

IChO 2017

Problemas teóricos y soluciones · Nakhon Pathom, Tailandia · 11 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2017/

Problema 1: Producción de propeno mediante catalizadores heterogéneos

El propeno o propileno es uno de los productos químicos más valiosos para la industria petroquímica de Tailandia y de todo el mundo. Un buen ejemplo del uso comercial del propeno es la producción de polipropileno (PP).

Parte A.

El propeno puede sintetizarse mediante la deshidrogenación directa del propano en presencia de un catalizador heterogéneo. Sin embargo, esta reacción no es económicamente viable debido a la naturaleza de la propia reacción. Dé una explicación concisa para cada una de las preguntas siguientes. Información adicional: $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ y $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, donde H_{bond} se refiere a la entalpía media de enlace del enlace químico indicado.

1.1 ¿Cuál es la variación de entalpía de la deshidrogenación directa del propano? Muestre sus cálculos y exprese su respuesta en función de $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

1.2 Es difícil aumentar la cantidad de propeno aumentando la presión a temperatura constante. ¿Qué ley o principio explica mejor este fenómeno? Seleccione su respuesta marcando «✓» en uno de los círculos vacíos.

- ☐ Ley de Boyle
- ☐ Ley de Charles
- ☐ Ley de Dalton
- ☐ Ley de Raoult
- ☐ Principio de Le Chatelier

1.3 Inicialmente, el sistema se encuentra en equilibrio. De acuerdo con la pregunta **1.1**, ¿cuáles son los conjuntos de signos correctos para las siguientes variables termodinámicas del sistema en la deshidrogenación directa del propano? Seleccione sus respuestas marcando «✓» en las casillas vacías que correspondan.

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	–	+	+	menor
☐	–	+	–	mayor
☐	–	–	+	menor
☐	–	–	–	mayor

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	+	+	+	menor
☐	+	+	-	mayor
☐	+	-	+	menor
☐	+	-	-	mayor

☐ Ninguna de las anteriores es correcta

* Con respecto a la temperatura inicial, a la misma presión parcial.

Parte B.

Una reacción más adecuada para producir grandes cantidades de propeno es la *deshidrogenación oxidativa* (ODH), que utiliza catalizadores sólidos, como los óxidos de vanadio, en presencia de oxígeno molecular gaseoso. Aunque este tipo de reacción sigue siendo objeto de intensa investigación y desarrollo, sus perspectivas para la producción de propeno a escala industrial superan las de la deshidrogenación directa.

1.4 La velocidad global de consumo de propano en la reacción es

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_6}} + \frac{p^0}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}}$$

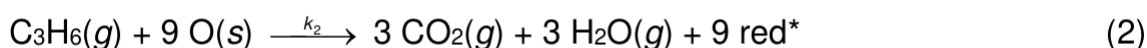
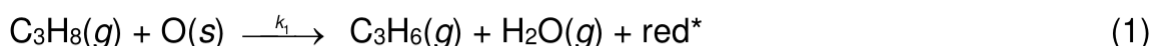
donde k_{red} y k_{ox} son las constantes de velocidad de la reducción del catalizador de óxido metálico por el propano y de la oxidación del catalizador por el oxígeno molecular, respectivamente, y p^0 es la presión estándar de 1 bar. En algunos experimentos se observó que la velocidad de oxidación del catalizador es 100,000 veces mayor que la de oxidación del propano. La expresión experimental es

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{p^0}$$

donde k_{obs} es la constante de velocidad observada (0.062 mol s^{-1}). Si se hace pasar continuamente propano y oxígeno por el reactor que contiene el catalizador a una presión total de 1 bar, determine los valores de k_{red} y k_{ox} cuando la presión parcial del propano es de 0.10 bar. Suponga que la presión parcial del propeno es despreciable.

Parte C.

El catalizador de óxido metálico contiene átomos de oxígeno en su superficie que actúan como sitios activos para la ODH. Si se representa un sitio reducido mediante red^* y un átomo de oxígeno en la superficie del catalizador mediante $\text{O}(s)$, uno de los mecanismos propuestos para la ODH en presencia del catalizador puede escribirse de la siguiente manera:



Dado que

$$\beta = \frac{\text{número de sitios reducidos}}{\text{número total de sitios activos}}$$

Las leyes de velocidad de las 3 etapas anteriores son:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta)$$

y

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

1.5 Suponiendo que la cantidad de átomos de oxígeno en la superficie permanece constante en todo momento durante la reacción, calcule β en función de

$$k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_2\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}, \text{ y } p_{\text{O}_2}.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** $\Delta H \approx +0.36 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. La reacción es endotérmica.
- **1.2:** Marque **Principio de Le Chatelier**.
- **1.3:** Marque las **filas quinta y sexta**: (+, +, +, menor) y (+, +, -, mayor), en el orden ($\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*$).
- **1.4:** $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ y $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$.
- **1.5:** Utilizando el subíndice corregido del propano,

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

Solución

Las especies moleculares utilizadas a continuación son propano CCC, propeno C=CC, hidrógeno [H] [H], oxígeno molecular O=O, agua O y dióxido de carbono O=C=O. Los átomos de oxígeno adsorbidos y los sitios reducidos del catalizador pertenecen a una superficie sólida no especificada, por lo que sus enlaces superficiales no tienen una representación SMILES molecular definida de manera única.

1.1 — Entalpía de la deshidrogenación directa

La reacción ajustada es



El propano contiene dos enlaces simples carbono-carbono y ocho enlaces carbono-hidrógeno. Los productos contienen un enlace simple carbono-carbono, un enlace doble carbono-carbono, seis enlaces carbono-hidrógeno y un enlace hidrógeno-hidrógeno.

Utilizando las entalpías medias de enlace,

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})] \\ &= H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) - H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) - H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}). \end{aligned}$$

Sea $D = H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. Las relaciones proporcionadas dan

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx \boxed{+0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})}.\end{aligned}$$

El resultado tiene las mismas unidades de energía molar que la entalpía de enlace. Su signo positivo indica que la reacción es **endotérmica**.

1.2 — Efecto de la presión

La reacción directa aumenta el número de moléculas gaseosas de una a dos:



Según el **principio de Le Chatelier**, aumentar la presión mediante compresión a temperatura constante favorece el lado con menos moléculas gaseosas. Por tanto, el equilibrio se desplaza hacia el propano, lo que reduce la cantidad de propeno en el equilibrio.

Marque **Principio de Le Chatelier**.

1.3 — Signos de las variables termodinámicas tras cambiar la temperatura

Del apartado 1.1,

$$\Delta H > 0.$$

A la temperatura de equilibrio inicial T_0 ,

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0\Delta S = 0.$$

Por consiguiente,

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

lo que concuerda con el aumento del número de moléculas gaseosas.

A presiones parciales constantes,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

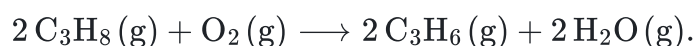
Así, al cambiar la temperatura con respecto al equilibrio inicial se obtiene:

Cambio de temperatura	ΔH	ΔS	ΔG
Temperatura menor	+	+	+
Temperatura mayor	+	+	-

Marque las **filas quinta y sexta**. Estos signos describen la perturbación de temperatura a las presiones parciales especificadas. Una vez que la composición alcanza su nuevo equilibrio, la energía de Gibbs de reacción vuelve a ser cero.

1.4 — Constantes de velocidad de reducción y oxidación

La reacción global ajustada de deshidrogenación oxidativa es



Las expresiones cinéticas deben utilizar la presión parcial del **propano**, $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$, siempre que describan el consumo de propano.

Para la mezcla de propano y oxígeno indicada, con cantidades despreciables de productos,

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

La velocidad experimental de consumo es

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

Definamos los dos términos cinéticos ponderados por la presión

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

Entonces, la expresión de velocidad dada se convierte en

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

Interpretando la comparación de velocidades indicada como $b = 10^5 a$,

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

La comparación con la expresión experimental da

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}} (1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

La constante de oxidación se obtiene de la misma comparación de velocidades:

$$\frac{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

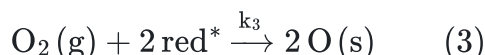
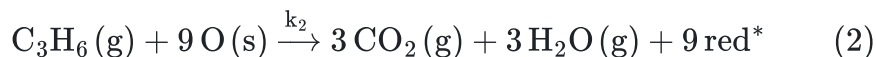
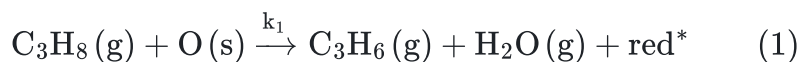
por lo que

$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Ambas constantes tienen unidades de mol s^{-1} , porque los factores de presión de estas expresiones son adimensionales.

1.5 — Fracción de sitios reducidos en estado estacionario

Las tres reacciones proporcionadas son



Aquí, $\text{O} (\text{s})$ representa un átomo de oxígeno en la superficie del catalizador, tal como se define en el enunciado.

Cada vez que ocurre la etapa 1 se consume un átomo de oxígeno superficial; la etapa 2 consume nueve; la etapa 3 aporta dos. Por tanto, para que el número de átomos de oxígeno superficial permanezca constante, se requiere

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

Utilizando las leyes de velocidad proporcionadas, con el subíndice del propano corregido,

$$2k_3p_{O_2}\beta = k_1p_{C_3H_8}(1 - \beta) + 9k_2p_{C_3H_6}(1 - \beta).$$

Factorizando el miembro derecho:

$$2k_3p_{O_2}\beta = (k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6})(1 - \beta).$$

Despejando β ,

$$\beta = \frac{k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6}}{k_1p_{C_3H_8} + 9k_2p_{C_3H_6} + 2k_3p_{O_2}}.$$

Los factores 9 y 2 proceden del balance de átomos de oxígeno. Los exponentes de la presión y del grado de recubrimiento siguen siendo los proporcionados explícitamente en el enunciado.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Efecto isotópico cinético (KIE) y energía vibracional del punto cero (ZPE)

Cálculo de la ZPE y del KIE

El efecto isotópico cinético (KIE) es un fenómeno asociado a un cambio en la constante de velocidad de la reacción cuando uno de los átomos se sustituye por uno de sus isótopos. El KIE puede utilizarse para confirmar si un determinado enlace con el hidrógeno se rompe en la reacción. El modelo del oscilador armónico se utiliza para estimar la diferencia de velocidad entre la activación del enlace C–H y la del enlace C–D (D – deuterio).

La frecuencia vibracional (ν) descrita por el modelo del oscilador armónico es

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

donde k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida.

Las energías vibracionales de la molécula vienen dadas por

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

donde n es el número cuántico vibracional, cuyos valores posibles son 0, 1, 2, ... La energía del nivel vibracional más bajo (E_n para $n = 0$) se denomina **energía vibracional del punto cero (ZPE)**.

2.1 Calcule la masa reducida de C–H (μ_{CH}) y de C–D (μ_{CD}) en unidades de masa atómica.

Suponga que la masa del deuterio es el doble que la del hidrógeno.

Nota: Si un estudiante no puede calcular los valores de μ_{CH} y μ_{CD} , puede utilizar $\mu_{CH} = 1.008$ y $\mu_{CD} = 2.016$ en los apartados siguientes de la pregunta. Los valores dados no son necesariamente próximos a los valores correctos.

2.2 Sabiendo que la constante de fuerza (k) de la vibración de estiramiento de C–H es la misma que la de la vibración de estiramiento de C–D, y que la frecuencia de estiramiento de C–H es 2900 cm^{-1} , determine la frecuencia de estiramiento correspondiente de C–D (en cm^{-1}).

2.3 A partir de las frecuencias de estiramiento de C–H y C–D de la pregunta **2.2**, calcule las energías vibracionales del punto cero (ZPE) de las vibraciones de estiramiento de C–H y C–D en kJ mol^{-1} .

Nota: Si un estudiante no puede calcular los valores de la ZPE en **2.3**, puede utilizar $ZPE_{CH} = 7.23\text{ kJ mol}^{-1}$ y $ZPE_{CD} = 2.15\text{ kJ mol}^{-1}$ en los apartados siguientes de la pregunta. Los valores dados no son necesariamente próximos a los valores correctos.

Efecto isotópico cinético (KIE)

Debido a la diferencia entre las energías vibracionales del punto cero, se espera que un compuesto con hidrógeno y sus correspondientes compuestos deuterados reaccionen a velocidades diferentes.

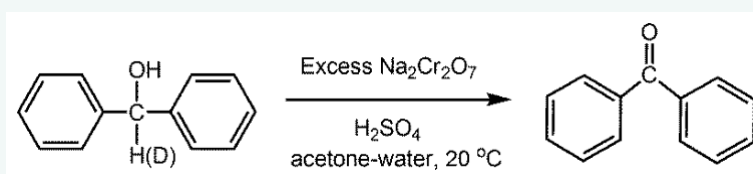
Para las reacciones de disociación de los enlaces C–H y C–D, las energías de ambos estados de transición son idénticas, al igual que las de ambos productos. Por tanto, el efecto isotópico está determinado por la diferencia entre las ZPE de los enlaces C–H y C–D.

2.4 Calcule la diferencia de energía de disociación de enlace (BDE) entre el enlace C–D y el enlace C–H ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) en kJ mol^{-1} .

2.5 Suponga que la energía de activación (E_a) de la ruptura del enlace C–H/C–D es aproximadamente igual a la energía de disociación de enlace y que el factor de Arrhenius es el mismo para la ruptura de los enlaces C–H y C–D. Determine la constante de velocidad relativa para la ruptura del enlace C–H/C–D (k_{CH}/k_{CD}) a 25°C .

Uso del KIE para estudiar el mecanismo de reacción

Se estudió la oxidación del difenilmetanol no deuterado y deuterado utilizando un exceso de ácido crómico.



2.6 Sea C_0 la concentración inicial del difenilmetanol no deuterado o del difenilmetanol deuterado, y C_t su concentración en el instante t . El experimento dio lugar a dos gráficas (Figura 2a y Figura 2b), a partir de las cuales puede determinarse la constante de velocidad de primer orden.

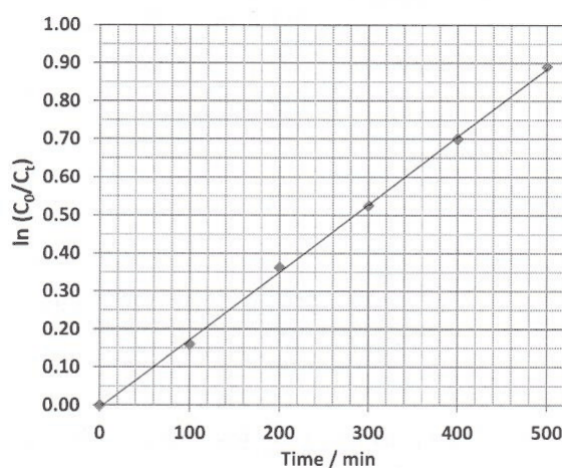


Figura 2a

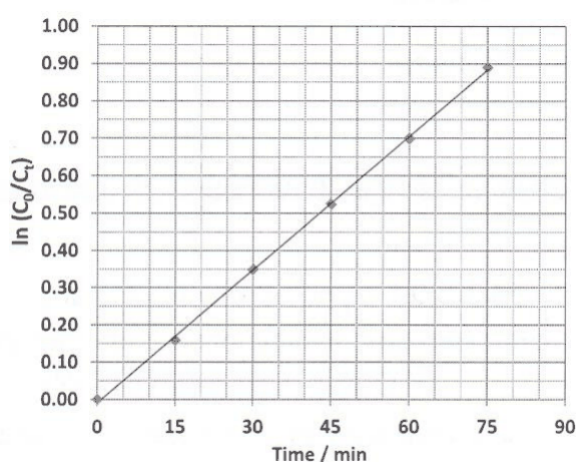


Figura 2b

¿Qué gráfica debe corresponder a la oxidación del difenilmetanol no deuterado y cuál a la oxidación del difenilmetanol deuterado?

Para cada afirmación, seleccione su respuesta marcando «✓» en una de las casillas.

La oxidación del difenilmetanol no deuterado:

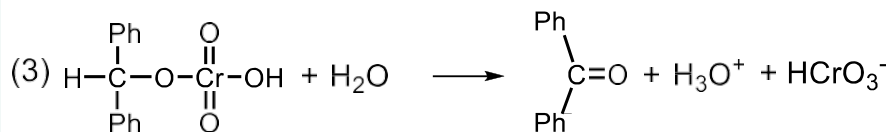
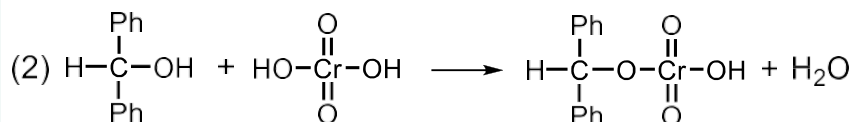
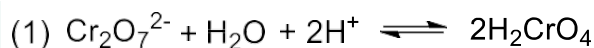
- ☐ Figura 2a
- ☐ Figura 2b

La oxidación del deuterado

- ☐ Figura 2a
- ☐ Figura 2b

2.7 Determine k_{CH} , k_{CD} (en min^{-1}) y k_{CH}/k_{CD} para esta reacción a partir de las gráficas de la pregunta **2.6**.

2.8 Se ha propuesto el siguiente mecanismo:



Según la información de **2.6** y **2.7**, ¿qué etapa debe ser la determinante de la velocidad?

Seleccione su respuesta marcando «✓» en una de las casillas correspondientes:

- ☐ Etapa (1)
☐ Etapa (2)
☐ Etapa (3)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** $\mu_{CH} = 0.9299 \text{ u}, \quad \mu_{CD} = 1.726 \text{ u}.$
- **2.2:** $\tilde{\nu}_{CD} = 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}.$
- **2.3:** $ZPE_{CH} = 17.35 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad ZPE_{CD} = 12.73 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- **2.4:** $BDE_{CD} - BDE_{CH} = +4.61 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- **2.5:** $k_{CH}/k_{CD} = 6.43$ a $25^\circ\text{C}.$
- **2.6:** Difenilmetanol no deuterado: **Figura 2b**. Difenilmetanol deuterado: **Figura 2a**.
- **2.7:** $k_{CH} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CD} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7.$
- **2.8:** La **etapa (3)** es la etapa determinante de la velocidad.

Solución

En los cálculos se utilizan las masas atómicas estándar

$$m_C = 12.01 \text{ u}, \quad m_H = 1.008 \text{ u}, \quad m_D = 2m_H = 2.016 \text{ u},$$

y las constantes

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Aquí, $\tilde{\nu} = \nu/c$ representa el número de onda espectroscópico en cm^{-1} .

2.1 — Masas reducidas

Para dos átomos enlazados,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\mu_{CH} &= \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}}, \\ \mu_{CD} &= \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}.\end{aligned}$$

2.2 — Número de onda de estiramiento de C–D

Para constantes de fuerza iguales, tanto la frecuencia como el número de onda son proporcionales a $\mu^{-1/2}$. Así,

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

Utilizando las masas reducidas sin redondear,

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

La mayor masa reducida disminuye la frecuencia de estiramiento.

2.3 — Energías vibracionales del punto cero

Para $n = 0$, la energía por oscilador es $\frac{1}{2}h\nu$. Por tanto, la energía molar del punto cero es

$$ZPE = \frac{1}{2}N_A h\nu = \frac{1}{2}N_A h c \tilde{\nu}.$$

Con c expresada en cm s^{-1} ,

$$\frac{1}{2}N_A h c = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned}ZPE_{CH} &= (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ ZPE_{CD} &= (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Los valores sin redondear, 17.34585 y 12.73138 kJ mol^{-1} , se conservan para los cálculos siguientes.

2.4 — Diferencia entre las energías de disociación de enlace

Sea D_e la diferencia de energía entre el mínimo del potencial del enlace y los productos disociados. Bajo las suposiciones indicadas, D_e es la misma para ambos isótopos. La disociación parte del estado vibracional fundamental, por lo que

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

Al restar se obtiene

$$\begin{aligned}
 BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\
 &= 17.34585 - 12.73138 \\
 &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

El enlace C–D requiere más energía para disociarse porque su estado vibracional fundamental tiene una energía menor.

2.5 — Constante de velocidad relativa a 25 °C

La ecuación de Arrhenius es

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Con factores preexponenciales iguales,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp\left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT}\right).$$

Utilizando $E_a \approx BDE$, la diferencia entre las energías de activación es $4.61447 \text{ kJ mol}^{-1}$. A $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp\left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}\right] = \boxed{6.43}.$$

Así, este modelo predice que la ruptura de C–H es unas 6.4 veces más rápida.

2.6 — Identificación de las gráficas

Los compuestos orgánicos son:

Compuesto	SMILES
Difenilmetanol no deuterado, también llamado benzhidrol	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Difenilmetanol deuterado en el carbono metínico	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Benzofenona, el producto de oxidación	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

El deuterio está unido al carbono, como se muestra en el esquema de reacción. Ninguno de los sustratos tiene un centro estereogénico porque los dos grupos fenilo son idénticos.

Para una desaparición de primer orden,

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt.$$

Por tanto, la pendiente de cada gráfica es su constante de velocidad. Con el oxidante en exceso, estas son constantes de velocidad observadas de seudoprimer orden.

La Figura 2b alcanza el mismo valor de $\ln(C_0/C_t)$ en un tiempo mucho menor que la Figura 2a. Por tanto, representa el sustrato no deuterado, que reacciona más rápidamente.

Las selecciones en la hoja de respuestas son:

- **Difenilmetanol no deuterado:** marque **Figura 2b**.
- **Difenilmetanol deuterado:** marque **Figura 2a**.

2.7 — Constantes de velocidad a partir de las gráficas

Utilizando el origen y los puntos claramente legibles próximos a $\ln(C_0/C_t) = 0.70$:

Para la Figura 2b,

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

Para la Figura 2a,

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Calculando el cociente antes de redondear,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

Estas son estimaciones gráficas para el experimento de oxidación a 20 °C.

2.8 — Etapa determinante de la velocidad

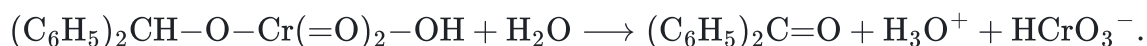
El gran efecto isotópico normal, $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$, indica que la ruptura del enlace carbono–hidrógeno o carbono–deuterio contribuye directamente al estado de transición que determina la velocidad.

En el mecanismo propuesto:

- La **etapa (1)** es un equilibrio ácido–base inorgánico y no implica ningún enlace C–H del sustrato.
- La **etapa (2)** forma el éster de cromato conservando el enlace C–H metínico.
- La **etapa (3)** rompe ese enlace C–H al formarse el grupo carbonilo.

El éster de cromato es el **hidrogenocromato(VI) de difenilmetilo**, $O=[Cr](=O)$

$(O)OC(c1ccccc1)c1ccccc1$. Su eliminación se representa mediante la ecuación ajustada



Las especies adicionales son agua, o; hidronio, $[OH_3^+]$; e hidrogenotrioxidocromato(IV), $HCrO_3^-$, $[O-][Cr](=O)O$.

En la eliminación propuesta, el agua acepta el hidrógeno metínico, los electrones del enlace C–H forman el enlace π del carbonilo y el enlace O–Cr se rompe, transfiriendo su par de electrones hacia el cromo. Los SMILES de las especies de cromo especifican la conectividad formal; no codifican este flujo de electrones, la geometría de coordinación ni el estado de espín.

Por consiguiente, dentro del mecanismo propuesto, marque

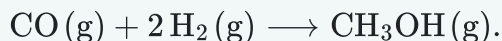
Etapa (3).

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Termodinámica de las reacciones químicas

Parte A.

El metanol se produce comercialmente utilizando una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de óxido de zinc/óxido de cobre:



La entalpía estándar de formación (ΔH_f°) y la entropía absoluta (S°) de cada uno de los tres gases a temperatura ambiente (298 K) y a una presión estándar de 1 bar se indican a continuación.

Gas	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO (g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	-201	240

3.1 Calcule ΔH° , ΔS° , ΔG° y K_p para la reacción a 298 K.

(Si no logra calcular K_p a 298 K en el apartado 3.1, utilice $K_p = 9 \times 10^5$ en los apartados posteriores.)

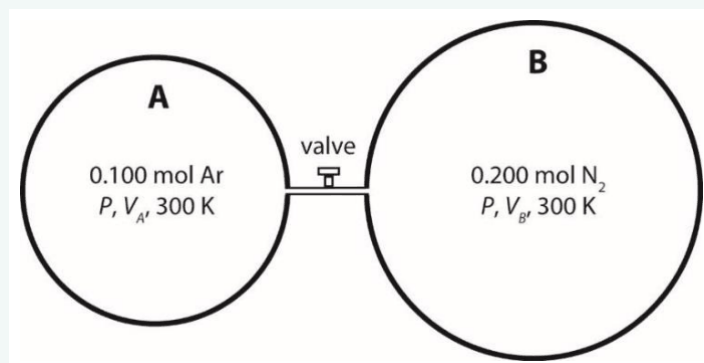
3.2 Un reactor industrial funciona a una temperatura de 600 K. Calcule el valor de K_p a esta temperatura, suponiendo que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura.

(Si no logra calcular K_p a 600 K en el apartado 3.2, utilice $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ en los apartados posteriores.)

3.3 La producción industrial de metanol se basa en introducir en el reactor una corriente gaseosa que contiene 2.00 moles de H₂ por cada mol de CO. Se determinó que la fracción molar de metanol en el gas de salida del reactor era de 0.18. Suponiendo que se alcanza el equilibrio, ¿cuál es la presión total en el reactor a una temperatura elevada de 600 K?

Parte B.

3.4 Considere el siguiente sistema cerrado a 300 K. El sistema consta de 2 compartimentos separados por una válvula cerrada de volumen despreciable (véase la siguiente figura). A la misma presión P , el compartimento A y el compartimento B contienen 0.100 mol de argón gaseoso y 0.200 mol de nitrógeno gaseoso, respectivamente. Los volúmenes de los dos compartimentos, V_A y V_B , se eligen de modo que los gases se comporten como gases ideales.



Tras abrir lentamente la válvula, se deja que el sistema alcance el equilibrio. Se supone que los dos gases forman una mezcla de gases ideales. Calcule la variación de energía libre de Gibbs a 300 K, ΔG .

Si no logra calcular K_p a 298 K en el apartado **3.1**, utilice $K_p = 9 \times 10^5$ en los apartados posteriores.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

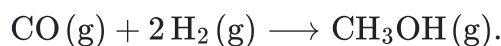
- **3.1:** $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$.
- **3.2:** $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$.
- **3.3:** $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$.
- **3.4:** $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$ para el sistema completo.

Solución

Utilice $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y la presión estándar $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Las constantes de equilibrio definidas mediante p_i/p° son adimensionales.

3.1 — Magnitudes termodinámicas y constante de equilibrio a 298 K

El monóxido de carbono ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$) reacciona con el hidrógeno ($[\text{H}][\text{H}]$) para producir metanol (CO):



La entalpía estándar de reacción es la suma de las entalpías de formación de los productos menos la de los reactivos, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO(g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Análogamente,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH(g)}) - S^\circ(\text{CO(g)}) - 2S^\circ(\text{H}_2\text{(g)}) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Así, a 298 K,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Utilizando $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$,

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 — Constante de equilibrio a 600 K

Con la suposición indicada de que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto,

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

La disminución de K_p al aumentar la temperatura es coherente con el carácter exotérmico de la reacción.

Las constantes alternativas proporcionadas en el enunciado para su uso opcional difieren de las calculadas a partir de la tabla. En el cálculo siguiente se utiliza el valor calculado

$$K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}.$$

3.3 — Presión total del reactor

La alimentación contiene hidrógeno y monóxido de carbono en la misma proporción 2 : 1 en la que se consumen. En consecuencia, los gases sin reaccionar mantienen esta proporción en el equilibrio:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

Dado que $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$,

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

Por consiguiente,

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

Para gases ideales, $p_i = y_i P$, de modo que

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2} \\ &= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.\end{aligned}$$

Despejando P ,

$$\begin{aligned}P &= p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}} \\ &= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}} \\ &= 99.96 \text{ bar}.\end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}}.$$

3.4 — Variación de energía libre de Gibbs al mezclar los gases

Los gases son argón, Ar ([Ar]), y nitrógeno, N₂ (N#N).

Inicialmente, ambos compartimentos tienen la misma temperatura y presión. Por tanto, la ley de los gases ideales da

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

Tras abrir la válvula, la cantidad total de sustancia y el volumen total no cambian. A la misma temperatura, la presión total final es

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

Las fracciones molares finales son

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

Para un gas ideal,

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

Cada gas tiene inicialmente una presión P , y su presión parcial final es $y_i P$. Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i}) \\ &= RT \sum_i n_i \ln\left(\frac{y_i P}{P}\right) \\ &= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}). \end{aligned}$$

Al sustituir los valores se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta G &= (8.314)(300) \left[0.100 \ln\left(\frac{1}{3}\right) + 0.200 \ln\left(\frac{2}{3}\right) \right] \text{ J} \\ &= -476.28 \text{ J}. \end{aligned}$$

Así, para el sistema completo,

$$\boxed{\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}}.$$

El valor negativo refleja que la mezcla se produce espontáneamente. Para esta mezcla de gases ideales, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, y la entropía aumenta en

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

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 4: Electroquímica

Parte A. Pila galvánica

El experimento se realiza a 30.00°C. La celda electroquímica está formada por una semicelda de hidrógeno $[\text{Pt}(\text{s}) \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})]$ que contiene un electrodo de platino metálico sumergido en una disolución tampón bajo una presión de hidrógeno gaseoso. Esta semicelda de hidrógeno está conectada a una semicelda constituida por una lámina de un metal (**M**) sumergida en una disolución de $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ de concentración desconocida. Las dos semiceldas están conectadas mediante un puente salino, como se muestra en la Figura 1.

Nota: Los potenciales estándar de reducción se indican en la Tabla 1.

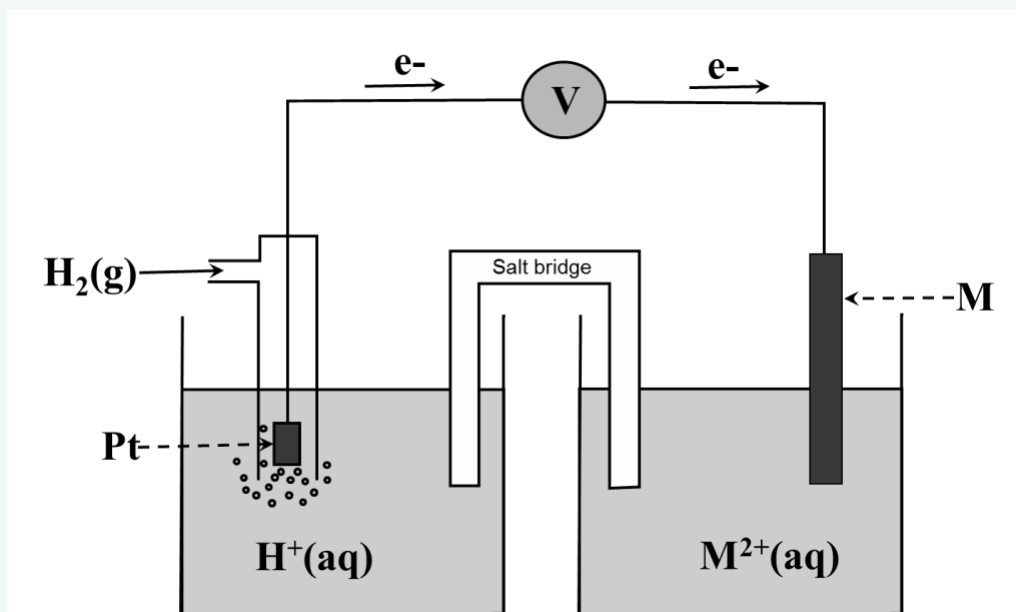


Figura 1 La pila galvánica

Tabla 1. Potencial estándar de reducción (intervalo 298-308 K)

Semirreacción	$E^\circ (\text{V})$ -
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257

Semirreacción	E° (V)-
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4.1 Si el cociente de reacción (Q) de la pila galvánica completa es igual a 2.18×10^{-4} a 30.00 °C, la fuerza electromotriz es +0.450 V. Calcule el valor del potencial estándar de reducción (E°) e identifique el metal «M».

Nota: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 Escriba la ecuación ajustada de la reacción redox espontánea de la pila galvánica.

4.3 La concentración desconocida de la disolución de $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ de la pila (Figura 1) puede determinarse mediante una valoración yodométrica. Se introduce una alícuota de 25.00 cm³ de la disolución de $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ en un matraz Erlenmeyer y se añade un exceso de KI. Para alcanzar el punto de equivalencia se requiere un volumen de 25.05 cm³ de una disolución de tiosulfato de sodio de concentración 0.800 mol dm⁻³. Escriba todas las reacciones redox asociadas a esta valoración y calcule la concentración de la disolución de $\text{M}^{2+}(\text{aq})$.

Nota: Si el estudiante no puede hallar la respuesta, puede utilizar 0.950 mol dm⁻³ como concentración de M^{2+} en los cálculos posteriores.

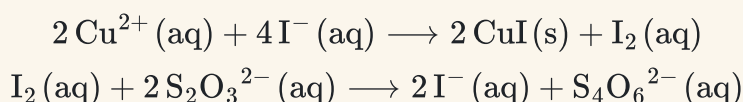
4.4 En la Figura 1, si la semicelda de hidrógeno se encuentra bajo una presión de hidrógeno gaseoso de 0.360 bar y el electrodo de platino está sumergido en 500 cm³ de una disolución tampón que contiene 0.050 mol de ácido láctico (HC₃H₅O₃) y 0.025 mol de lactato de sodio (C₃H₅O₃Na), la fuerza electromotriz medida de la pila galvánica es +0.534 V. Calcule el pH de la disolución tampón y la constante de disociación (K_a) del ácido láctico a 30.00 °C.

Nota: Si el estudiante no puede hallar la respuesta, puede utilizar 3.46 como pH de la disolución tampón en los cálculos posteriores.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** $E^\circ = +0.340$ V; el metal **M es cobre, Cu**.
- **4.2:** $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.
- **4.3:** $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$. Las reacciones son:



- **4.4:** $\text{pH} = 3.50$ y $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$.

Solución

Utilizamos $T = 303.15$ K, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Así,

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

Para los cálculos de concentración, las actividades se aproximan mediante las concentraciones divididas por $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; la presión del gas se divide por $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

4.1

Las flechas del flujo de electrones muestran que el electrodo de hidrógeno es el ánodo y el electrodo metálico es el cátodo. La reducción de un ion metálico requiere dos electrones:



Por tanto, $n = 2$. Al combinar

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

con la relación dada, se obtiene la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

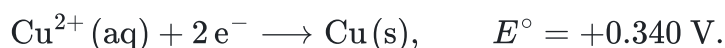
Por consiguiente,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\
 &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\
 &= 0.339882 \text{ V} \\
 &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}.
 \end{aligned}$$

Como el potencial estándar de reducción del hidrógeno es cero,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ} - E_{\text{hydrogen}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ}.$$

La entrada correspondiente es la reducción de los iones cobre(II), Cu^{2+} , SMILES [Cu+2], a cobre:



Así, $\boxed{\text{M} = \text{Cu}}$.

4.2

El hidrógeno, H_2 , SMILES [H][H], se oxida a iones hidrógeno (protones), H^{+} , SMILES [H+].

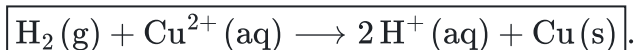
Ánodo:



Cátodo:



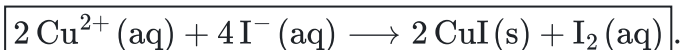
Al sumar las semirreacciones se obtiene



Los átomos y la carga están equilibrados, y el potencial positivo de la pila confirma que este sentido de reacción es espontáneo en las condiciones indicadas. El platino conduce los electrones y cataliza la reacción del electrodo de hidrógeno.

4.3

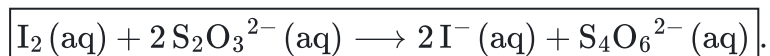
Los iones yoduro, I^{-} , SMILES [I-], reducen el cobre(II) a cobre(I), Cu^{+} , SMILES [Cu+]. El cobre(I) precipita como yoduro de cobre(I), poco soluble, lo que impulsa la reacción:



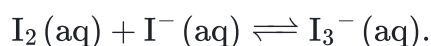
La composición del yoduro de cobre(I) puede representarse como $[\text{Cu}+][\text{I}-]$; esta notación representa una unidad fórmula iónica, no la red cristalina del sólido.

Cada ion cobre(II) acepta un electrón. Dos iones yoduro pierden dos electrones para formar una molécula de yodo, mientras que otros dos iones yoduro se incorporan al precipitado.

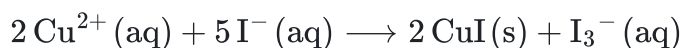
El yodo liberado, I_2 , SMILES I I, se valora con tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)[S-]. El tiosulfato se oxida a tetratiónato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]:



En presencia de un exceso de yoduro, el yodo forma triyoduro, I_3^{-} , SMILES I [I-] I:



Este es un equilibrio de formación de un complejo, no una reacción redox adicional. El triyoduro es lineal; la notación SMILES no especifica esa geometría. De manera equivalente, las dos etapas redox pueden escribirse como



y



Ambas representaciones dan la misma estequiometría:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2n(\text{yodo liberado}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

La cantidad de tiosulfato utilizada es

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

o, con tres cifras significativas,

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

4.4

Para la reacción global de 4.2, la actividad del cobre sólido es la unidad, de modo que

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

Utilizando el potencial tabulado del cobre, $E^\circ = 0.340 \text{ V}$, y conservando la concentración sin redondear de 4.3,

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

Como $\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Así,

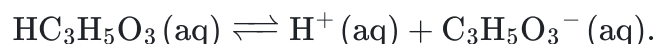
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El ácido láctico, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, es el ácido 2-hidroxipropanoico, SMILES CC(O)C(=O)O. Su base conjugada es el lactato, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, SMILES CC(O)C(=O)[O-]. El lactato de sodio tiene la representación SMILES de sus componentes CC(O)C(=O)[O-].[Na+]. El problema no especifica ningún estereoisómero, por lo que no se asignan etiquetas estereoquímicas.

La disociación ácida es



Las concentraciones formales en 0.500 dm^3 son

$$C_{\text{acid}} = \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_{\text{lactate}} = \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando la aproximación habitual para una disolución tampón,

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]}$$

$$= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100}$$

$$= 1.5986 \times 10^{-4}.$$

Al tener en cuenta la pequeña disociación adicional del ácido láctico, con $h = [\text{H}^+]$ y despreciando la autoionización del agua, se obtiene

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

Ambos tratamientos dan, con la precisión de las cantidades de los componentes de la disolución tampón,

$$\boxed{K_a = 1.6 \times 10^{-4}}.$$

Aquí K_a es adimensional, al utilizar concentraciones normalizadas por c° .

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Fosfato y silicato en el suelo

La distribución y la movilidad del fósforo en el suelo suelen estudiarse mediante extracción secuencial. La extracción secuencial se lleva a cabo utilizando reactivos ácidos o alcalinos para fraccionar el fósforo inorgánico del suelo. Se realizó la extracción y el análisis de una muestra de suelo de la siguiente manera:

Parte A. Determinación del fosfato (PO_4^{3-}) y del silicato (SiO_4^{4-}) totales

Se somete una muestra de suelo de 5.00 gramos a digestión hasta obtener un volumen final de 50.0 cm^3 de disolución de digestión, en la que se disuelven todo el fósforo y todo el silicio. Se analiza el extracto para determinar las concentraciones totales de fósforo y silicio. Se obtiene que las concentraciones de fósforo y silicio son 5.16 mg dm^{-3} y 5.35 mg dm^{-3} , respectivamente.

5.1.1 Determine la masa de PO_4^{3-} en mg por cada 1.00 g de suelo.

5.1.2 Determine la masa de PO_4^{3-} en mg por cada 1.00 g de suelo.

Parte B. Determinación del PO_4^{3-} disponible en el extracto ácido

El fosfato puede analizarse mediante el método del azul de molibdeno. Un mol de fosfato se convierte en un mol del compuesto azul de molibdeno. Este método se utiliza para determinar el fosfato en el extracto ácido. La absorbancia (A) y la transmitancia (T) se registran a 800 nm. La absorptividad molar del compuesto azul de molibdeno es $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y todas las mediciones se realizan en una cubeta de 1.00 cm.

La transmitancia y la absorbancia vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$T = I/I_0$$
$$A = \log(I_0/I)$$

donde I es la intensidad de la luz transmitida e I_0 es la intensidad de la luz incidente.

5.2.1 Cuando se analiza una muestra que contiene una concentración elevada de fosfato, se utiliza una disolución de referencia de $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ del compuesto azul de molibdeno para ajustar la absorbancia a cero. A continuación, se mide la transmitancia de la disolución de la muestra y se obtiene un valor de 0.55. Calcule la concentración de fosfato (mol dm^{-3}) en la disolución de la muestra.

Parte C. Determinación de PO_4^{3-} y SiO_4^{4-} en el extracto alcalino

Tanto los iones fosfato como los iones silicato pueden reaccionar con el molibdato en disolución alcalina, produciendo molibdofosfato y molibdatosilicato de color amarillo. La posterior reducción con ácido ascórbico produce compuestos de azul de molibdeno de color intenso. Ambos complejos presentan un máximo de absorción a 800 nm. La adición de ácido tartárico ayuda a evitar la interferencia del silicato en la determinación del fosfato.

Se preparan dos series de disoluciones patrón de fosfato, una tratada con ácido tartárico y otra sin él, mientras que una serie de disoluciones patrón de silicato no se trata con ácido tartárico. Las ecuaciones lineales obtenidas a partir de esas curvas de calibración son las siguientes:

Condiciones	Ecuaciones lineales
Fosfato con y sin ácido tartárico	$y = 6720x_1$
Silicato sin ácido tartárico	$y = 868x_2$

y es la absorbancia a 800 nm,

x_1 es la concentración de fosfato en mol dm^{-3} ,

x_2 es la concentración de silicato en mol dm^{-3}

Las absorbancias a 800 nm de la fracción alcalina del extracto de suelo tras el tratamiento con y sin ácido tartárico son 0.267 y 0.510, respectivamente.

5.3.1 Calcule la concentración de fosfato en el extracto alcalino del suelo en mol dm^{-3} y calcule la concentración correspondiente de fósforo en mg dm^{-3} .

5.3.2 Calcule la concentración de silicato de la muestra de suelo en la fracción alcalina en mol dm^{-3} y calcule la concentración correspondiente de silicio en mg dm^{-3} .

Parte D. Preconcentración del fosfomolibdato de amonio

Se extraen 100 cm^3 de una muestra acuosa del compuesto fosfomolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) con 5.0 cm^3 de un disolvente orgánico. El coeficiente de reparto entre la fase orgánica y el agua (K_{ow}) se define como el cociente entre la concentración del compuesto en la fase orgánica (c_o) y su concentración en la fase acuosa (c_w). El K_{ow} del fosfomolibdato de amonio es 5.0.

La absorptividad molar del fosfomolibdato de amonio en la fase orgánica es $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.4 Si la absorbancia en la fase orgánica es 0.200, calcule la masa total de fósforo (en mg) en la disolución acuosa original de la muestra. La longitud del trayecto óptico de la cubeta es 1.00 cm.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1.1:** 0.158 mg de fosfato, PO_4^{3-} , por cada 1.00 g de suelo.
- **5.1.2:** Según el enunciado impreso, 0.158 mg de fosfato por cada 1.00 g de suelo. Si la especie a la que se pretendía hacer referencia es el silicato, SiO_4^{4-} , la respuesta es 0.175 mg por cada 1.00 g de suelo.
- **5.2.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **5.3.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, que corresponde a 1.23 mg dm^{-3} de fósforo.
- **5.3.2:** $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, que corresponde a 7.86 mg dm^{-3} de silicio.
- **5.4:** $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$ en la muestra acuosa original.

Solución

Los iones que se cuantifican son el **fosfato (ortofosfato)**, PO_4^{3-} , SMILES $\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])([\text{O-}]$, y el **ortosilicato**, SiO_4^{4-} , SMILES $[\text{O-}][\text{Si}](\text{O-})(\text{O-})(\text{O-})$. Ambos presentan disposiciones tetraédricas de los átomos de oxígeno alrededor del átomo central. El SMILES del fosfato representa una estructura de Lewis localizada; no refleja la deslocalización por resonancia.

Para las conversiones de masa, se utilizan las masas molares atómicas estándar

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

El volumen de la disolución obtenida por digestión es

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

La masa de fósforo en la totalidad de la muestra de suelo de 5.00 g es

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

Cada ion fosfato contiene un átomo de fósforo. Por tanto, la masa de fosfato por gramo de suelo es

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = \boxed{0.158 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.1.2

Tomado literalmente, este apartado repite el 5.1.1, por lo que la respuesta vuelve a ser

$$\boxed{0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per 1.00 g of soil}}.$$

Si la pregunta pretendía referirse al silicato, la masa de silicio en la disolución obtenida por digestión es

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

Cada ion ortosilicato contiene un átomo de silicio, lo que da

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = \boxed{0.175 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.2.1

La ley de Beer–Lambert es

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Como el instrumento se ajusta a cero frente a una disolución que contiene azul de molibdeno, la transmitancia medida es la intensidad de la muestra dividida entre la intensidad de la referencia:

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

En consecuencia,

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

La diferencia de absorbancia medida es

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

La conversión indicada de fosfato a azul de molibdeno es 1:1, por lo que

$$\boxed{c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

5.3.1

El ácido tartárico suprime la contribución del silicato sin alterar la calibración del fosfato. Por tanto, la absorbancia en presencia de ácido tartárico mide únicamente el fosfato:

$$0.267 = 6720 c(\text{PO}_4^{3-}),$$

donde la concentración se expresa en mol dm^{-3} .

Por tanto,

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = \boxed{3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Hay un átomo de fósforo por cada ion fosfato, por lo que la concentración másica correspondiente de fósforo es

$$\begin{aligned}\rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{1.23 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

5.3.2

En ausencia de ácido tartárico, las dos contribuciones a la absorbancia se suman:

$$A_{\text{without}} = 6720c(\text{PO}_4^{3-}) + 868c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

Al restar la contribución del fosfato se obtiene

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

Por tanto,

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = \boxed{2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Cada ion silicato contiene un átomo de silicio:

$$\begin{aligned}\rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{7.86 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

5.4

Primero se determina la concentración de equilibrio del fosfomolibdato de amonio en la fase orgánica:

$$c_o = \frac{A}{\epsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando el coeficiente de reparto,

$$K_{\text{ow}} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

la concentración que permanece en el agua es

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La conservación del soluto exige contabilizar ambas fases:

$$\begin{aligned}n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Así pues, solo el 20% del compuesto se extrae a la fase orgánica. Cada unidad fórmula de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contiene un átomo de fósforo, por lo que

$$\begin{aligned}
 m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\
 &= 0.03097 \text{ mg} \\
 &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}.
 \end{aligned}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Hierro

El hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y se utiliza desde hace más de 5000 años.

Parte A.

El hierro puro se oxida fácilmente, lo que limita su utilización. El elemento **X** es uno de los elementos de aleación que se añaden para mejorar la resistencia del hierro a la oxidación.

6.1 A continuación se proporciona información sobre el elemento **X**:

- (1) En la primera ionización, se extrae un electrón con números cuánticos $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) En la segunda ionización, se extrae un electrón con números cuánticos $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) La masa atómica de **X** es menor que la de Fe.

¿Cuál es el elemento **X**?

(Responda escribiendo el símbolo correspondiente según la tabla periódica).

6.2 Tanto Fe como **X** cristalizan en la estructura cúbica centrada en el cuerpo. Aproximando los átomos de Fe como esferas rígidas, el volumen ocupado por los átomos de Fe dentro de la celda unidad es $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. El volumen de la celda unidad de **X** es 0.0252 nm^3 . Por lo general, se forma una disolución sólida sustitucional completa cuando

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100$$

es menor o igual que 15, donde R_X y R_{Fe} son los radios atómicos de **X** y Fe, respectivamente.

¿Pueden **X** y Fe formar una disolución sólida sustitucional completa?

Marque la casilla correspondiente ☐ Sí ☐ NO.

Muestre sus cálculos. El volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Parte B.

El hierro presente en las aguas naturales se encuentra en forma de $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, que se ioniza para dar Fe^{2+} y HCO_3^- . Para eliminar el hierro del agua, el $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ se oxida a un complejo insoluble, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que puede separarse del agua por filtración.

6.3 El Fe^{2+} puede oxidarse con KMnO_4 en disolución básica para producir precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y MnO_2 . Escriba la ecuación iónica ajustada de esta reacción en disolución básica.

6.4 En estas condiciones, los iones HCO_3^- se convierten en CO_3^{2-} . Escriba la ecuación iónica ajustada de esta reacción en disolución básica.

6.5 Un compuesto covalente **A**, que contiene más de 2 átomos y es un posible agente oxidante, puede prepararse mediante la reacción entre una molécula diatómica de halógeno (X_2) y $NaQO_2$



donde x , y y z son los coeficientes de la ecuación ajustada. Entre los compuestos binarios de hidrógeno y halógeno, HX tiene el punto de ebullición más bajo. Identifique **X** y, si **A** tiene un electrón desapareado, dibuje una estructura de Lewis del compuesto **A** con carga formal cero en todos los átomos.

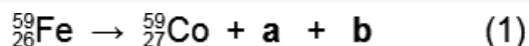
6.6 El compuesto **D** es un agente oxidante inestable que puede utilizarse para eliminar el $Fe(HCO_3)_2$ de las aguas naturales. Está formado por los elementos **G**, **Z** e hidrógeno, y el número de oxidación de **Z** es +1. En este compuesto, el hidrógeno está unido al elemento que tiene la mayor electronegatividad entre ellos. A continuación se proporciona información sobre los elementos **G** y **Z**:

- (1) **G** existe en su estado normal como una molécula diatómica, G_2 .
- (2) **Z** tiene un protón menos que el elemento **E**. **E** es un gas en condiciones estándar. Z_2 es un sólido volátil.
- (3) El compuesto EG_3 tiene forma piramidal.

Identifique los elementos **G** y **Z** y dibuje una estructura molecular del compuesto **D**.

Parte C.

El $^{59}_{26}Fe$ es un isótopo radiofarmacéutico que se utiliza en el estudio del metabolismo del hierro en el bazo. Este isótopo se desintegra para dar $^{59}_{27}Co$ de la siguiente manera:



6.7 ¿Qué son **a** y **b** en la ecuación (1)? (Marque ✓ en las casillas correspondientes).

protón	neutrón	beta	positrón	alfa	gamma
☐	☐	☐	☐	☐	☐

6.8 Considere la ecuación (1). Si se deja transcurrir un tiempo de 178 días para el isótopo $^{59}_{26}Fe$, equivalente a n veces su período de semidesintegración ($t_{1/2}$), la relación molar de $^{59}_{27}Co$ a $^{59}_{26}Fe$ es 15 : 1. Si n es un número entero, ¿cuál es el período de semidesintegración del $^{59}_{26}Fe$ en días? Muestre sus cálculos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

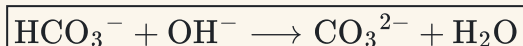
Respuestas

- **6.1:** $X = Cr$, cromo.
- **6.2:** **SÍ**, según el criterio indicado. $R_{Fe} = 0.124 \text{ nm}$, $R_X = 0.127 \text{ nm}$; la diferencia relativa entre los radios es aproximadamente del 2.5%.

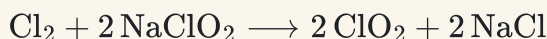
• 6.3:



• 6.4:



- 6.5: $X = \text{Cl}$; **A** es dióxido de cloro, ClO_2 , SMILES $\text{O}=[\text{Cl}]\text{O}$.



La estructura de Lewis solicitada tiene dos enlaces dobles cloro-oxígeno, dos pares de electrones no enlazantes en cada oxígeno y un par de electrones no enlazantes más un electrón desapareado en el cloro. Todas las cargas formales son cero.

- 6.6: $G = \text{O}$, $Z = \text{I}$. **D** es ácido hipoyodoso, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$. Su estructura es $\text{H}-\text{O}-\text{I}$, angular en el oxígeno.
- 6.7: Marque **beta** y **gamma**: $a = \beta^-$, $b = \gamma$, con su orden intercambiable.
- 6.8: $n = 4$, y $t_{1/2} = 44.5$ días.

Solución

6.1

Las condiciones sobre los números cuánticos son

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

Las subcapas permitidas que satisfacen la primera condición son $4s$ y $3p$; las que satisfacen la segunda son $5s$, $4p$ y $3d$. Para un elemento más ligero que el hierro, las extracciones sucesivas pertinentes se producen de $4s$ y después de $3d$.

El cromo tiene la configuración en el estado fundamental



La extracción de su único electrón $4s$ da cromo(I), Cr^+ , SMILES $[\text{Cr}^+]$, con configuración $[\text{Ar}] 3d^5$. El siguiente electrón se extrae de $3d$, produciendo cromo(II), Cr^{2+} , SMILES $[\text{Cr}^{2+}]$, con configuración $[\text{Ar}] 3d^4$.

Así,

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

que satisfacen ambas condiciones. El cromo también tiene una masa atómica menor que la del hierro. Por tanto,

$$X = \text{Cr}.$$

6.2

Una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo contiene

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2$$

átomos. El volumen dado para el hierro es el volumen ocupado por estas dos esferas atómicas, por lo que

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

En consecuencia,

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

Para **X**, el valor dado es el volumen total de la celda unidad. La longitud de su arista es

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

En una estructura cúbica centrada en el cuerpo, los átomos están en contacto a lo largo de la diagonal del cuerpo:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

Por tanto,

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4} (0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

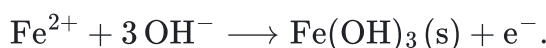
Utilizando los radios sin redondear,

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

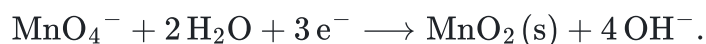
La diferencia relativa entre los radios es aproximadamente del 2.5%, inferior al límite indicado del 15%. Por tanto, marque **SÍ**.

6.3

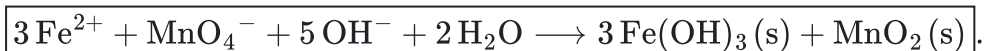
El hierro se oxida del estado de oxidación +2 al +3:



El manganeso se reduce de +7 en el permanganato a +4 en el dióxido de manganeso:



Al multiplicar la semirreacción del hierro por tres, sumar y cancelar los electrones y los iones hidróxido, se obtiene



La carga total del lado izquierdo es $3(2) - 1 - 5 = 0$, igual a la del lado derecho.

Los nombres de las especies y sus SMILES son:

Fórmula	Nombre	SMILES
Fe^{2+}	Ion hierro(II)	[Fe+2]
MnO_4^-	Ion permanganato	[O-][Mn](=O)(=O)=O
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
H_2O	Agua	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido de hierro(III)	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
MnO_2	Óxido de manganeso(IV), o dióxido de manganeso	[Mn+4].[O-2].[O-2]

Para los dos precipitados, los SMILES con componentes desconectados representan unidades fórmula iónicas formales. No describen las estructuras extendidas de los sólidos ni las geometrías de coordinación de los metales.

6.4

El hidróxido extrae un protón del hidrogenocarbonato:



Esta es una reacción ácido-base; el carbono permanece en el estado de oxidación +4.

El hidrogenocarbonato, también llamado bicarbonato, HCO_3^- , tiene el SMILES $\text{o}=\text{C}(\text{o})[\text{o}-]$. El carbonato, CO_3^{2-} , tiene el SMILES $\text{o}=\text{C}([\text{o}-])[\text{o}-]$. Estos SMILES muestran representaciones de resonancia individuales; el ion carbonato es plano, con posiciones de oxígeno equivalentes en el ion libre.

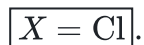
6.5

Aquí **X** es un halógeno y es independiente de la etiqueta **X** de la Parte A.

Entre los haluros de hidrógeno:

- El fluoruro de hidrógeno, HF , SMILES $[\text{H}]\text{F}$, tiene un punto de ebullición inusualmente alto debido a los enlaces de hidrógeno.
- El cloruro de hidrógeno, HCl , SMILES $[\text{H}]\text{Cl}$, tiene el punto de ebullición más bajo.
- El bromuro de hidrógeno, HBr , SMILES $[\text{H}]\text{Br}$, y el yoduro de hidrógeno, HI , SMILES $[\text{H}]\text{I}$, presentan interacciones de dispersión más intensas que el cloruro de hidrógeno.

Así,



Para identificar el compuesto **A**, con un número impar de electrones, supongamos que contiene p átomos de cloro y q átomos de oxígeno. Utilizando el esquema de reacción mostrado, la conservación del sodio da $z = x$. La conservación del cloro y del oxígeno da entonces

$$2 + x = py + z \quad \Rightarrow \quad py = 2, \quad 2x = qy.$$

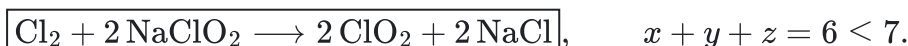
Un número total impar de electrones de valencia requiere que $7p + 6q$ sea impar, por lo que p es impar. Puesto que $py = 2$, esto da

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

El requisito de que haya más de dos átomos da $q \geq 2$. La cota para los coeficientes da

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

por lo que $q = 2$. Por consiguiente, **A** es dióxido de cloro:



Los reactivos y los productos son cloro, Cl_2 , SMILES ClCl ; clorito de sodio, NaClO_2 , SMILES $[\text{Na+}][\text{o}-]\text{Cl}=\text{O}$; dióxido de cloro, ClO_2 , SMILES $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{O}$; y cloruro de sodio, NaCl , SMILES $[\text{Na+}][\text{Cl}-]$.

El dióxido de cloro tiene

$$7 + 2(6) = 19$$

electrones de valencia. Para la estructura de Lewis solicitada con cargas formales cero, coloque el cloro en el centro, con un enlace doble a cada oxígeno. Asigne a cada oxígeno dos pares de electrones no enlazantes, y al cloro un par de electrones no enlazantes y un electrón desapareado.

Las cargas formales son

$$FC(\text{Cl}) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad FC(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

La molécula es angular. El SMILES no muestra los pares de electrones no enlazantes ni el ángulo de enlace; la distribución de electrones anterior especifica la representación de Lewis solicitada.

6.6

El sólido volátil formado por moléculas diatómicas es el yodo, I_2 , SMILES I I . Por tanto,

$$Z = \text{I}.$$

El yodo tiene número atómico 53, por lo que el elemento con un protón más es el xenón, Xe , de número atómico 54, que es un gas en condiciones estándar.

El compuesto piramidal es el trióxido de xenón, XeO_3 , SMILES $\text{O}=[\text{Xe}](=\text{O})=\text{O}$. Su átomo central de xenón tiene tres regiones enlazantes y un par de electrones no enlazantes, lo que da una geometría molecular piramidal trigonal. Por tanto,

$$G = \text{O}.$$

Esto también satisface la pista del elemento diatómico: el oxígeno se presenta como dióxígeno, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$. Ese SMILES simple no codifica el estado electrónico triplete del dióxígeno.

El compuesto que contiene hidrógeno, oxígeno y yodo con el yodo en el estado de oxidación +1 es el **ácido hipoyodoso**, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$:

$$(+1)_{\text{H}} + (-2)_{\text{O}} + (+1)_{\text{I}} = 0.$$

El oxígeno es más electronegativo que el yodo, por lo que el hidrógeno se enlaza al oxígeno. El dibujo solicitado es, por tanto, $\text{H}-\text{O}-\text{I}$, angular en el oxígeno. El oxígeno tiene dos pares de electrones no enlazantes y el yodo tiene tres.

$$\boxed{G = \text{O}, \quad Z = \text{I}, \quad D = \text{HOI}}.$$

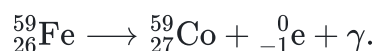
6.7

El número másico se mantiene en 59, mientras que el número atómico aumenta de 26 a 27. Esto identifica una desintegración beta menos:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

La partícula beta emitida es un electrón. Entre las opciones enumeradas, la radiación gamma aporta la segunda emisión con carga cero y número másico cero, correspondiente a la desexcitación del núcleo hijo.

Así, en la notación esquemática del enunciado,



Marque **beta** y **gamma**. Físicamente, la desintegración beta menos también emite un antineutrino electrónico, $\bar{\nu}_e$, que el esquema del problema omite.

6.8

Para una muestra inicialmente pura que contiene N_0 núcleos de hierro-59, tras n períodos de semidesintegración,

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

El número de núcleos de cobalto-59 formados es

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

La relación molar es igual a la relación entre los números de núcleos, por lo que

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

Por tanto,

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

y

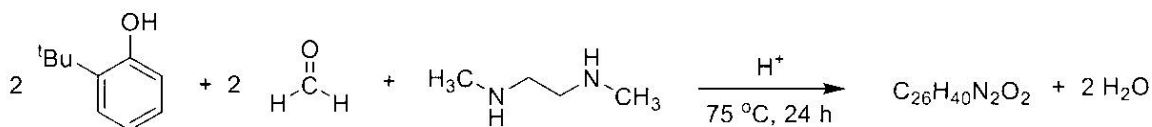
$$t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Enigmas de estructuras químicas

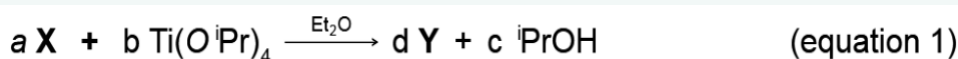
Se han investigado complejos de titanio por su actividad antitumoral. Se ha demostrado que muchos factores, entre ellos la isomería y el tamaño, afectan a la potencia de los complejos. Esta cuestión trata de la síntesis y caracterización de algunos complejos de titanio.

7.1 La reacción de 2 equivalentes de 2-terc-butilfenol, 2 equivalentes de formaldehído y N, N' -dimetiletileno-1,2-diamina en condiciones ácidas a 75°C proporciona tres productos principales con la misma fórmula química, $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$, como se muestra en la ecuación siguiente. Dibuje la estructura de cada producto.



7.2 Si se utiliza 2,4-di-terc-butilfenol como sustrato en lugar de 2-terc-butilfenol, con la misma estequiometría que en **7.1**, se obtiene un único producto **X**. Dibuje la estructura de **X**.

La reacción entre **X** de **7.2** y $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = isopropilo] en éter dietílico bajo atmósfera inerte dio lugar, a temperatura ambiente, al complejo de Ti **Y**, de número de coordinación seis, como sólido cristalino amarillo, y a isopropanol.



Los espectros UV-VIS de **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ y **Y** revelan que solo el producto **Y** presenta una absorción a $\lambda = 370 \text{ nm}$. Al variar los volúmenes de **X** y $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, ambos con una concentración de 0.50 mol dm^{-3} , y utilizar benceno como disolvente, se obtienen los siguientes datos de absorbancia a $\lambda = 370 \text{ nm}$:

Volumen de X (cm^3)	Volumen de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm^3)	Volumen de benceno (cm^3)	Absorbancia
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 Complete la tabla siguiente con los valores apropiados.

$\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$	Absorbancia
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

Figura siguiente: Trace una gráfica que muestre la relación entre

$$\frac{\text{moles de X}}{\text{moles de X} + \text{moles de } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

y la absorbancia en el espacio proporcionado a continuación.

El valor de

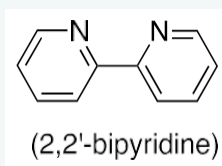
$$\frac{\text{moles de X}}{\text{moles de X} + \text{moles de } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

que maximiza la cantidad del producto **Y** representa la estequiometría de **X** en la fórmula química de **Y**. A partir de la gráfica anterior, indique cuál es la relación molar Ti : X en el complejo **Y**.

7.4 El complejo de titanio **Y** tiene número de coordinación seis. El espectro IR de **Y** no contiene una banda ancha de absorción en el intervalo de $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$. **Y** existe en forma de tres diastereómeros. Sin considerar la estereoquímica de los átomos de N, dibuje claramente las estructuras de los tres diastereómeros.

Tenga en cuenta que no necesita dibujar la estructura completa del ligando. Identifique únicamente los átomos donadores que participan en la coordinación con el titanio; el esqueleto del ligando entre los átomos donadores puede dibujarse como se indica a continuación:

Por ejemplo:



(2,2'-bipiridina)

puede dibujarse como:



Si no obtuvo una estructura de **X en **7.2**, utilice el siguiente símbolo de ligando para representar **X** (**A** y **Z** son átomos donadores):



7.5 En determinadas condiciones, la reacción mostrada en la **ecuación 1** proporciona un único diastereómero de **Y**. Dado que las estructuras de **Y** son «fijas» (sin movimiento intramolecular), el espectro de RMN de ^1H de **Y** en CDCl_3 muestra cuatro señales singlete a δ 1.25, 1.30, 1.66 y 1.72, correspondientes a los grupos terc-butilo. Dibuje una estructura del único diastereómero posible de **Y**.

(No necesita dibujar la estructura completa del ligando. Identifique únicamente los átomos donadores que participan en la coordinación; el esqueleto del ligando entre los átomos donadores puede dibujarse como se muestra en **7.4**).

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1:** Los tres productos son los productos de bis-Mannich **orto/orto**, **orto/para** y **para/para**. Sus nombres y sus SMILES completos se proporcionan en la **Solución 7.1**.
- **7.2:** **X** es *N*, *N'*-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-*N*, *N'*-dimetiletano-1,2-diamina, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$:
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- **7.3:** Las fracciones molares, por orden, son 0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000. La gráfica alcanza su máximo cerca de 0.50, lo que da **Ti : X = 1 : 1**.

- **7.4:** Si se escribe $X = H_2L$, Y es el complejo bis(isopropóxido) de titanio(IV) $[Ti(L)(O^iPr)_2]$, de fórmula $C_{40}H_{68}N_2O_4Ti$. Sus tres diastereómeros geométricos presentan: **I**, donadores isopropóxido en trans y donadores fenolato en cis; **II**, donadores isopropóxido en cis y donadores fenolato en trans; **III**, ambos pares en cis. Las estructuras exactas y los SMILES estereoquímicos aparecen en la **Solución 7.4**. En la ecuación 1 se cumple $a = b = d = 1$, $c = 2$.
- **7.5:** Se selecciona el **isómero III**, con el par de isopropóxidos y el par de fenolatos en cis. Sus dos anillos aromáticos no son equivalentes, lo que permite cuatro señales distintas de terc-butilo.

Solución

7.1 — Los tres productos de Mannich

Las estructuras de partida son:

- 2-terc-Butilfenol: Oc1c(C(C)(C)C)cccc1
- Formaldehído: C=O
- N, N' -Dimetiletano-1,2-diamina: CNCCNC

La reacción es una aminometilación de Mannich. Cada grupo amino secundario reacciona con una molécula de formaldehído y un anillo de fenol, introduciendo una unión aromática $-CH_2-N$ y eliminando agua, O.

Numere cada anillo de fenol de partida con el grupo hidroxilo en C1 y el terc-butilo en C2. El grupo hidroxilo activa las posiciones orto y para. C2 está ocupada, por lo que las posiciones disponibles son **C6, orto**, y **C4, para**.

El esqueleto común de los productos es



La elección independiente de la unión en orto o para en los dos anillos da tres combinaciones distintas; al intercambiar los dos extremos, orto/para y para/orto resultan idénticas.

Producto orto/orto, P_{oo} :

N, N' -Bis(3-terc-butil-2-hidroxibencil)- N, N' -dimetiletano-1,2-diamina.



Para dibujarlo, una ambos grupos aminometilo a C6 de sus respectivos anillos de fenol de partida.

Producto orto/para, P_{op} :

N -(3-terc-Butil-2-hidroxibencil)- N' -(3-terc-butil-4-hidroxibencil)- N, N' -dimetiletano-1,2-diamina.



Una un grupo aminometilo a C6 y el otro a C4.

Producto para/para, P_{pp} :

N, N' -Bis(3-terc-butil-4-hidroxibencil)- N, N' -dimetiletano-1,2-diamina.



Una ambos grupos aminometilo a C4.

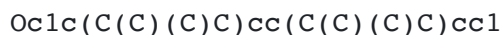
Para cada producto, la ecuación global ajustada en las condiciones ácidas indicadas es



Por tanto, las tres estructuras tienen la fórmula molecular requerida.

7.2 — Identificación de X

El nuevo fenol de partida es el 2,4-di-terc-butilfenol:



Tanto su posición orto C2 como su posición para C4 están ocupadas. Por ello, la aminometilación tiene lugar en la posición orto restante, C6, de cada anillo.

En consecuencia, **X** es el producto orto/orto cuyo nombre y estructura se especifican en la sección Respuestas. Para dibujarlo, utilice el mismo puente de diamina que en P_{oo} , manteniendo los sustituyentes terc-butilo en C2 y C4 de cada anillo de fenol.

La ecuación ajustada de la síntesis es



X contiene dos grupos hidroxilo fenólicos y dos átomos de nitrógeno de amina terciaria. Estos proporcionan la secuencia final de cuatro donadores



donde cada conexión curva representa el esqueleto del ligando entre donadores consecutivos.

7.3 — Gráfica de variación continua y estequiometría

Sea x_X la fracción molar solicitada en la tabla. Dado que ambas disoluciones madre tienen la misma concentración,

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{V_X + V_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

La cantidad total de los dos reactivos es constante:

$$n_X + n_{\text{Ti}} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Todas las mezclas tienen también el mismo volumen total, 3.00 cm^3 . Por tanto, las absorbancias pueden compararse directamente en una gráfica de Job.

La tabla completa es:

x_X	Absorbancia a 370 nm
0.000	0.05
0.167	0.25
0.250	0.38
0.417	0.59
0.650	0.48
0.750	0.38
0.917	0.17
1.000	0.02

Para la gráfica solicitada, coloque x_X en el eje horizontal, de 0 a 1, y la absorbancia en el eje vertical. Represente estos ocho puntos. Las ramas ascendente y descendente son aproximadamente rectas, y su intersección se sitúa cerca de $x_X = 0.50$.

Como comprobación numérica, las rectas ajustadas por mínimos cuadrados a los cuatro primeros y los cuatro últimos puntos son

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

Su intersección es

$$x_{X,\text{max}} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\text{max}} \approx 0.69.$$

El máximo se encuentra entre las composiciones muestreadas. Para un complejo que contiene a ligandos X por cada b átomos de titanio,

$$x_{X,\text{max}} = \frac{a}{a + b}.$$

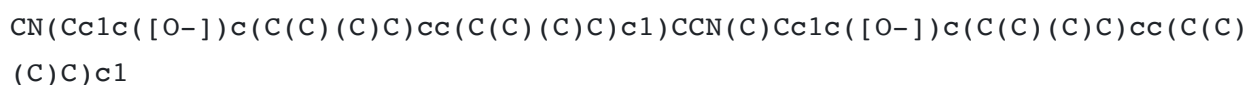
Por tanto,

$$\text{Ti} : \text{X} = (1 - x_{X,\text{max}}) : x_{X,\text{max}} \approx 0.503 : 0.497 \approx \boxed{1 : 1}.$$

7.4 — Composición y tres diastereómeros octaédricos

Escriba el ligando neutro como H_2L . La ausencia de la absorción ancha del hidroxilo indica que ambos grupos fenólicos han perdido sus protones.

El ligando resultante es el **dianión bis(fenolato) de X**, L^{2-} , de fórmula $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$:

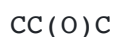


Sus dos átomos de oxígeno de fenolato y sus dos átomos de nitrógeno de amina terciaria se coordinan al titanio. Dos átomos donadores de oxígeno de isopropóxido completan el complejo octaédrico de número de coordinación seis.

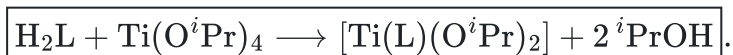
El reactivo es el **isopropóxido de titanio(IV)**:



El alcohol eliminado es el **propan-2-ol (isopropanol)**:



La reacción de complejación ajustada es



Por tanto,

$$\boxed{a = b = d = 1, \quad c = 2}.$$

El balance de cargas es compatible con un complejo neutro:

$$(+4)_{\text{Ti}} + (-2)_{\text{L}} + 2(-1)_{\text{isopropoxide}} = 0.$$

La fórmula molecular es, en consecuencia, $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$.

Para la geometría, designe los donadores fenolato como O_1, O_2 , sus respectivos donadores de amina como N_1, N_2 , y los dos donadores de oxígeno de isopropóxido como O_{a1}, O_{a2} . Las conexiones del ligando son siempre



Cada par de donadores consecutivos debe ocupar posiciones cis porque forma un anillo quelato. De ello resultan tres clases geométricas:

Isómero	Par de oxígenos de isopropóxido	Par de oxígenos de fenolato
I	trans	cis
II	cis	trans
III	cis	cis

La tabla siguiente especifica un dibujo exacto de un representante de cada clase. Coloque Ti en el origen, con $+x$ hacia la derecha, $-x$ hacia la izquierda, $+y$ hacia arriba, $-y$ hacia abajo, $+z$ hacia el lector y $-z$ alejándose de él. Dibuje el enlace $+z$ como una cuña sólida y el enlace $-z$ como una cuña discontinua; después añada las tres conexiones del esqueleto del ligando.

Isómero	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N_1	O_2	N_2	O_1	O_{a1}	O_{a2}
II	N_1	O_{a1}	N_2	O_{a2}	O_1	O_2
III	N_1	O_{a1}	N_2	O_1	O_2	O_{a2}

A continuación se dan los SMILES estereoquímicos completos de estos representantes. Utilizan la notación extendida @OH para la estereoquímica octaédrica y -> para los enlaces dativos de nitrógeno a titanio. Las configuraciones de los nitrógenos se dejan sin especificar de forma deliberada, tal como se solicita.

I — Isómero con isopropóxidos en trans del complejo de titanio(IV):

```
[Ti@OH23]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

II — Isómero con isopropóxidos en cis/fenolatos en trans del complejo de titanio(IV):

```
[Ti@OH16]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

III — Isómero con isopropóxidos en cis/fenolatos en cis del complejo de titanio(IV):

```
[Ti@OH21]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

Al considerar el esqueleto de los donadores, tanto II como III presentan formas relacionadas por reflexión especular. El dibujo de cualquiera de los enantiómeros representa la clase diastereomérica correspondiente.

7.5 — Selección a partir de las señales de RMN de los grupos terc-butilo

Hay cuatro grupos terc-butilo: uno en orto y otro en para respecto al oxígeno de fenolato en cada anillo aromático.

En **I** y **II**, la simetría intercambia los dos brazos del ligando. En consecuencia, los dos grupos terc-butilo en orto son equivalentes entre sí, y los dos grupos terc-butilo en para son equivalentes entre sí. Estas disposiciones predicen **dos señales de terc-butilo**, cada una correspondiente a 18 H.

En **III**, los dos donadores fenolato tienen distintos donadores en posición trans:

- O_1 está en trans respecto al donador de amina del brazo opuesto, N_2 .
- O_2 está en trans respecto a un oxígeno de isopropóxido, O_{a2} .

Ninguna operación de simetría intercambia los dos anillos aromáticos. Por tanto, los cuatro grupos terc-butilo pueden ser químicamente no equivalentes, dando **cuatro singletes**, cada uno correspondiente a 9 H.

Así pues, el dibujo requerido es precisamente el del **isómero III** de la tabla de coordenadas:

donadores isopropóxido en cis; donadores fenolato en cis; brazos del ligando no equivalentes.

Su nombre y su SMILES estereoquímico se indican arriba, en el apartado III. Cualquiera de los enantiómeros, o una mezcla racémica, da el mismo espectro en $CDCl_3$ aquiral; estos datos no permiten asignar la configuración absoluta.

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

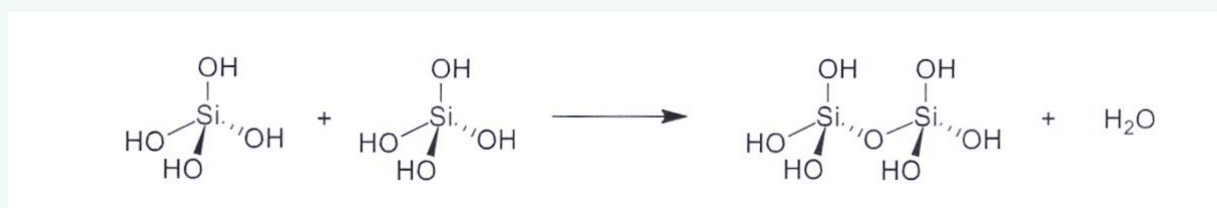
Problema 8: Superficie de la sílice

La sílice existe en diversas formas, como la amorfa y la cristalina. La sílice puede sintetizarse *mediante* el proceso sol-gel utilizando alcóxidos de silicio como el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), tal como se detalla a continuación:

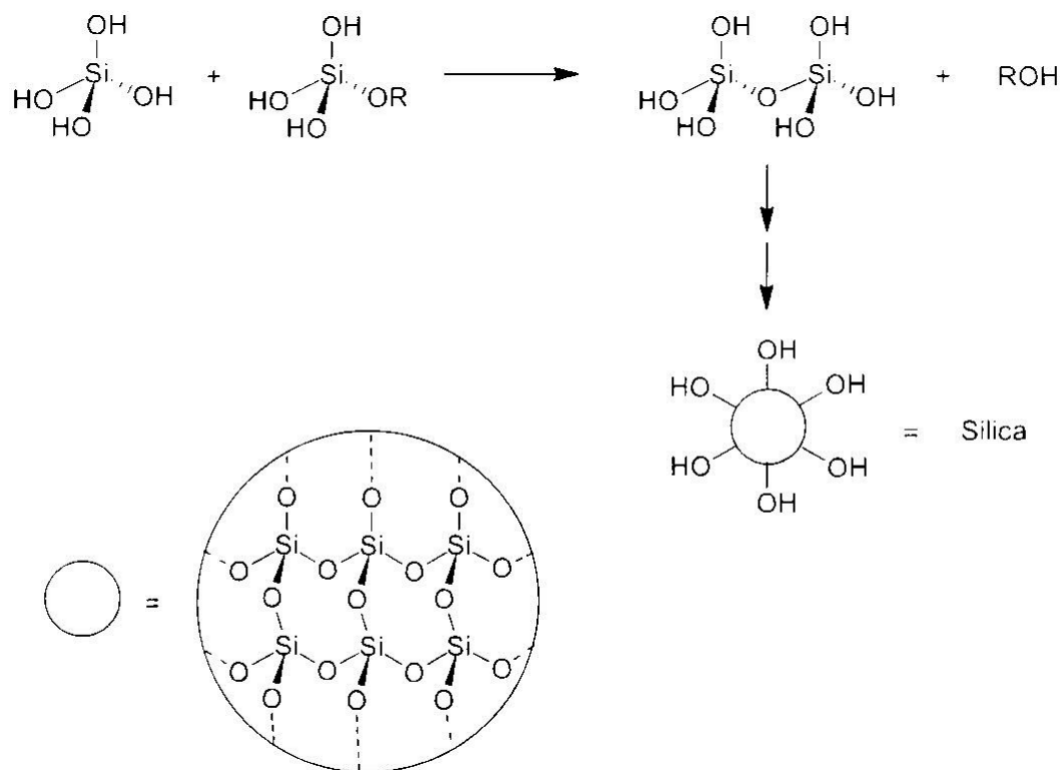
a. Hidrólisis



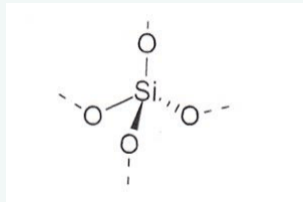
b. Condensación con eliminación de agua



c. Condensación con eliminación de alcohol

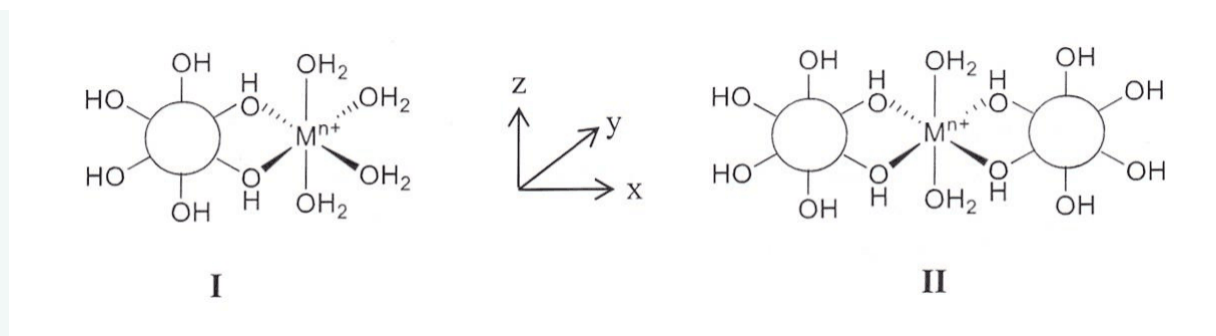


En el interior de la sílice, todos los átomos de silicio están enlazados tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno, formando una red sólida tridimensional. A continuación se muestran los entornos del silicio presentes en el interior de la sílice:



8.1 En la **superficie** de la sílice se observan habitualmente tres entornos del átomo de silicio (similares al ejemplo anterior). Se deben **dibujar** las tres estructuras de los entornos del silicio en los recuadros proporcionados.

La sílice puede utilizarse como un adsorbente eficaz de iones metálicos en agua. La estructura propuesta para el complejo metal-sílice es la siguiente:



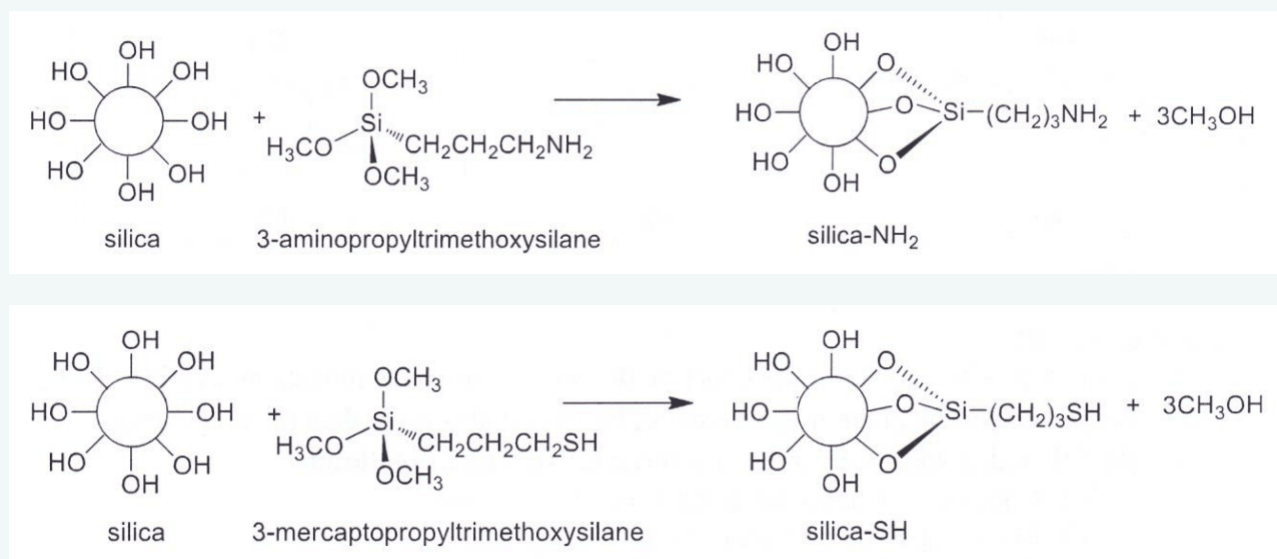
8.2 Tras la adsorción de Cu^{2+} , el color de la sílice cambia de blanco a azul pálido. El espectro visible muestra una banda de absorción ancha (con un hombro) a $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$.

Si el Cu^{2+} puede unirse a la sílice y adoptar una estructura similar a **II**, dibuje el diagrama de desdoblamiento de los orbitales d del ion Cu^{2+} , incluyendo las etiquetas de los orbitales d en el complejo, y **especifique** la transición o las transiciones electrónicas correspondientes a la absorción en el visible.

8.3 Si los iones de los metales de transición de la primera serie forman complejos con la sílice análogos al de Cu^{2+} , ¿qué ion o iones metálicos presentan transiciones electrónicas análogas a las del Cu^{2+} ?

Los iones metálicos deben encontrarse en el estado de oxidación +2 o +3. Tenga en cuenta que los grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) y el agua son ligandos de campo débil.

Sin embargo, la sílice se une aleatoriamente a diversos tipos de iones metálicos. Para aumentar la selectividad, se ha modificado la superficie de la sílice mediante el injerto de diversas moléculas orgánicas, como el 3-aminopropiltrimetoxisilano y el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.



8.4 Si el Hg^{2+} se une únicamente a los sitios de unión de azufre de la sílice-SH, se forma el complejo **simétrico** $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$. Dibuje la estructura de $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$, especifique la dirección de los ejes de enlace y dibuje el desdoblamiento correspondiente de los orbitales d . (Puede utilizar $\text{R}-\text{SH}$ en lugar de dibujar la estructura completa de la sílice-SH).

La estructura: Diagrama de desdoblamiento de los orbitales d :

8.5 Especifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Se observa una transición $d-d$ en $[(\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_x)]^{2+}$

☐ Verdadero ☐ Falso

b) Se espera que el $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$, con una geometría similar, tenga un color parecido al de otros complejos de cobre(II) con aminas.

☐ Verdadero ☐ Falso

c) En los espectros de absorción visible, la λ_{max} de $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$ es mayor que la de $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{OH})_x]^{2+}$.

☐ Verdadero ☐ Falso

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En los SMILES de fragmentos superficiales que se muestran a continuación, $[*]$ representa una unión al resto de la estructura. Estos fragmentos describen la conectividad local, no la red completa de sílice.

- **8.1:** Los tres entornos tetraédricos hidroxilados del silicio son:
- **Sitio monohidroxilado, Q^3 :** tres oxígenos puente y un hidroxilo; SMILES del fragmento $\text{O}[\text{Si}](\text{O}[*])(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Sitio dihidroxilado geminal, Q^2 :** dos oxígenos puente y dos hidroxilos; SMILES del fragmento $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O}[*])\text{O}[*]$.
- **Sitio trihidroxilado, Q^1 :** un oxígeno puente y tres hidroxilos; SMILES del fragmento $\text{O}[\text{Si}](\text{O})(\text{O})\text{O}[*]$.
- **8.2:** El cobre(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, es $3d^9$. Para el octaedro con elongación tetragonal habitual, un orden convencional es

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

El orbital de mayor energía está ocupado por un solo electrón; todos los demás están doblemente ocupados. La absorción comprende

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

El orden relativo de los dos niveles intermedios depende de la intensidad de la distorsión.

- **8.3: Cromo(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$, y manganeso(III), Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$.** Ambos son $3d^4$ de alto espín.
- **8.4: Bis(tiol)mercurio(II) lineal, $[\text{Hg}(\text{RSH})_2]^{2+}$;** SMILES del fragmento de coordinación $[*][\text{SH}]\rightarrow[\text{Hg}+2]<-\text{SH}[*]$. Sitúe los dos átomos donadores de azufre sobre los ejes $+z$ y $-z$:

$$\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ, \quad d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz} < d_{z^2}.$$

Los cinco orbitales están doblemente ocupados.

- **8.5: (a) Falso; (b) Verdadero; (c) Falso.**

Solución

8.1 — Entornos del silicio superficial

Cada átomo de silicio permanece coordinado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno. En el interior, los cuatro oxígenos forman puentes hacia otros átomos de silicio. En una superficie hidroxilada, algunas de estas posiciones terminan en grupos silanol.

La notación Q^n indica el número de oxígenos puente unidos a un átomo de silicio. Por tanto, las tres posibilidades parcialmente condensadas y conectadas a la superficie son:

Sitio	Fórmula estructural local	Oxígenos puente	Hidroxilos terminales
Monohidroxilado, Q^3	$\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-\text{Si})_3$	3	1
Dihidroxilado geminal, Q^2	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{Si})_2$	2	2
Trihidroxilado, Q^1	$\text{Si}(\text{OH})_3(\text{O}-\text{Si})$	1	3

Estas fórmulas representan fragmentos: cada átomo de silicio exterior se prolonga hacia el sólido.

Para completar los recuadros, dibuje un átomo de silicio central con cuatro enlaces a oxígeno orientados tetraédricamente. En el primer recuadro, identifique un oxígeno como hidroxilo y prolongue los otros tres hacia la red; en el segundo, utilice dos de cada tipo; en el tercero, utilice tres hidroxilos y una conexión con la red. Los SMILES de los fragmentos correspondientes se indican en la sección Respuestas.

Un sitio sin oxígenos puente sería una especie de silicio completamente hidroxilada y separada, en lugar de un átomo de silicio conectado a la superficie de la sílice.

8.2 — Desdoblamiento orbital y absorción del cobre

El cobre(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$, tiene la configuración



En la estructura II, cuatro átomos donadores de oxígeno de los grupos silanol superficiales rodean al metal en el plano xy , mientras que dos ligandos de agua ocupan las posiciones axiales a lo largo de z . El agua, H_2O , tiene el SMILES o.

El complejo superficial de cobre puede representarse mediante el SMILES del fragmento de coordinación $[\text{Cu}^{2+}] (<-\text{[OH2]}) (<-\text{[OH2]}) (<-\text{[OH] [*]}) (<-\text{[OH] [*]}) (<-\text{[OH] [*]}) <-\text{[OH] [*]}$, donde cada comodín es un átomo de silicio superficial. Las flechas dativas indican la donación del oxígeno al metal; el SMILES no especifica la geometría octaédrica ni las longitudes de enlace.

En un campo octaédrico ideal, la configuración es



La ocupación desigual de los orbitales e_g hace que esta configuración sea susceptible al efecto Jahn-Teller. La distorsión habitual del cobre(II) es una elongación axial: los dos enlaces a lo largo de z son más largos que los cuatro enlaces ecuatoriales.

En consecuencia:

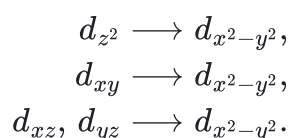
- $d_{x^2-y^2}$, orientado hacia los cuatro átomos donadores ecuatoriales, pasa a ser el orbital de mayor energía.

- d_{z^2} disminuye su energía con respecto a $d_{x^2-y^2}$.
- d_{xz} y d_{yz} disminuyen su energía con respecto a d_{xy} , manteniéndose degenerados entre sí.

Para una elongación moderada convencional, dibuje los siguientes niveles, con la energía aumentando hacia arriba:

Posición	Orbital(es)	Ocupación
Más alto	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Siguiente	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Siguiente	d_{xy}	$\uparrow\downarrow$
Más bajo	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$

Dibuje flechas de absorción ascendentes desde cada nivel de menor energía hasta $d_{x^2-y^2}$:



Cada promoción ocupa la vacante en $d_{x^2-y^2}$ y deja una vacante en un orbital de menor energía. Hay tres energías de transición distintas porque d_{xz} y d_{yz} son degenerados.

Estas transiciones pueden solaparse y dar lugar a la banda ancha con un hombro que se observa. El máximo de 550 nm proporcionado no determina una longitud de onda individual para cada transición.

8.3 — Otros iones con transiciones análogas

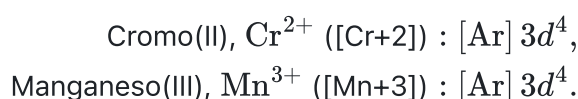
La analogía pertinente es la posibilidad de que se produzcan las mismas promociones orbitales hacia el orbital de mayor energía, $d_{x^2-y^2}$.

Un ion d^4 de alto espín sitúa un electrón en cada uno de los cuatro orbitales de menor energía y deja vacío $d_{x^2-y^2}$:

Orbital(es)	Cobre(II), d^9	d^4 de alto espín
$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$	Vacío
d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xy}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$	$\uparrow \quad \uparrow$

Por tanto, los mismos tres tipos de promoción mostrados en 8.2 son posibles sin cambiar el espín total. La configuración d^4 de alto espín, con configuración octaédrica $t_{2g}^3 e_g^1$, también presenta una ocupación desigual de e_g y es muy susceptible al efecto Jahn–Teller.

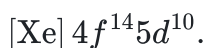
Los iones de la primera serie que presentan esta configuración en los estados de oxidación permitidos son:



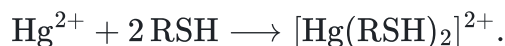
La condición de campo débil garantiza que estos iones d^4 sean de alto espín. Las longitudes de onda de sus transiciones no tienen por qué ser iguales a las del cobre(II).

8.4 — Complejo de mercurio y desdoblamiento orbital

El mercurio(II), Hg^{2+} , $[\text{Hg}+2]$, tiene la configuración



El ligando es un tiol neutro anclado a la superficie, RSH , representado mediante el SMILES del fragmento $[*]\text{S}$. El azufre dona un par de electrones no enlazantes sin perder su hidrógeno:



El producto es bis(tiol)mercurio(II), con el SMILES del fragmento de coordinación $[*][\text{SH}]\rightarrow[\text{Hg}+2]<-\text{[SH]}[*]$.

Para el dibujo solicitado:

1. Sitúe el mercurio en el origen.
2. Sitúe un átomo donador de azufre sobre $+z$ y el otro sobre $-z$.
3. Dibuje un enlace de coordinación del azufre al mercurio desde cada ligando. Cada azufre conserva también sus enlaces con el hidrógeno y con R .
4. Dibuje la unidad de coordinación lineal, con $\angle\text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$. Elija x e y perpendiculares a este eje.

Para el campo cristalino lineal convencional, dibuje:

Posición	Orbital(es)	Ocupación
Más alto	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Intermedio	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Más bajo	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

El orbital d_{z^2} apunta directamente hacia los dos átomos donadores y experimenta la mayor desestabilización. Los dos orbitales confinados al plano perpendicular son los de menor energía. La simetría cilíndrica en torno al eje de enlace da lugar a las degeneraciones indicadas.

8.5 — Verdadero o falso

(a) Falso. El mercurio(II) es d^{10} . Todos los orbitales d están llenos, por lo que no hay ningún estado orbital d vacante al que pueda promocionarse un electrón d .

(b) Verdadero. El grupo amina primaria superficial, RNH_2 , tiene el SMILES de fragmento $[*]\text{N}$; su coordinación al cobre puede representarse localmente como $[*]\text{N}\rightarrow[\text{Cu}+2]$. La coordinación a través del nitrógeno da lugar a un campo de ligandos similar al de otros complejos de cobre(II) con aminas cuando las geometrías de coordinación son comparables, por lo que se espera un color similar.

(c) Falso. Los átomos donadores de nitrógeno de las aminas producen generalmente un campo de ligandos más fuerte que los átomos donadores de oxígeno de los grupos silanol. Por tanto, para geometrías comparables, las energías de transición pertinentes aumentan:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

Dado que

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

la relación esperada entre las longitudes de onda es

$$\lambda_{\text{max,amine}} < \lambda_{\text{max,silanol}}.$$

La afirmación presenta la desigualdad opuesta.

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

Problema 9: Hacia lo desconocido

El compuesto orgánico **A** es **quiral**, contiene únicamente tres elementos y tiene una masa molecular (MW) de 149 (redondeada a un número entero).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **A** muestra, entre otros, tres tipos de protones aromáticos, y su espectro de RMN de ^{13}C muestra ocho señales, de las cuales cuatro se encuentran en el intervalo de 120-140 ppm.

El compuesto **A** puede prepararse tratando un compuesto carbonílico con metilamina y, a continuación, con NaBH_3CN .

9.1 Escriba todas las fórmulas estructurales posibles del compuesto **A**. No es necesario indicar la estereoquímica y **no** deben incluirse estereoisómeros.

9.2 Uno de los isómeros de posición del compuesto **A** (estructura **A1**, **A2** o **A3**) puede sintetizarse a partir del compuesto **B** o de **C** y **D**, como se muestra en el diagrama siguiente. Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **B-F** y del isómero de posición del compuesto **A**.

9.3 El compuesto **A** es la forma (*R*) de una de las estructuras **A1-A3**. Puede prepararse a partir de los dioles vecinales **X** e **Y**, como se muestra en el diagrama siguiente. Ambos dioles son isómeros estructurales y cada estructura contiene un átomo de carbono menos que el compuesto **A**.

Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **G-N**, **X**, **Y** y de la forma (*R*) del compuesto **A**. Debe indicar la estereoquímica de todos los compuestos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las etiquetas **A1-A3** que aparecen a continuación se asignan para esta solución. Ph designa el grupo fenilo, cuyo SMILES con punto de unión es [*]c1ccccc1.

- 9.1.** Los tres isómeros constitucionales previstos son:

Etiqueta	Nombre	Estructura condensada	SMILES
A1	N-Metil-1-fenilpropan-1-amina	$\text{PhCH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(NC)c1ccccc1</chem>
A2	N-Metil-1-fenilpropan-2-amina	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$	<chem>CC(NC)Cc1ccccc1</chem>
A3	N-Metil-2-fenilpropan-1-amina	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	<chem>CC(CNC)c1ccccc1</chem>

- **9.2. B–F y el isómero de posición seleccionado no pueden identificarse de manera unívoca:** el diagrama de reacción que contiene sus relaciones y los reactivos no aparece impreso en el enunciado.
- **9.3. X e Y contienen nueve átomos de carbono cada uno.** Sus estructuras y su estereoquímica, las asignaciones **G–N** y la identidad del compuesto **A** seleccionado no pueden determinarse sin el diagrama que falta. Las tres estructuras finales posibles con configuración (*R*) son:

Candidato	Nombre	SMILES estereoquímico
(<i>R</i>)- A1	(1 <i>R</i>)-N-Metil-1-fenilpropan-1-amina	<chem>CC[C@H](NC)c1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A2	(2 <i>R</i>)-N-Metil-1-fenilpropan-2-amina	<chem>C[C@H](NC)Cc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A3	(2 <i>R</i>)-N-Metil-2-fenilpropan-1-amina	<chem>C[C@H](CNC)c1ccccc1</chem>

Solución

9.1

La metilamina, CN, y el cianoborohidruro de sodio, [Na⁺] · [BH₃[–]]C≡N, llevan a cabo una **aminación reductora**. El grupo carbonilo se convierte en un carbono unido a un grupo N-metilamino, –NHCH₃.

La transformación neta ajustada, en la que 2 [H] representa los equivalentes reductores aportados durante la reducción, es



El coproducto es agua, O. En el caso de un aldehído, uno de los grupos R¹ o R² es hidrógeno.

Desde el punto de vista mecanístico, la metilamina ataca al carbono carbonílico. Las transferencias de protones y la eliminación de agua generan un intermedio de imina/iminio; la adición de hidruro a su carbono produce la amina.

Puesto que el producto contiene carbono, hidrógeno y nitrógeno, estos son sus tres elementos.

La interpretación habitual del patrón de RMN es un **anillo de benceno monosustituido**:

- Los protones aromáticos ocupan tres entornos: orto, meta y para, que normalmente corresponden a 2 : 2 : 1 protones.
- Los carbonos aromáticos ocupan cuatro entornos: ipso, orto, meta y para.

Por tanto, seis átomos de carbono aromáticos dan lugar a cuatro señales de carbono. Las otras cuatro señales corresponden a cuatro átomos de carbono no aromáticos diferentes, lo que da un total de diez átomos de carbono. Con un átomo de nitrógeno, la masa molecular exige quince hidrógenos:

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

Por consiguiente, la fórmula molecular es



Su grado de insaturación es

$$DBE = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

El anillo de benceno explica los cuatro grados de insaturación. Por lo tanto, la parte restante debe ser saturada y acíclica.

Uno de los cuatro carbonos no aromáticos pertenece al grupo N-metilo. La distribución de los otros tres carbonos entre los grupos fenilo y N-metilamino da las tres estructuras quirales enumeradas en las respuestas:

- **A1:** el carbono estereogénico está unido a NHCH_3 , fenilo, etilo e hidrógeno.
- **A2:** el carbono estereogénico está unido a NHCH_3 , bencilo, metilo e hidrógeno.
- **A3:** el carbono estereogénico está unido a CH_2NHCH_3 , fenilo, metilo e hidrógeno.

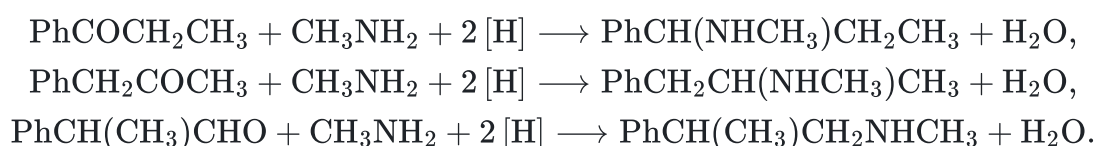
Cada una presenta cuatro entornos de carbono no aromático distintos, en concordancia con un total de ocho señales de carbono.

Las demás disposiciones saturadas no satisfacen el requisito de quiralidad. La N-metil-3-fenilpropan-1-amina, CNCCCC1CCCCC1, no tiene ningún estereocentro de carbono. La N-metil-2-fenilpropan-2-amina, CNC(C)(C)c1ccccc1, tiene dos grupos metilo idénticos en su carbono sustituido; también carece del hidrógeno unido al carbono que se introduce mediante una aminación reductora ordinaria. La inversión del nitrógeno no proporciona un estereocentro configuracionalmente estable en estas aminas acíclicas ordinarias.

Los precursores carbonílicos correspondientes confirman la preparación indicada:

Producto	Precursor carbonílico	SMILES del precursor
A1	1-Fenilpropan-1-ona, o propiofenona	<chem>CCC(=O)c1ccccc1</chem>
A2	1-Fenilpropan-2-ona, o fenilacetona	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>
A3	2-Fenilpropanal	<chem>CC(C=O)c1ccccc1</chem>

Sus reacciones netas ajustadas son



En el caso de **A3**, el carbono estereogénico ya está presente en el aldehído precursor.

9.2

El texto proporcionado no incluye estructuras, reactivos, condiciones de reacción ni conexiones entre las etiquetas **B–F**. Esos detalles se encuentran en el diagrama que falta.

Los precursores carbonílicos anteriores establecen posibles preparaciones de los tres candidatos, pero no pueden asignarse a **B–F** sin el esquema. El resto del texto tampoco permite seleccionar un isómero de posición. Por lo tanto, proporcionar asignaciones específicas exigiría inventar información.

9.3

Según el apartado 9.1, **A** contiene diez átomos de carbono. Por tanto,

$$n_{\text{C}}(\text{X}) = n_{\text{C}}(\text{Y}) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

Un diol vecinal tiene grupos hidroxilo en átomos de carbono adyacentes. Esta condición, la isomería estructural y el número de carbonos no determinan los esqueletos carbonados ni las configuraciones absolutas de **X** e **Y**. Las reacciones omitidas también son necesarias para determinar dónde se

conserva, se invierte o se establece por primera vez la estereoquímica en **G–N**.

No obstante, el requisito de configuración (*R*) puede especificarse con precisión para cada estructura final posible. Sus prioridades de Cahn–Ingold–Prelog son:

Candidato	Prioridad 1	Prioridad 2	Prioridad 3	Prioridad 4
A1	–NHCH ₃	Fenilo	–CH ₂ CH ₃	–H
A2	–NHCH ₃	–CH ₂ Ph	–CH ₃	–H
A3	–CH ₂ NHCH ₃	Fenilo	–CH ₃	–H

Para **A1**, el fenilo tiene mayor prioridad que el etilo porque la siguiente comparación es (C, C, C) frente a (C, H, H), aplicando la convención de duplicación para los enlaces múltiples. Para **A2**, el bencilo tiene asimismo mayor prioridad que el metilo. Para **A3**, el carbono del grupo aminometilo tiene la lista de comparación (N, H, H), por lo que tiene mayor prioridad que el carbono del fenilo.

Para dibujar cualquiera de las estructuras (*R*) requeridas, oriente el hidrógeno alejándose del observador y disponga las prioridades 1 → 2 → 3 en sentido horario. Los SMILES estereoquímicos de las respuestas codifican estas configuraciones. El diagrama que falta es necesario para elegir cuál de ellas es **A**.

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

Problema 10: Síntesis total de alcaloides

Los alcaloides son una clase de productos naturales que contienen nitrógeno. Su complejidad estructural y sus potentes actividades biológicas han despertado interés. En las preguntas siguientes se destacan dos ejemplos representativos de alcaloides: la sauristolactama y la pancratistatina.

Parte A

La sauristolactama presenta una excelente citotoxicidad frente a diversas líneas celulares cancerosas. Puede prepararse mediante la secuencia sintética que se muestra en la página. (Los espectros de RMN de ¹H se registraron en CDCl₃ a 300 MHz.)

10.1 Dibuje las estructuras de **A–G** en la secuencia.

Parte B

La pancratistatina, aislada de una planta autóctona de Hawái, el lirio araña, presenta una potente actividad inhibidora del crecimiento de células cancerosas in vitro e in vivo, además de una excelente actividad antiviral.



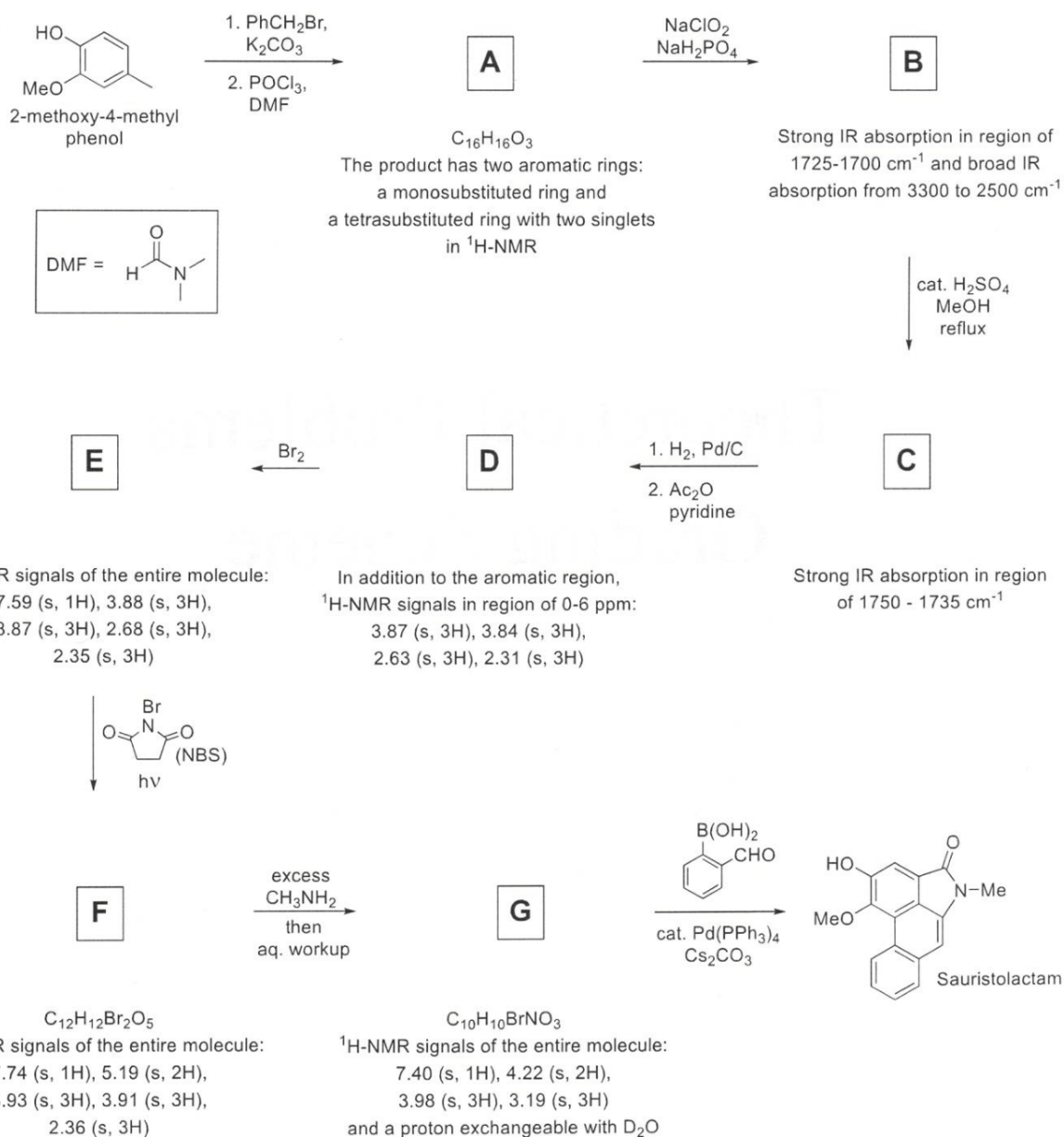
Pancratistatina

La pancratistatina puede sintetizarse con éxito a través de los intermedios **X1** y **X2**. La síntesis de estos intermedios se muestra en el esquema adjunto.

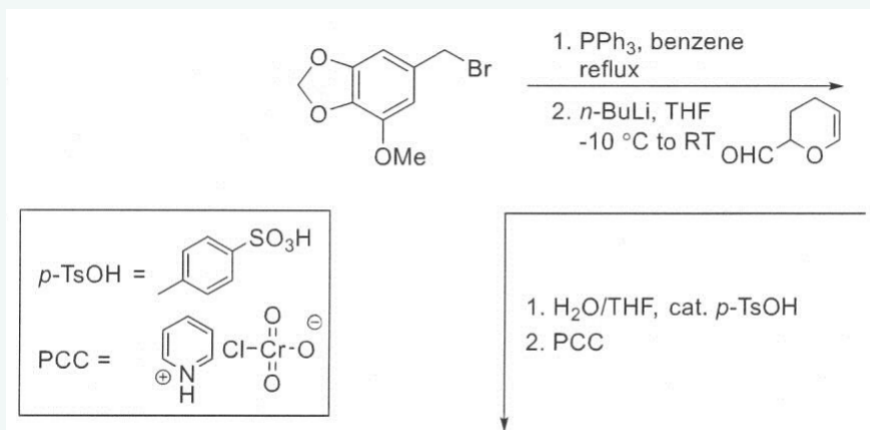
10.2 Dibuje las estructuras de **A** y **B**.

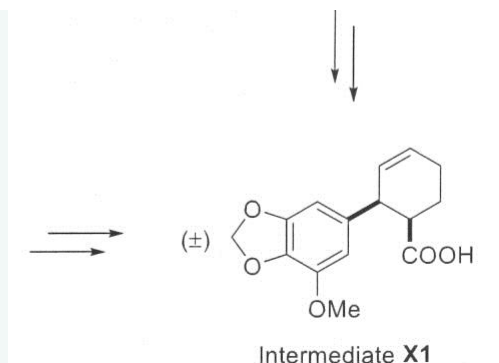
10.3 El intermedio **X1** (un único enantiómero con la estereoquímica mostrada) está marcado con deuterio con la configuración indicada a continuación; proponga la estructura tridimensional en conformación de silla del compuesto **E** y la estructura del compuesto **F**, con su estereoquímica. ¿Es **Y** un protón (^1H) o un deuterio (^2H)?

Secuencia sintética:



Esquema de la síntesis de la pancratistatina y estructuras de los compuestos A y B:





Intermedio X1

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 10.1. Las estructuras son:

Compuesto	Nombre	SMILES
A	5-(Benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzaldehído	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	Ácido 5-(benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzoico	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	5-(Benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	5-Acetoxi-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	5-Acetoxi-3-bromo-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	5-Acetoxi-3-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenzoato de metilo	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-Bromo-6-hidroxi-5-metoxi-2-metilisoindolin-1-ona	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

- 10.2. Las dos operaciones visibles dan los siguientes productos. **Su asignación a A y B, respectivamente, es una inferencia: los recuadros de los productos etiquetados quedan fuera del recorte proporcionado.**

Etiqueta inferida	Nombre	SMILES
A, producto de la reacción de Wittig	2-[2-(7-Metoxi-1,3-benzodioxol-5-il)etenil]-3,4-dihidro-2H-pirano	<chem>COc1cc(C=CC2CCC=CO2)cc2OCOc12</chem>
B, producto tras el tratamiento con ácido acuoso y PCC	6-[2-(7-Metoxi-1,3-benzodioxol-5-il)etenil]oxan-2-ona, una lactona de seis miembros	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCOc12</chem>

Estos SMILES especifican la conectividad. El esquema recortado no establece una designación *E/Z* ni una configuración absoluta para estos productos.

- **10.3. E, F y la identidad de Y no pueden determinarse de manera unívoca a partir del problema tal como está impreso.** Faltan la estructura marcada con deuterio y la secuencia de reacciones que define estos compuestos. El **X1** visible tiene los sustituyentes arilo y carboxilo en disposición **cis** y se muestra explícitamente como un racemato.

Solución

10.1. Identificación de A–G

Para **A–F**, numere el anillo aromático de modo que el carbono que lleva el grupo aldehído o el grupo derivado del carboxilo sea C1. El grupo metilo original del anillo queda entonces en C2, el grupo metoxi en C4 y el oxígeno fenólico protegido en C5.

Formación de A: protección y formilación regioselectiva

El material de partida es el 2-metoxi-4-metilfenol, COc1cc(C)ccc1O.

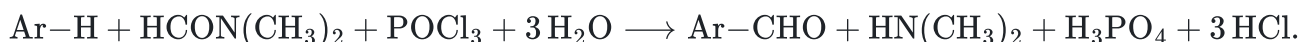
El bromuro de bencilo y el carbonato de potasio protegen su grupo hidroxilo fenólico como éter bencilico, dando 1-(benciloxi)-2-metoxi-4-metilbenceno, COc1cc(C)ccc1OCC1CCCCC1. Una representación ajustada es



El tratamiento con POCl3/DMF es una formilación de Vilsmeier–Haack. La formilación se produce **en posición para respecto al metoxi y orto respecto al metilo**.

La descripción de RMN determina esta posición. Según la numeración del fenol de partida, la introducción del grupo formilo en C5 deja hidrógenos en C3 y C6. Estos se encuentran en posición para entre sí y aparecen como dos singletes aromáticos. El grupo protector bencilo aporta el anillo fenilo monosustituido.

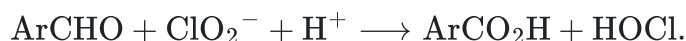
Una ecuación formal ajustada que incluye el tratamiento acuoso posterior es



Por tanto, **A** es el **5-(benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzaldehído**, de fórmula C16H16O3, como se requiere.

A → B: oxidación del aldehído

El clorito de sodio en un medio tamponado oxida el aldehído a ácido carboxílico:

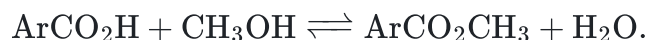


La intensa absorción del carbonilo a $1725\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, junto con la absorción ancha a $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, identifica un ácido carboxílico.

Por consiguiente, **B** es el **ácido 5-(benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzoico**.

B → C: esterificación

El metanol y el ácido sulfúrico en cantidad catalítica dan el éster metílico mediante una esterificación de Fischer:

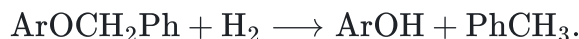


La absorción del carbonilo indicada a $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ respalda la asignación del éster.

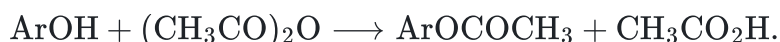
Por tanto, **C** es el **5-(benciloxi)-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo**.

C → D: hidrogenólisis y acetilación

El hidrógeno en presencia de paladio elimina el grupo protector bencilo:



El fenol resultante se acetila:



En consecuencia, **D** es el **5-acetoxi-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo**.

Sus cuatro singletes de tres protones son compatibles con:

Señales, δ/ppm	Asignación
3.87 y 3.84	Metoxi aromático y éster metílico
2.63	Metilo del anillo
2.31	Metilo del acetato

No es necesario distinguir individualmente las dos resonancias de los grupos metoxi para identificar la estructura.

D → E: bromación aromática

La bromación sustituye el hidrógeno de C3:



C3 está activado por el grupo metoxi vecino. El hidrógeno aromático restante es H6, adyacente al éster, lo que concuerda con su singlete a campo relativamente bajo, a $\delta 7.59\text{ ppm}$.

Por tanto, **E** es el **5-acetoxi-3-bromo-4-metoxi-2-metilbenzoato de metilo**.

Su espectro da cuenta de un hidrógeno aromático y cuatro grupos metilo, en concordancia con $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_5$.

E → F: bromación bencílica

La N-bromosuccinimida bajo irradiación bromo el grupo metilo bencílico:



Aquí, NBS es la N-bromosuccinimida, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1Br}$; la succinimida es $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1}$.

El bromo arílico permanece en su posición. La conversión de CH_3 en CH_2Br explica:

- la desaparición de la señal bencílica de tres protones;
- la aparición de un singlete de dos protones a $\delta 5.19\text{ ppm}$;
- la fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$.

Por consiguiente, **F** es el **5-acetoxi-3-bromo-2-(bromometil)-4-metoxibenzoato de metilo**.

F → G: sustitución, formación de la lactama y desprotección

La metilamina desplaza primero el bromuro bencílico, produciendo una amina secundaria unida a la molécula. Esa amina ataca intramolecularmente al éster metílico adyacente, eliminando metanol y formando una lactama de cinco miembros.

El exceso de metilamina también elimina el acetato fenólico por aminólisis; el tratamiento acuoso posterior proporciona el fenol.

Una ecuación neta ajustada para esta ruta es



Los subproductos orgánicos son el metanol, CO, y la N-metilacetamida, $\text{CNC}(\text{C})=\text{O}$; la sal es el bromuro de metilamonio, $\text{C}[\text{NH}_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

El producto es la **4-bromo-6-hidroxi-5-metoxi-2-metilisoindolin-1-ona, G**.

Para dibujarla, fusione una lactama de cinco miembros con el anillo de benceno. Su secuencia no aromática es



El carbono arílico adyacente al carbono de fusión unido al metileno lleva un bromo; los dos carbonos aromáticos siguientes llevan grupos metoxi e hidroxilo, respectivamente.

Todas las características de RMN indicadas quedan explicadas:

Observación	Asignación en G
$\delta 7.40$, singlete, 1 H	Único hidrógeno aromático
$\delta 4.22$, singlete, 2 H	Metileno del anillo lactámico
$\delta 3.98$, singlete, 3 H	Metoxi
$\delta 3.19$, singlete, 3 H	N-metilo
Un protón intercambiable	OH fenólico

El total es de diez hidrógenos, en concordancia con $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$.

La reacción final proporciona una comprobación adicional de la conectividad: el acoplamiento de Suzuki sustituye el bromo arílico por el grupo orto-formilfenilo. La posterior condensación intramolecular en la que participa el metileno de la lactama cierra el anillo adicional, dando **sauristolactama**, COc1c(O)cc2c3c(cc4ccccc4c13)N(C)C2=O.

10.2. Productos de las reacciones visibles de la Parte B

El material de partida aromático es el **6-(bromometil)-4-metoxi-1,3-benzodioxol**, COc1cc(CBr)cc2OCOc12.

En la explicación siguiente, Ar representa el **7-metoxi-1,3-benzodioxol-5-il**, representado como un fragmento con un punto de unión mediante *c1cc(OC)c2OCOc2c1.

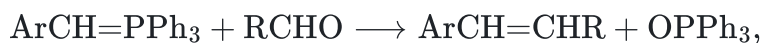
Primera operación visible: olefinación de Wittig

La trifenilfosfina convierte el bromuro de bencilo en una sal de fosfonio. La desprotonación con *n*-butillitio da el correspondiente iluro bencílico de Wittig.

Su representación mediante una forma resonante con cargas es COC1CC([CH-][P+](C2CCCCC2)(C2CCCCC2)C2CCCCC2)CC2OCOC12.

El aldehído que participa en la reacción es el **3,4-dihidro-2H-piran-2-carbaldehído**, O=CC1CCC=CO1.

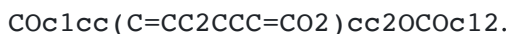
La ecuación ajustada de la olefinación es



donde *R* es el grupo 3,4-dihidro-2H-piran-2-il. El subproducto es el óxido de trifenilfosfina, O=P(C1CCCCC1)(C1CCCCC1)C1CCCCC1.

El carbono del aldehído se convierte en uno de los carbonos del nuevo alqueno; el carbono bencílico original se convierte en el otro. El doble enlace del éter enólico existente permanece inalterado.

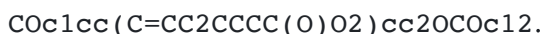
La estructura resultante, asignada provisionalmente a **A**, es, por tanto,



Segunda operación visible: hidratación seguida de formación de la lactona

El ácido acuoso hidrata el éter enólico cíclico, dando un hemiacetal cíclico, o lactol:

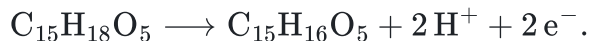
6-[2-(7-metoxi-1,3-benzodioxol-5-il)etenil]oxan-2-ol,



El cambio de fórmula es

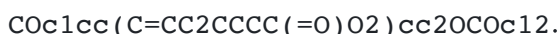


El PCC oxida el carbono del hemiacetal a un carbonilo de éster, produciendo la lactona de seis miembros. La semirreacción de oxidación es



Así, el producto, asignado provisionalmente a **B**, es

6-[2-(7-metoxi-1,3-benzodioxol-5-il)etenil]oxan-2-ona,



Para el dibujo, utilice un anillo de seis miembros con la secuencia



cerrada de nuevo sobre el oxígeno del anillo. La unidad arilo-alqueno permanece intacta.

10.3. Lo que permite establecer el X1 visible

La estructura de X1 mostrada en el enunciado es el **ácido (±)-cis-2-(7-metoxi-1,3-benzodioxol-5-il)ciclohex-3-eno-1-carboxílico**.

Sus dos enantiómeros pueden representarse mediante:

- O=C(O)[C@H]1[C@@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1
- O=C(O)[C@@H]1[C@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1

Tanto el enlace al arilo como el enlace al carboxilo se dibujan como cuñas sólidas, lo que establece su relación **cis**. La etiqueta (±) especifica el racemato.

Sin embargo, la pregunta 10.3 hace referencia a un dibujo separado que contiene:

1. un único enantiómero especificado de **X1**;
2. un átomo de deuterio en una posición y con una configuración especificadas;
3. las transformaciones que definen **E**, **F** e **Y**.

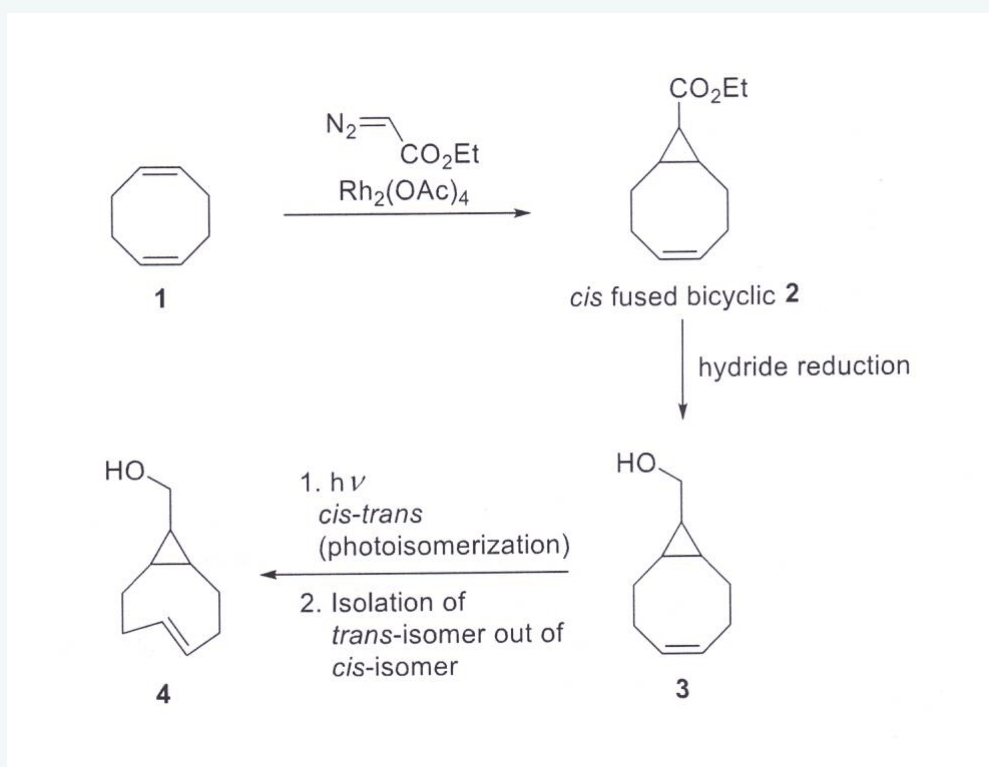
Ninguno de esos detalles aparece en los fragmentos proporcionados. En consecuencia, de la información disponible no se puede deducir una conformación de silla única para **E**, una estructura estereoquímica para **F** ni una asignación de **Y** como ^1H o ^2H .

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 11: Torsión y quiralidad

El *trans*-cicloocteno tiene un plano quiral y una elevada barrera de racemización. El doble enlace del *trans*-cicloocteno está torsionado; como resultado, la molécula presenta una reactividad inusual en las reacciones de cicloadición.

En 2011, Fox y sus colaboradores desarrollaron una síntesis fotoquímica para obtener diversos derivados del *trans*-cicloocteno. El proceso no está estereocontrolado y el esquema de síntesis es el siguiente.



11.1 Dibuje todos los estereoisómeros posibles del compuesto **3** que podrían obtenerse mediante la reducción del compuesto **2**. No es necesario asignar la configuración *R*, *S*.

11.2 i) Si uno de los estereoisómeros del compuesto **3** se convierte en el compuesto **4**, ¿cuántas formas estereoisoméricas del compuesto **4** se obtendrán?

ii) El número de formas estereoisoméricas posibles del compuesto **4** =

iii) Si hay más de un estereoisómero, ¿es posible separar los estereoisómeros obtenidos del compuesto **4** mediante cromatografía quiral? Marque el círculo correspondiente.

☐ Sí ☐ No

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **11.1: Dos** estereoisómeros con fusión cis del [(4Z)-biciclo[6.1.0]non-4-en-9-il]metanol:
- **Syn**, con CH₂OH en la misma cara que ambos hidrógenos de cabeza de puente:
OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12.
- **Anti**, con CH₂OH en la cara opuesta: OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- **11.2(i): Dos**, que forman un par de enantiómeros.
- **11.2(ii): 2** bajo la condición de partir de un único estereoisómero indicada en (i). Si se cuentan los productos de **ambos** estereoisómeros de **3**, se obtienen **cuatro** formas en total.
- **11.2(iii): No**. Marque el círculo **No**.

Solución

11.1

Numere el esqueleto bicíclico de modo que las cabezas de puente del ciclopropano sean C1 y C8, y el carbono que lleva el sustituyente sea C9. La fusión cis exige que los dos hidrógenos de cabeza de puente se sitúen en la **misma cara** del ciclopropano.

El compuesto **2** es el (4Z)-biciclo[6.1.0]non-4-eno-9-carboxilato de etilo. Por ejemplo, su estereoisómero syn con fusión cis es CCOC(=O)[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12. La reducción con hidruro convierte el sustituyente éster en CH₂OH, conservando las configuraciones relativas del ciclopropano. El carbono metilénico recién formado lleva dos hidrógenos, por lo que esta reducción no crea ningún centro estereogénico nuevo.

Existen dos posibilidades para el sustituyente hidroximetilo con respecto a los hidrógenos de cabeza de puente:

Estereoisómero de 3	Instrucciones precisas para el dibujo
3-syn	Dibuje los enlaces de ambos H de cabeza de puente como cuñas sólidas. Dibuje el enlace C9-CH ₂ OH como una cuña sólida y el enlace C9-H como una cuña rayada.
3-anti	Mantenga los enlaces de ambos H de cabeza de puente como cuñas sólidas. Dibuje el enlace C9-CH ₂ OH como una cuña rayada y el enlace C9-H como una cuña sólida.

En ambos dibujos, conserve el doble enlace **cis**, o *Z*.

Las dos configuraciones son **diastereoméricas**, pero cada una es quiral: la simetría que relaciona las dos mitades del anillo hace que su imagen especular sea equivalente a ella misma. Por lo tanto, invertir todas las cuñas sólidas y rayadas no produce estereoisómeros adicionales. Las conformaciones

habituales del anillo que se interconvierten no se cuentan por separado.

Así,

$$N(\mathbf{3}) = 2.$$

11.2(i)

La fotoisomerización cambia el doble enlace de *Z* a *E*, manteniendo la configuración relativa del ciclopropano. El doble enlace trans obliga al anillo de ocho miembros a adoptar una disposición torsionada con **quiralidad planar**.

Para cada estereoisómero individual de **3**, son posibles dos torsiones opuestas, relacionadas como imágenes especulares. Dado que el estereoisómero de partida es aquiral, estos productos forman un **par de enantiómeros**, que se obtiene como racemato en condiciones aquirales.

El compuesto **4** es el correspondiente **[(4E)-biciclo[6.1.0]non-4-en-9-il]metanol** con fusión cis:

Estereoisómero de partida	Familia de productos y SMILES	Configuraciones planares
3-syn	Syn-4 , <chem>OC[C@@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Dos configuraciones planares opuestas, R_p y S_p
3-anti	Anti-4 , <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Dos configuraciones planares opuestas, R_p y S_p

Estos SMILES especifican la estereoquímica del ciclopropano y el doble enlace *E*. **La notación SMILES isomérica habitual no distingue los dos enantiómeros planares**: cada fila requiere, además, dos dibujos con torsiones opuestas del anillo.

Por consiguiente, a partir de **un** estereoisómero de **3**,

$$N(\mathbf{4} \text{ obtenido}) = 2.$$

11.2(ii)

Interpretando el recuadro como el campo de respuesta para el experimento especificado en (i), escriba

$$\boxed{2}.$$

Si, en cambio, se cuentan todas las formas que pueden obtenerse a partir de **ambos** estereoisómeros de **3**, hay dos pares de enantiómeros:

$$N(\mathbf{4} \text{ en total}) = 2 \text{ configuraciones del precursor} \times 2 \text{ configuraciones planares} = \boxed{4}.$$

11.2(iii)

Los dos productos obtenidos a partir de un único estereoisómero de **3** son enantiómeros. Presentan interacciones idénticas con una fase estacionaria aquiral y una fase móvil aquiral, por lo que la cromatografía aquiral no puede separarlos.

Por lo tanto, marque **No**.

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