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-tiol: CN(C)C(=S)Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.
- **9.2 — B'':** El tautómero de ácido imídico de **B'**, ácido N-isotiocianato-4-(3,3-dimetiltioureido)benzimidico. Una geometría adecuada para la ciclación es: CN(C)C(=S)Nc1ccc(/C(O)=N/N=C=S)cc1. El ataque intramolecular del oxígeno al carbono del isotiocianato, seguido de una transferencia de protón, da **C**.
- **9.3 — E:** 4-(4-R-Fenil)tiosemicarbazida: *c1ccc(NC(=S)NN)cc1.

- **9.3 — F:** 5-[(4-R-Fenil)amino]-1,3,4-tiadiazol-2-tiol: *c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1.
- **9.4 — D':** 1,2-Bis[N-(4-R-fenil)carbamotioil]hidrazina:
c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc()cc2)cc1.
- **9.5 — G:** 1-(2-Hidroxietil)-3-(4-R-fenil)tiourea: *c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1.
- **9.6(i): H₁ y H₃,** con fórmulas moleculares diferentes:
 - **H₁,** 1-(4-R-fenil)imidazolidina-2-tiona: *c1ccc(N2CCNC2=S)cc1; fórmula R—C₉H₉N₂S.
 - **H₃,** N-(4-R-fenil)-4,5-dihidro-1,3-oxazol-2-amina: *c1ccc(NC2=NCCO2)cc1; fórmula R—C₉H₉N₂O.
- **9.6(ii): H₁ y H₂,** isómeros constitucionales:
 - **H₁** se especifica arriba.
 - **H₂,** N-(4-R-fenil)-4,5-dihidro-1,3-tiazol-2-amina: *c1ccc(NC2=NCCS2)cc1.
 - Ambos tienen la fórmula R—C₉H₉N₂S.
- **9.6(iii): H₅ y H₇,** estereoisómeros geométricos:
 - **H₅,** (Z)-N-(4-R-fenil)-1,3-tiazolidin-2-imina: *c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1.
 - **H₇,** (E)-N-(4-R-fenil)-1,3-tiazolidin-2-imina: *c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1.

Solución

9.1 — Identificación de A, B y C

El material de partida, el ácido 4-aminobenzoico, es Nc1ccc(C(=O)O)cc1. El metanol, CO, y el ácido sulfúrico, OS(=O)(=O)O, llevan a cabo la esterificación de Fischer:



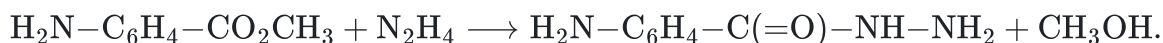
Los sustituyentes amino y derivados del carboxilo permanecen en posición para durante todo el proceso. El agua es O.

El carbonato de potasio, [K⁺] · [K⁺] · [O⁻]C(=O)[O⁻], neutraliza el ácido durante el tratamiento de la mezcla de reacción, dando el aminoéster libre **A**. La ecuación ajustada de neutralización del ácido es



Aquí, el sulfato de potasio es [K⁺] · [K⁺] · [O⁻]S(=O)(=O)[O⁻] y el dióxido de carbono es O=C=O.

La hidrazina, NN, ataca entonces al carbonilo del éster. La sustitución nucleófila acílica reemplaza el grupo metoxi por el grupo hidrazino, produciendo **B**:



Por tanto, **B** contiene dos grupos amino primarios: el grupo amino aromático y el grupo amino terminal de la hidrazida.

El TMTD, disulfuro de tetrametiluram, tiene el SMILES CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C. Las transformaciones proporcionadas explican las dos modificaciones diferentes:

- El grupo amino aromático se convierte en —NH—C(=S)—N(CH₃)₂.

- El grupo amino terminal de la hidrazida se convierte en un grupo isotiocianato, dando $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

El **B'** resultante es la **N-isotiocianato-4-(3,3-dimetiltioureido)benzamida**,

CN(C)C(=S)Nc1ccc(C(=O)NN=C=S)cc1, que coincide exactamente con el intermedio proporcionado.

Para completar la explicación, las reacciones proporcionadas permiten establecer una ruta hacia **B'**, y por tanto hacia **C**, con balance atómico. En el extremo hidrazida, las reacciones (1) y (3) generan el isotiocianato y dos moléculas de **ácido dimetilditiocarbámico**, CN(C)C(=S)S. Una molécula de ácido se descompone mediante la reacción (2), suministrando el disulfuro de carbono necesario en la reacción (3); la otra convierte el grupo amino aromático en la tiourea mediante la reacción (5).

Tras cancelar estos intermedios, se obtiene la siguiente ecuación neta ajustada:

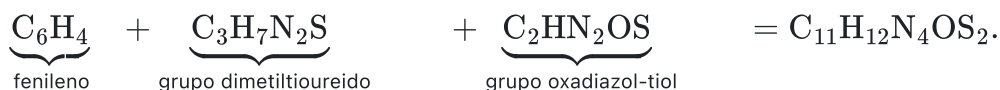


El primer reactivo es **B** y el primer producto es **C**. La indicación «2 equiv.» del esquema experimental especifica la cantidad de reactivo utilizada; la ecuación anterior expresa el consumo neto mínimo a lo largo de esta ruta.

Los productos de pequeño tamaño son dimetilamina, CNC, sulfuro de hidrógeno, S, y azufre elemental. El disulfuro de carbono es S=C=S. Como en el enunciado, S denota un equivalente atómico de azufre elemental; su forma molecular habitual, el octaazufre, es S1SSSSSSS1.

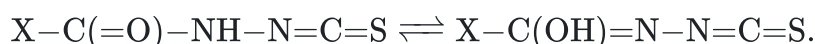
La ciclación de **B'** produce un anillo de cinco miembros que contiene el oxígeno del carbonilo original, los dos nitrógenos de la hidrazida y los dos átomos de carbono pertinentes. Este es el anillo de **1,3,4-oxadiazol** de **C**.

La fórmula se obtiene directamente sumando sus fragmentos estructurales:



9.2 — Tautómero B'' y mecanismo de desplazamiento de electrones

Sea **X** el grupo 4-(3,3-dimetiltioureido)fenilo. La tautomerización pertinente es



Se trata de una **tautomería amida-ácido imídico**: el nitrógeno acílico pierde su protón, el oxígeno gana ese protón y el doble enlace del carbonilo se sustituye por un doble enlace carbono-nitrógeno. Una transferencia de protón asistida por un ácido o una base puede producir este cambio.

Para la ciclación, désignense el carbono del carbonilo original como C_a , su nitrógeno adyacente como N_a , el nitrógeno terminal como N_b y el carbono del isotiocianato como C_b . Por tanto, la cadena de **B''** es



La secuencia precisa de flechas curvas a partir de **B''** es:

1. **Cierre del anillo:** Dibuje una flecha desde un par solitario del oxígeno del hidroxilo hasta C_b . Simultáneamente, dibuje una flecha desde el enlace π $C_b=\text{S}$ hacia el azufre. Esto forma el anillo de cinco miembros con el siguiente orden de átomos:



2. El **zwitterion cíclico oxonio–tiolato** resultante tiene el SMILES

CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NN=C([S-])[OH+]2)cc1. El oxígeno tiene una carga positiva y conserva el hidrógeno; el azufre exocíclico tiene una carga negativa.

3. **Transferencia de protón:** Dibuje una flecha desde el azufre con carga negativa hasta el hidrógeno unido al oxígeno y una flecha desde el enlace O–H de vuelta al oxígeno. Un transportador de protones puede mediar esta transferencia. El producto es el oxadiazol-2-tiol neutro **C**.

La configuración especificada para **B''** sitúa el oxígeno del hidroxilo y la cadena de nitrógenos que continúa a partir de él en el mismo lado del enlace imídico C=N, lo que permite este cierre de cinco miembros.

La **formación directa a partir de B'** también es posible. El oxígeno del carbonilo ataca a C_b , mientras que los electrones π de $C_b=S$ se desplazan hacia el azufre. El **oxonio–tiolato cíclico derivado del carbonilo** resultante es CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+]C([S-])=NN2)cc1.

La transferencia del protón del grupo N–H acíclico al azufre, seguida de la donación del par solitario del nitrógeno al enlace C_a-N_a y del desplazamiento de los electrones π de $C_a=O$ hacia el oxígeno, da el mismo **C**.

La forma tiol de **C** es tautómera de la **5-[4-(3,3-dimetiltioureido)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-tiona**, CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1. En esa representación, el protón está en un nitrógeno del anillo y el azufre exocíclico está unido al carbono mediante un doble enlace.

9.3 — Identificación de E y F

A partir de este punto, se emplea Ar para representar el grupo 4-R-fenilo. En la representación tiol utilizada anteriormente, **R** es el sustituyente 5-sulfanil-1,3,4-oxadiazol-2-ilo.

El cloruro de hidrógeno, Cl , favorece la escisión del grupo dimetiltiourea de **C**. La protonación captura la dimetilamina saliente en forma de **cloruro de dimetilamonio**, $C[NH_2^+]C \cdot [Cl^-]$:



Así, **D** es el **5-(4-isotiocianatofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol**, S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.

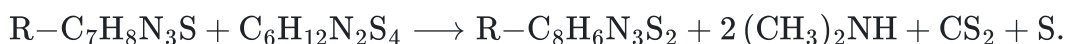
La hidrazina ataca al carbono electrófilo del isotiocianato. La transferencia de protón da la tiosemicarbazida **E**, sin eliminación de una molécula pequeña:



El tratamiento de **E** con TMTD convierte su grupo terminal $-NH_2$ en $-N=C=S$. El intermedio es la **N-isotiocianato-N'-(4-R-fenil)tiourea**, *c1ccc(NC(=S)NN=C=S)cc1.

Este intermedio se cicla de forma análoga a **B'**, pero ahora el **azufre** del tiocarbonilo original se convierte en el heteroátomo del anillo. Por tanto, el producto contiene un anillo de **1,3,4-tiadiazol**, dando **F**.

Una ecuación neta con balance atómico, en la que el ácido dimetilditiocarbámico generado se expresa en su forma descompuesta, es



La fórmula de **F**, excluyendo R, que permanece inalterado, es

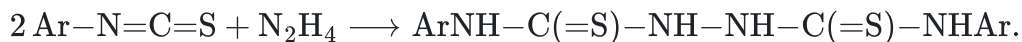


como se requiere.

El tautómero tiona correspondiente es la **5-[(4-R-fenil)amino]-1,3,4-tiadiazol-2(3H)-tione**,
*c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1.

9.4 — Identificación de D' y efecto del orden de adición

Ambos átomos de nitrógeno de la hidrazina pueden reaccionar con moléculas de isotiocianato. La adición de dos equivalentes de **D** da



Este es **D'**, el bisaducto especificado en las respuestas.

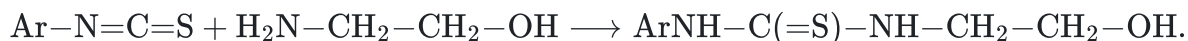
Su fórmula contiene dos grupos fenilo para-disustituídos, dos carbonos tiocarbonílicos y cuatro grupos NH:



Cuando **D** se añade lentamente a un exceso de hidrazina, una molécula entrante de **D** encuentra preferentemente hidrazina libre, formando **E**. Cuando se añade hidrazina a una disolución rica en **D**, el **E** formado inicialmente puede reaccionar de nuevo a través del grupo amino terminal que le queda, produciendo **D'**.

9.5 — Identificación de G

La etanolamina, **2-aminoetan-1-ol**, tiene el SMILES NCCO. Su grupo amino ataca al carbono del isotiocianato con mayor facilidad que su grupo hidroxilo. La adición y la transferencia de protón dan **G**:



No se pierde ningún átomo. Por consiguiente, la fórmula, excluyendo R, es



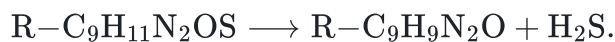
9.6 — Clasificación de los productos heterocíclicos

El catalizador, el ácido *p*-toluenosulfónico, tiene el SMILES Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

La formación de los productos seleccionados que contienen azufre puede expresarse mediante una ecuación ajustada de deshidratación:



En cambio, la formación del producto **H₃**, que contiene oxígeno, corresponde a la pérdida de sulfuro de hidrógeno:



9.6(i): Fórmulas moleculares diferentes — H₁ y H₃.

H₁ contiene azufre y tiene la fórmula $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$. **H₃** contiene oxígeno en su lugar y tiene la fórmula $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$. Por tanto, sus fórmulas moleculares son diferentes.

9.6(ii): Isómeros constitucionales — H₁ y H₂.

Ambos tienen la fórmula $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, pero la conectividad de sus átomos es diferente:

- En **H₁**, ambos átomos de nitrógeno forman parte del anillo y el azufre es un azufre de tiona exocíclico.

- En **H₂**, el azufre y un nitrógeno forman parte del anillo, mientras que el nitrógeno unido al grupo arilo es exocíclico.

Por tanto, son isómeros constitucionales.

9.6(iii): Estereoisómeros — **H₅** y **H₇**.

Ambos tienen la misma conectividad del anillo de tiazolidina y un enlace exocíclico **C=N—Ar**. Difieren en la configuración alrededor de ese doble enlace.

En el carbono imínico, el azufre tiene mayor prioridad CIP que el nitrógeno. En el nitrógeno imínico, el grupo arilo tiene mayor prioridad que la posición del par solitario. En los dibujos proporcionados:

- **H₅**: El grupo arilo y el azufre del anillo están en el **mismo lado** del doble enlace exocíclico, dando la configuración **Z**.
- **H₇**: Están en **lados opuestos**, dando la configuración **E**.

Los enlaces direccionales de los SMILES de las respuestas codifican esta distinción.

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