

ICHO 2020

Problemas teóricos y soluciones · Estambul, Turquía (celebrada a distancia) · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2020/

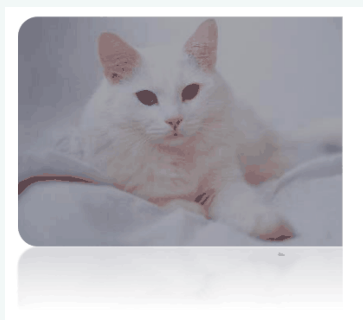
Problema 1: Dos bellezas de Turquía: el gato de Van y el gato de Ankara



El más hermoso de los gatos, el gato de Van, es una raza pura que vive únicamente en la cuenca del lago Van. Otra raza de gato endémica es el gato de Ankara. Se los llama gatos de Angora. Su característica más importante es que tienen los ojos de dos colores diferentes.



Gato de Van



Gato de Ankara

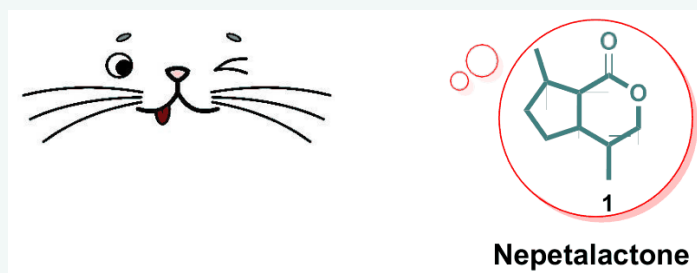


Nepeta cataria (hierba gatera)

Al igual que las personas, los gatos a veces pueden estar estresados y enfadados. Así como la melatonina hace felices a las personas, un producto natural puede reducir el estrés de los gatos y hacerlos felices. La nepetalactona es un compuesto orgánico aislado de la hierba gatera (*Nepeta cataria*) que actúa como atrayente para los gatos. La nepetalactona es un compuesto monoterpenoide bicíclico de diez carbonos derivado del isopreno, con dos anillos fusionados: un ciclopentano y una lactona.

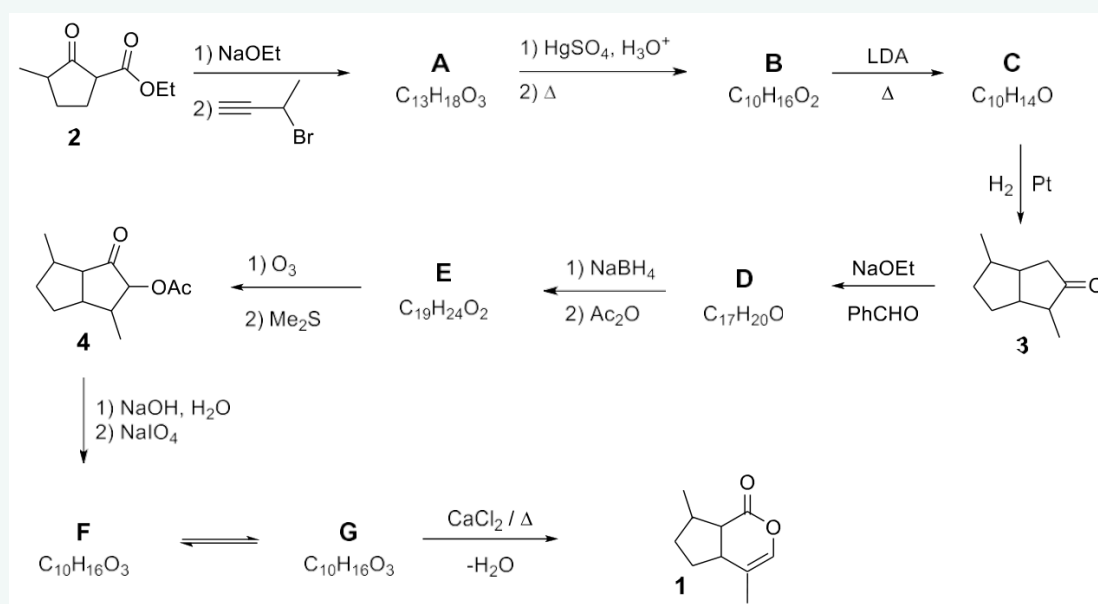


El gato eCat comiendo hierba gatera en el jardín



El sueño del gato

Síntesis total de la nepetalactona:

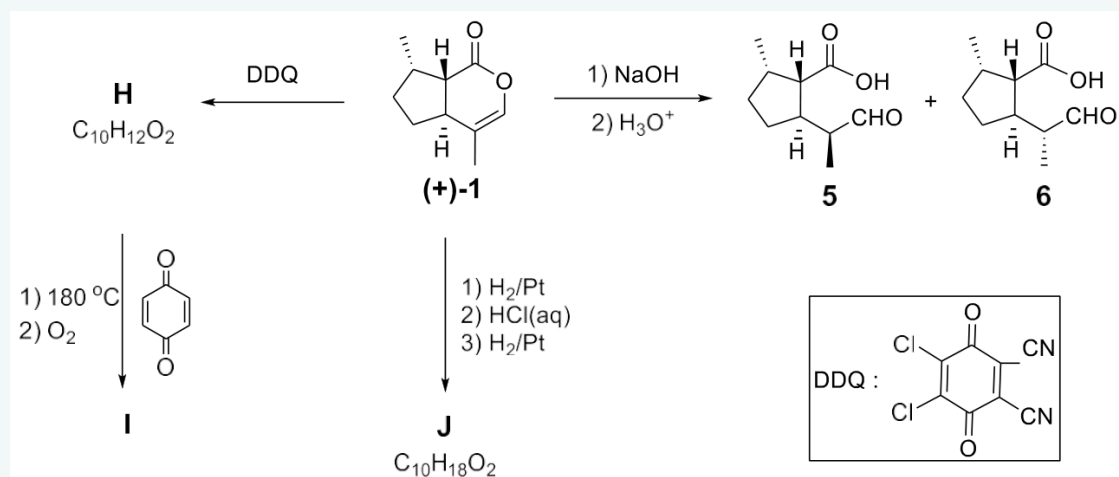


1.1 El esquema anterior describe la síntesis total de la nepetalactona. Dibuje las estructuras de **A–G**, sin detalles estereoquímicos.

Pistas:

- El compuesto **A** presenta una banda intensa y estrecha a 3300 cm^{-1} en el espectro IR.
- **A**, **B**, y **F** son monocíclicos, mientras que **C**, **D**, **E**, y **G** son compuestos bicíclicos.
- **F** presenta un doblete a $\sim 9.8\text{ ppm}$ en el espectro de RMN de ^1H .

Reacciones de la nepetalactona:



El esquema anterior incluye algunas reacciones de uno de los isómeros enantioméricamente puros de la nepetalactona **1**. Tres de los productos de reacción (**5**, **6**, y **J**) se utilizan como repelentes de insectos en la industria.

1.2 En cuanto a la relación entre **5** y **6**, ¿cuáles de las siguientes opciones son verdaderas? Marque la casilla situada junto a cada respuesta correcta en sus hojas de respuestas.

☐	Enantiómeros
☐	Diastereómeros
☐	Idénticos
☐	Estereoisómeros

La reacción de **1** con DDQ da el compuesto altamente conjugado **H**. Además, la reacción térmica del compuesto **H** con *p*-quinona da **I**, cuya masa molar es de 226.28 g/mol.

1.3 Dibuje las estructuras de **H**, **I**, y **J** indicando la estereoquímica.

Pistas:

- Durante la formación de **I**, tienen lugar reacciones pericíclicas secuenciales y una reacción de oxidación (debida a la presencia de O_2), y durante la reacción se forma un gas bien conocido.
- J** presenta una banda intensa y muy ancha entre 3300 y 2500 cm^{-1} en el espectro IR.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1**

La estereoquímica se deja sin especificar intencionadamente.

Compuesto	Nombre	SMILES
A	1-(But-3-in-2-il)-3-metil-2-oxociclopentano-1-carboxilato de etilo	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-Metil-5-(3-oxobutan-2-il)ciclopentan-1-ona	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-Dimetilbiciclo[3.3.0]oct-1-en-3-ona	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-Bencilideno-2,6-dimetilbiciclo[3.3.0]octan-3-ona	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
E	Acetato de 4-bencilideno-2,6-dimetilbiciclo[3.3.0]octan-3-ilo	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>

Compuesto	Nombre	SMILES
F	Ácido 2-(1-formiletil)-5-metilciclopentano-1-carboxílico	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>
G	4-Hidroxi-5,9-dimetil-3-oxabicyclo[4.3.0]nonan-2-ona	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

• 1.2

Marque **Diastereómeros** y **Estereoisómeros**. Los compuestos **5** y **6** son epímeros en el carbono de la cadena lateral adyacente al grupo aldehído.

• 1.3

Compuesto	Nombre	SMILES estereoquímico
H	(9S)-5,9-Dimetil-3-oxabicyclo[4.3.0]nona-1(6),4-dien-2-ona, la α-pirona conjugada	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-Dimetiltriciclo[7.4.0.0 ^{2,6}]trideca-1(9),2(6),7,11-tetraeno-10,13-diona, una 1,4-naftoquinona fusionada con un anillo de ciclopentano	<chem>C[C@H]1CCC2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>
J	Ácido (1S,2S,5R)-2-metil-5-(propan-2-il)ciclopentano-1-carboxílico	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

En los dibujos de **H** e **I**, conserve el enlace discontinuo del metilo en el estereocentro que subsiste en el anillo de ciclopentano. En **J**, el grupo carboxilo y el grupo metilo del anillo son **cis**, y el grupo isopropilo es **trans** con respecto a ambos.

Solución

Los nombres y los SMILES de **A–J** se indican arriba. Las moléculas pequeñas que aparecen en los balances incluyen agua o, hidrógeno [H][H], oxígeno o=o, dióxido de carbono o=c=o y etanol cco. Los iones espectadores se omiten cuando corresponde.

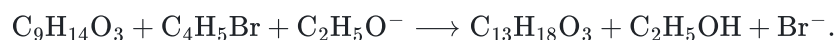
1.1 — Identificación de A–G

Formación de A: alquilación de un β-cetoéster.

El compuesto de partida **2** es el 3-metil-2-oxociclopentano-1-carboxilato de etilo, CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O.

El etóxido, CC[O-], extrae el protón del carbono del anillo situado entre los grupos carbonilo de la cetona y del éster. El nucleófilo carbonado resultante ataca al carbono que lleva el bromo del **3-bromobut-1-ino**, C#CC(C)Br, desplazando al bromuro, [Br-].

En consecuencia, ese carbono del anillo adquiere un sustituyente but-3-in-2-ilo:



El alquino terminal permanece intacto. Su vibración de tensión $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ explica la **absorción intensa y estrecha cerca de 3300 cm⁻¹**. El producto es monocíclico, tal como se requiere.

A → B: hidratación del alquino, hidrólisis del éster y descarboxilación.

La hidratación del alquino terminal catalizada por mercurio(II) da el enol de Markovnikov, que se tautomeriza a una metilcetona. Así, la cadena lateral pasa de ser un grupo but-3-in-2-ilo a un grupo 3-oxobutan-2-ilo.

La hidrólisis ácida del éster da un β-cetoácido, que pierde dióxido de carbono al calentarse. El balance global es



Por tanto, el producto **B** tiene un anillo de ciclopentanona con un sustituyente metilo y una cadena lateral $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$. Sigue siendo monocíclico.

B → C: condensación aldólica intramolecular.

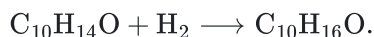
La LDA —diisopropilamida de litio, $[\text{Li}^+]\cdot\text{CC}(\text{C})[\text{N}^-]\text{C}(\text{C})\text{C}-$ forma el enolato en el grupo metilo terminal de la cetona de la cadena lateral. Ese carbono del enolato ataca al carbono carbonílico de la ciclopentanona, formando un nuevo anillo de cinco miembros.

La deshidratación produce la cetona α,β -insaturada de anillos fusionados **C**:



Para el dibujo, sitúe el nuevo doble enlace entre el antiguo carbono carbonílico de la ciclopentanona, que ahora es un carbono de unión de los anillos, y el carbono adyacente procedente del grupo metilo terminal.

La hidrogenación da entonces el compuesto **3, 2,6-dimetilbiciclo[3.3.0]octan-3-ona**, CC1CCC2C(C)C(=O)CC12:



3 → D: condensación con benzaldehído.

El carbono del grupo α -metileno de **3** experimenta una condensación aldólica con **benzaldehído**, O=Cc1ccccc1. La pérdida de agua da el grupo bencilideno exocíclico de **D**:



Así, el doble enlace se encuentra entre el carbono del grupo α -metileno original y el antiguo carbono aldehídico. El carbonilo de la cetona permanece intacto.

D → E: reducción del carbonilo y acetilación.

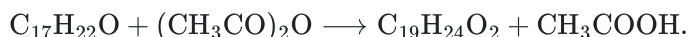
El borohidruro de sodio reduce el carbonilo de la cetona y conserva el doble enlace del bencilideno. El intermedio es **4-bencilideno-2,6-dimetilbiciclo[3.3.0]octan-3-ol**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=Cc3ccccc3)C12.

Una representación ajustada que incluye el tratamiento acuoso posterior es



Aquí, el borohidruro es $[\text{BH}_4^-]$ y el tetrahidroxiborato es $[\text{B}^-](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$.

A continuación, el alcohol se acetila con **anhídrido acético**, CC(=O)OC(C)=O, dando **E** y **ácido acético**, CC(=O)O:



E → 4: ozonólisis reductora.

La ozonólisis rompe el doble enlace exocíclico del bencilideno. Su carbono perteneciente al anillo se convierte en un carbonilo cetónico, mientras que el carbono que lleva el fenilo da benzaldehído.

El compuesto **4** es **acetato de 2,6-dimetil-4-oxobiciclo[3.3.0]octan-3-ilo**, CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=O)C12.

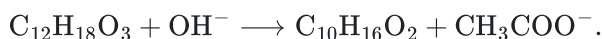
Con ozono, $[\text{O}^-][\text{O}^+]=\text{O}$, y sulfuro de dimetilo, CSC, la reacción ajustada es



El producto que contiene azufre es **dimetilsulfóxido**, CS(C)=O.

4 → F: desacetilación y escisión con peryodato.

El hidróxido, $[\text{OH}^-]$, hidroliza el éster acetato:



Los productos son **3-hidroxi-4,8-dimetilbiciclo[3.3.0]octan-2-ona**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=O)C12, y acetato, CC(=O)[O-].

El peryodato rompe entonces el enlace entre los carbonos adyacentes de la cetona y del alcohol. El carbono cetónico se convierte en un carbono carboxílico; el carbono del alcohol, que lleva un hidrógeno, se convierte en un carbono aldehídico. Esto abre el segundo anillo de cinco miembros:

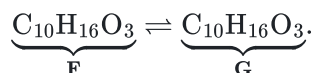


El peryodato es $[\text{O}^-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; el yodato es $[\text{O}^-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$.

Por tanto, el compuesto **F** resultante es un ácido carboxílico monocíclico con un grupo aldehído. Su protón aldehídico se acopla con el único protón del carbono $\text{CH}(\text{CH}_3)$ adyacente, lo que explica el **doblete cerca de 9.8 ppm**.

F $\rightleftharpoons$ G $\rightarrow$ 1: cierre del anillo y deshidratación.

El oxígeno del hidroxilo carboxílico de **F** ataca intramolecularmente a su carbono aldehídico. La transferencia de un protón da la hidroxilactona de seis miembros **G**, sin modificar la fórmula molecular:



Para el dibujo de **G**, el anillo recién formado contiene, en este orden:

- el carbono del ciclopentano que lleva el carboxilo;
- el carbono carbonílico del éster;
- el oxígeno del anillo;
- el antiguo carbono aldehídico, que ahora lleva un hidroxilo;
- el carbono de la cadena lateral que lleva el metilo;
- el carbono adyacente del ciclopentano.

El calentamiento con cloruro de calcio favorece la deshidratación entre el carbono que lleva el hidroxilo y su vecino que lleva el metilo:



Esto da la **nepetalactona 1**, cuya estereoquímica no se especifica en esta parte: CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12.

Las comprobaciones de las fórmulas y del número de anillos son:

Compuesto	Fórmula	Número de anillos
A	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	1
B	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1
C	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2
D	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$	2
E	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$	2
F	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	1
G	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	2

1.2 — Relación entre 5 y 6

La hidrólisis abre el anillo de la enol-lactona. El enol resultante se tautomeriza a un aldehído, creando un estereocentro en el carbono de la cadena lateral que lleva el metilo. En esa posición puede formarse cualquiera de las dos configuraciones, mientras que los tres estereocentros preexistentes del ciclopentano conservan sus configuraciones espaciales.

El balance global de la hidrólisis en forma neutra, para cualquiera de los dos productos, es



Las dos estructuras son:

Compuesto	Nombre	SMILES estereoquímico
5	Ácido (1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-formiletil]-5-metilciclopentano-1-carboxílico	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	Ácido (1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-formiletil]-5-metilciclopentano-1-carboxílico	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

Tienen la misma conectividad y difieren en exactamente uno de los cuatro estereocentros. Por tanto, son **epímeros** y, en consecuencia, **diastereómeros** y **estereoisómeros**. No son idénticos ni enantiómeros.

1.3 — Identificación y estereoquímica de H, I y J

La estructura estereoquímica de partida mostrada en el enunciado es la **(+)-nepetalactona 1**:

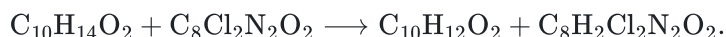
C[C@H]1CC[C@@H]2C(C)=COC(=O)[C@@H]12

Formación de H.

La DDQ elimina los dos hidrógenos de los carbonos de unión de los anillos e introduce un doble enlace a lo largo de la arista compartida por los anillos de cinco y seis miembros. Junto con el alqueno existente y el carbonilo de la lactona, esto da la **α -pirona conjugada H**.

La DDQ es **2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona**, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(Cl)=C(Cl)C1=O. Su producto reducido es **2,3-dicloro-5,6-dicianohidroquinona**, N#Cc1c(C#N)c(O)c(Cl)c(Cl)c1O.

La deshidrogenación ajustada es



Ambos átomos de unión de los anillos pasan a tener geometría trigonal y dejan de ser estereocentros. El estereocentro del ciclopentano que lleva el metilo conserva su configuración *S*.

Así, **H** es:

C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C

Formación de I.

El otro reactivo es **1,4-benzoquinona**, O=C1C=CC(=O)C=C1.

La secuencia es:

1. **Cicloadición de Diels–Alder.** El dieno conjugado de cuatro carbonos de la α -pirona reacciona con un doble enlace de la benzoquinona.
2. **Fragmentación retro-Diels–Alder.** La unidad de lactona puenteada se expulsa como **dióxido de carbono**, O=C=O. Su átomo de carbono es el carbono carbonílico original de la lactona, y sus átomos de oxígeno son los dos oxígenos originales de la lactona.
3. **Aromatización oxidativa.** El oxígeno elimina dos átomos de hidrógeno del anillo de seis miembros recién formado, dando el anillo aromático fusionado de **I**.

La ecuación global ajustada es



También se puede seguir directamente la evolución de la fórmula:



Utilizando las masas molares atómicas convencionales,

$$\begin{aligned} M(\text{I}) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\ &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

lo que coincide con el valor dado.

Para el dibujo, conserve el anillo de ciclopentano y su carbono estereogénico que lleva el metilo. Los cuatro carbonos del dieno de **H** y los dos carbonos del alqueno de la benzoquinona que reaccionan forman el nuevo anillo aromático. Los dos grupos carbonilo de la quinona y su otro alqueno permanecen intactos.

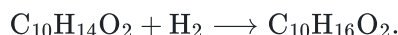
La estructura exacta es:

C[C@H]1CCc2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C

El estereocentro *S* original subsiste; los estereocentros transitorios introducidos durante la cicloadición desaparecen durante la fragmentación y la aromatización.

Formación de J.

La primera hidrogenación satura el doble enlace de la enol-lactona:



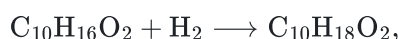
El intermedio es la **dihidronepetalactona**:



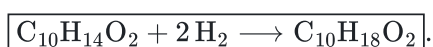
El estereocentro recién creado que lleva el metilo se deja aquí sin especificar porque su configuración no afecta al producto final.

La apertura promovida por ácido y la hidrogenólisis final rompen, en conjunto, el enlace entre el carbono alquílico y el oxígeno de la lactona. El carbonilo del éster se convierte en un grupo carboxilo, y el carbono terminal que lleva el oxígeno se convierte en un grupo metilo. En consecuencia, la cadena lateral se convierte en isopropilo.

El balance combinado de estas últimas operaciones es



y la secuencia completa tiene el balance neto

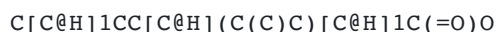


La banda muy ancha a $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ identifica el grupo hidroxilo de un **ácido carboxílico**, asociado mediante enlaces de hidrógeno. La fórmula da

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

lo que corresponde al anillo de ciclopentano y al carbonilo del carboxilo.

Así, **J** es el **ácido (1S,2S,5R)-2-metil-5-(propan-2-il)ciclopentano-1-carboxílico**:



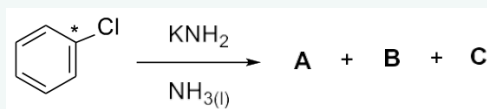
Los tres estereocentros del ciclopentano conservan sus configuraciones espaciales. El carbono de la cadena lateral deja de ser estereogénico porque ahora lleva dos grupos metilo idénticos.

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

Problema 2: La historia de un intermedio reactivo

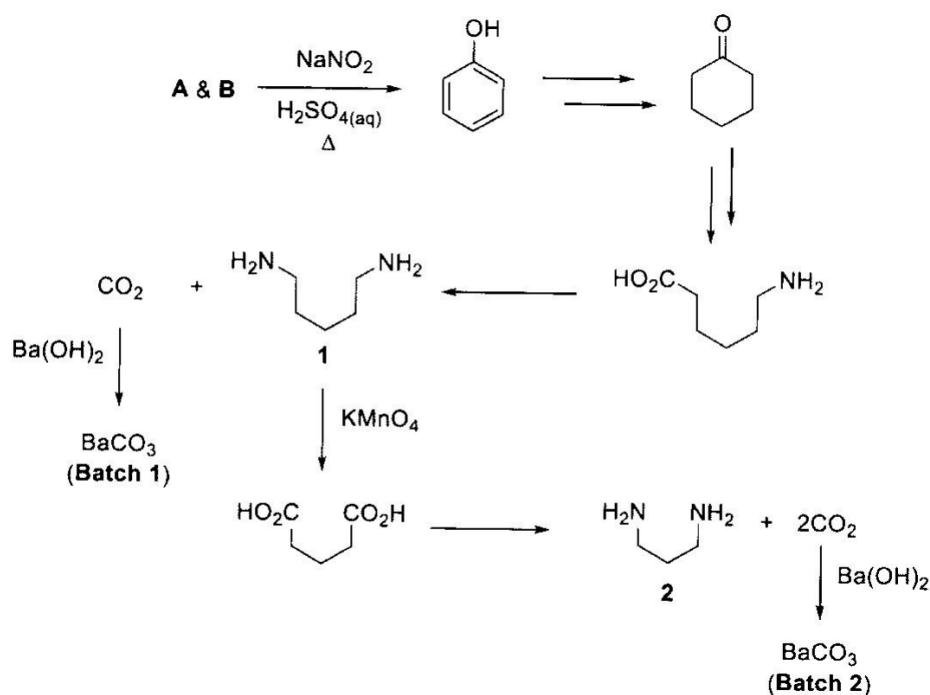
Los arinos constituyen una clase especial de intermedios reactivos. La primera evidencia experimental de la estructura de un arino (bencino) se obtuvo en 1953 mediante los elegantes experimentos de marcaje de John D. Roberts y sus colaboradores.

En uno de esos experimentos, se hizo reaccionar clorobenceno, cuyo carbono en la posición 1 estaba marcado con ^{14}C radiactivo, con KNH_2 en NH_3 líquido para obtener cantidades casi iguales de los isómeros isotópicos **A** y **B**, junto con la sal inorgánica **C**. Esta reacción transcurre mediante la formación del intermedio arínico **D**.



2.1 Dibuje la estructura de **A**, **B** y **D**, e indique la fórmula de **C**. Indique la posición o posiciones de los carbonos marcados con ^{14}C mediante un asterisco (*) cuando corresponda."

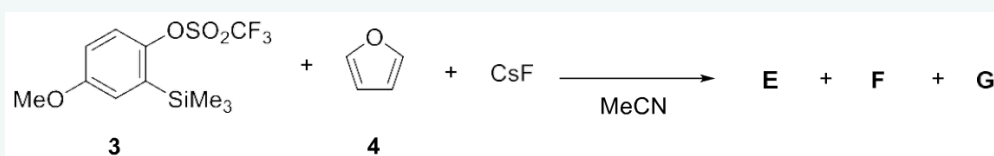
El análisis de los productos marcados con ^{14}C se realizó mediante experimentos de degradación (los carbonos marcados con ^{14}C no se muestran en las estructuras). Se examinó la radiactividad de los intermedios y de los productos finales.



2.2 Marque las casillas correspondientes en la hoja de respuestas para los intermedios y productos que espera que presenten radiactividad.

Considerando solo A:	Considerando solo B:
☐ Compuesto 1	☐ Compuesto 1
☐ BaCO ₃ (Lote 1)	☐ BaCO ₃ (Lote 1)
☐ Compuesto 2	☐ Compuesto 2
☐ BaCO ₃ (Lote 2)	☐ BaCO ₃ (Lote 2)

Con el objetivo de facilitar la formación de arinos, Kobayashi y sus colaboradores desarrollaron un protocolo de generación de arinos inducida por fluoruro. Mediante este método, se hace reaccionar el derivado bencénico **3** con furano (**4**) en presencia de CsF, lo que da lugar a la formación de **E**, **F** y **G**.



- El análisis por combustión de **E** reveló el siguiente contenido elemental: 75.8 % de carbono, 5.8 % de hidrógeno y 18.4% de oxígeno.
- E** no presenta ningún protón intercambiable con D₂O en espectroscopía de RMN de ¹H.
- F** es un compuesto iónico.

2.3 Determine las estructuras de **E**, **F** y **G** (sin detalles estereoquímicos).

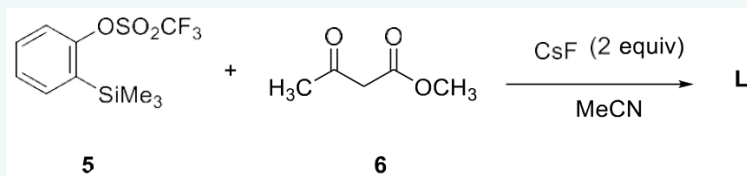
En ausencia de un nucleófilo o de un agente de captura, los arinos pueden experimentar reacciones de ciclodimerización de tipo [2+2] o de ciclotrimerización de tipo [2+2+2] en condiciones adecuadas. El derivado arínico que se obtiene al tratar **3** con un equivalente de CsF en MeCN puede dar, en principio, cuatro productos diferentes de dimerización y trimerización (**H – K**).

- H** tiene dos planos de simetría.
- Se espera que **I** presente 21 señales en su espectro de RMN de ¹³C.
- Tanto **I** como **J** presentan un valor de *m/z* de 318.1 en sus espectros de masas.

2.4 Determine las estructuras de H – K.

Cuando se hace reaccionar **5** con el β -cetoéster **6** en presencia de 2 equivalentes de CsF a 80 °C, se obtiene **L** como producto mayoritario. Los datos de RMN de ^1H y de RMN de ^{13}C de **L**, en CDCl_3 , son los siguientes:

- RMN de ^1H : δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- RMN de ^{13}C : δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



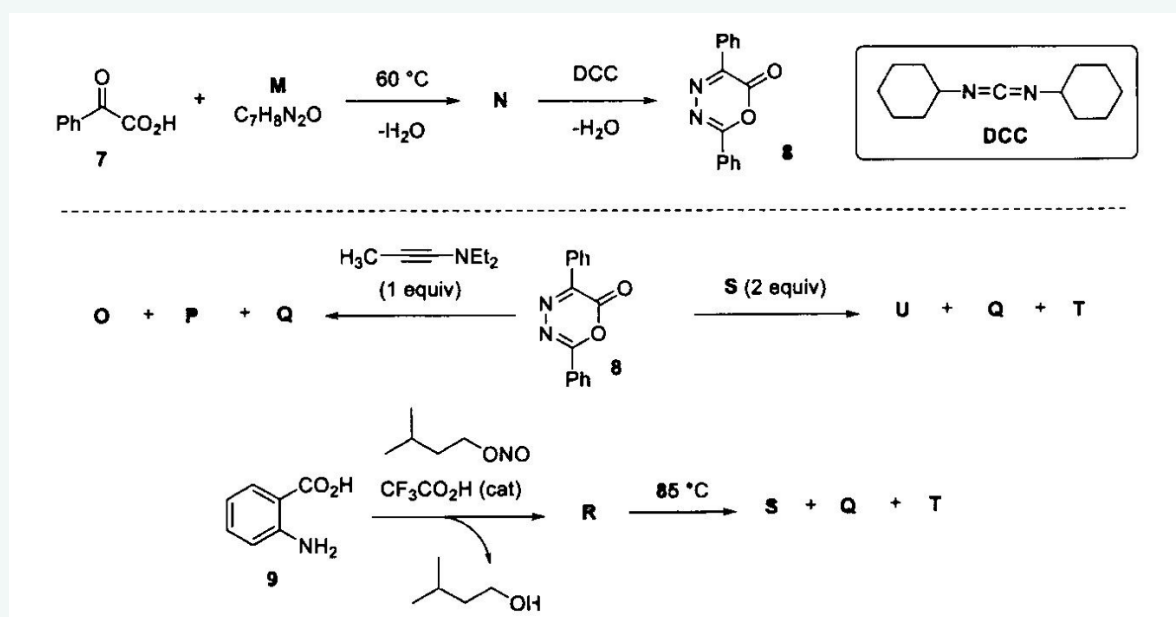
2.5 Determine la estructura de L.

2.6 En la reacción mostrada en el apartado **2.5**, ¿cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones describen la función del CsF?

- Los valores de pK_a del HF y del β -cetoéster **6** en dimetilsulfóxido (DMSO) son aproximadamente 15 y 14, respectivamente.
- ☐ El F^- hidroliza el grupo trifluorometanosulfonato (O_3SCF_3) de **5**.
- ☐ El F^- ataca el grupo $-\text{SiMe}_3$ de **5**.
- ☐ El F^- actúa como base para desprotonar **6**.
- ☐ El F^- actúa como nucleófilo y ataca el grupo éster de **6**.

Se ha demostrado que el derivado de diazapirona **8** es un reactivo útil para construir diversas estructuras cíclicas. A continuación se describen su preparación a partir del ácido fenilgloxílico (**7**) y su uso en dos reacciones diferentes.

- **Q** y **T** son gases en condiciones ambientales.
- **O** y **P** son isómeros constitucionales.
- **Q** no presenta ninguna señal en su espectro IR.
- Al calentar 1 mol de **R** a 85 °C se genera 1 mol del intermedio reactivo **S**.
- La reacción de **8** con dos equivalentes de **S** da **U**, **Q** y **T**.



Nota:

equiv = equivalente

cat = catalizador

2.7 Determine las estructuras de **M – U**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas• **2.1**La siguiente convención define **A** y **B** a lo largo de esta solución.

Especie	Identificación y posición del asterisco	SMILES
A	Anilina-1- ¹⁴ C: coloque * en el carbono que lleva el grupo NH ₂ .	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	Anilina-2- ¹⁴ C: coloque * en un carbono inmediatamente adyacente al carbono que lleva el grupo NH ₂ .	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	Cloruro de potasio, KCl.	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
D	Bencino con un átomo de ¹⁴ C en uno de los extremos de su triple enlace formal; coloque * en ese extremo.	<chem>[14C]1#CC=CC=C1</chem>

Cada molécula marcada contiene **un** carbono radiactivo. Intercambiar los nombres **A** y **B** es igualmente válido si también se intercambian sus columnas en 2.2.

• **2.2**

Intermedio o producto	Partiendo de A	Partiendo de B
Compuesto 1	☐	☒
BaCO ₃ , Lote 1	☒	☐
Compuesto 2	☐	☐
BaCO ₃ , Lote 2	☐	☒

1 es pentano-1,5-diamina, NCCCCN; **2** es propano-1,3-diamina, NCCCN. El carbonato de bario es [Ba+2].[O-]C(=O)[O-].

• **2.3**

Especie	Nombre	SMILES
E	6-Metoxi-1,4-epoxi-1,4-dihidronaftaleno, el cicloaducto bencino-furano con puente de oxígeno	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	Trifluorometanosulfonato de cesio, CsCF ₃ SO ₃	<chem>[Cs+].[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>
G	Fluorotrimetilsilano, Me ₃ SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

En **E**, el puente de oxígeno conecta las posiciones 1 y 4; el doble enlace no aromático restante conecta las posiciones 2 y 3. Se omite la estereoquímica, tal como se solicita.

• **2.4**

Especie	Nombre	SMILES
H	2,7-Dimetoxibifenileno	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-Trimetoxitrifenileno	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>

Especie	Nombre	SMILES
J	2,6,10-Trimetoxitriphenileno	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>
K	2,6-Dimetoxibifenileno	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

• 2.5

L es **2-(2-acetilfenil)acetato de metilo**, COC(=O)Cc1ccccc1C(C)=O. Los grupos acetilo y CH2CO2Me ocupan posiciones adyacentes en el anillo bencénico.

• 2.6

Marque las **afirmaciones 2 y 3**:

- El F^- ataca el grupo $-SiMe_3$ de **5**.
- El F^- actúa como base para desprotonar **6**.

El ion fluoruro tiene el SMILES [F-].

• 2.7

O y P pueden intercambiarse.

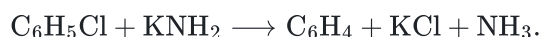
Especie	Nombre o identificación precisa	SMILES
M	Benzohidrazida	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>
N	Benzoilhidrazona del ácido fenilgloxílico; se muestra en la geometría <i>Z</i> que permite la ciclación	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(Dietilamino)-5-metil-3,6-difenil-2H-piran-2-ona	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(Dietilamino)-4-metil-3,6-difenil-2H-piran-2-ona	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	Dinitrógeno, N_2	<chem>N#N</chem>
R	Bencenodiazonio-2-carboxilato, una sal interna de diazonio-carboxilato	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+]#N</chem>
S	Bencino	<chem>C1#CC=CC=C1</chem>
T	Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-Difenilantraceno	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

Solución

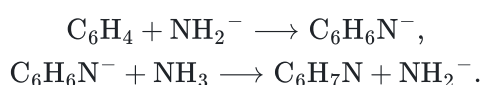
2.1 — Formación y captura del bencino marcado

El material de partida es clorobenceno-1- ^{14}C , c1[14c]1ccccc1. El amiduro de potasio, [K+].[NH2-], abstrae un hidrógeno en posición orto. La posterior eliminación de cloruro produce **D**, en el que el carbono que originalmente llevaba el cloro constituye uno de los extremos del enlace arínico.

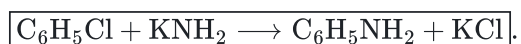
La ecuación ajustada de la eliminación es



Aquí, C_6H_4 representa el bencino marcado **D**. El ion amiduro puede atacar cualquiera de los extremos de su enlace arínico. El anión carbonado resultante toma un protón del amoníaco, N :



Por tanto, la sustitución global es



El ataque al extremo marcado da **A**, con la marca en el carbono que lleva el grupo amino. El ataque al otro extremo da **B**, con la marca adyacente a ese carbono. Los dos extremos del anillo son equivalentes salvo por el isótopo, lo que explica las cantidades casi iguales.

El triple enlace formal del SMILES representa un **enlace arínico tensionado y doblado**, restringido dentro de un anillo de seis miembros; no implica la geometría lineal de un alquino acíclico ordinario.

2.2 — Seguimiento del carbono radiactivo durante la degradación

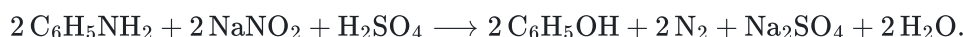
Numere el anillo de anilina de modo que C_1 lleve el grupo amino, con C_2 y C_6 adyacentes a él. Según nuestra convención:

- **A** está marcado en C_1 .
- **B** está marcado en C_2 , equivalente a C_6 por reflexión.

Las estructuras relevantes de la secuencia de degradación son:

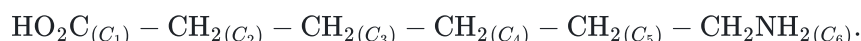
Estructura	Nombre	SMILES
Producto aromático de hidrólisis	Fenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>
Cetona cíclica	Ciclohexanona	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
Aminoácido	Ácido 6-aminohexanoico	<chem>NCCCCC(=O)O</chem>
Producto de oxidación de 1	Ácido glutárico o ácido pentanodioico	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>

La diazotación y la hidrólisis sustituyen el grupo amino por un hidroxilo sin eliminar el carbono del anillo al que está unido. Una ecuación global ajustada que utiliza los reactivos indicados es



El carbono fenólico se convierte en el carbono carbonílico de la ciclohexanona. La formación de la oxima, la transposición de Beckmann y la hidrólisis conservan ese carbono como carbono carboxílico del ácido 6-aminohexanoico.

Por tanto, una orientación de la cadena carbonada abierta es



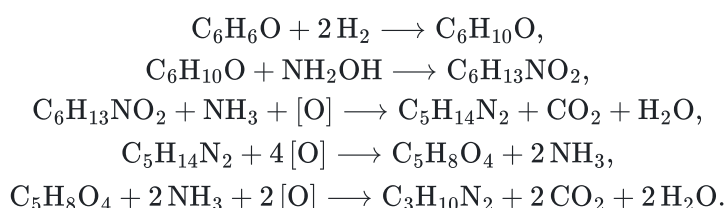
La apertura en la dirección opuesta intercambia C_2 con C_6 y C_3 con C_5 , sin modificar las conclusiones.

La primera degradación que acorta la cadena elimina el carbono carboxílico C_1 como dióxido de carbono y da **1**. La oxidación de los dos carbonos terminales de **1** que llevan grupos amino da los dos carbonos carboxílicos del ácido glutárico. Su degradación posterior elimina esos carbonos, C_2 y C_6 , y da **2**.

Etapas	Carbonos del anillo original conservados o recogidos
CO_2 , posteriormente Lote 1	C_1
Compuesto 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO_2 , posteriormente Lote 2	C_2, C_6
Compuesto 2	C_3, C_4, C_5

En consecuencia, **A** marca únicamente el Lote 1. **B** marca el compuesto **1** y el Lote 2. Ninguno de los isotopómeros de partida marca el compuesto **2**.

Para completar la descripción, las flechas que representan varias etapas no especificadas admiten las siguientes ecuaciones globales ajustadas de balance de materia. Aquí, $[\text{O}]$ representa un equivalente oxidante de un átomo de oxígeno; estas ecuaciones no especifican los reactivos experimentales omitidos. La hidroxilamina es NO .



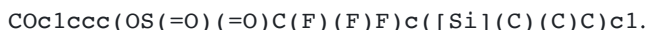
Cada recogida en forma de carbonato sigue la reacción



Partiendo de **B** puro, un carbono radiactivo se distribuye entre las dos moléculas de dióxido de carbono liberadas en la segunda degradación. Por tanto, el lote recogido presenta radiactividad, aunque no todos los iones carbonato estén marcados.

2.3 — Generación de arinos inducida por fluoruro y captura con furano

El compuesto **3** es triflato de 4-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo:

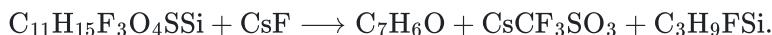


El fluoruro ataca al silicio. La ruptura del enlace arilo-silicio, seguida de la eliminación del grupo triflato adyacente, genera **4-metoxibenceno**:



El producto que contiene silicio es **G**, fluorotrimetilsilano. El triflato saliente se combina con el cesio para dar el compuesto iónico **F**.

La ecuación ajustada de generación del arino es



El furano, c1ccoc1 , captura el arino mediante una cicloadición [4+2]:



Para comprobar la composición, se toma una muestra de 100.0 g de **E**. Utilizando masas molares atómicas convencionales,

$$n_{\text{C}} = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_{\text{O}} = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

Al normalizar a dos átomos de oxígeno se obtiene

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

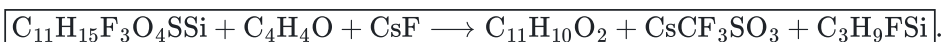
Por tanto, la composición respalda $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, exactamente la fórmula obtenida al añadir furano al metoxibenceno. Su composición calculada es

$$75.84\% \text{ C}, \quad 5.79\% \text{ H}, \quad 18.37\% \text{ O},$$

en concordancia con los tres porcentajes indicados.

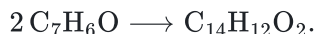
El producto contiene un oxígeno de metoxi y un oxígeno etéreo en puente, **sin ningún grupo hidroxilo**, lo que explica la ausencia de un protón intercambiable con D_2O .

La reacción completa ajustada es

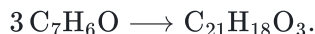


2.4 — Los dos dímeros y los dos trímeros

El metoxiarino tiene la fórmula $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. Las dos conectividades posibles de sus dímeros corresponden a derivados del bifenileno:



Las dos conectividades posibles de sus trímeros corresponden a derivados del trifenileno:



La masa monoisotópica calculada de $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ es aproximadamente 318.126 Da, en concordancia con el valor indicado para el ion molecular, $m/z = 318.1$. Por tanto, **I** y **J** son los trímeros, mientras que **H** y **K** son los dímeros.

Para los dímeros, dibuje un esqueleto de bifenileno con un anillo central de cuatro miembros y un anillo bencenoide a cada lado:

- En **H**, los dos grupos metoxi se sitúan en el **mismo lado** del eje longitudinal del esqueleto. Se trata del 2,7-dimetoxibifenileno. Su estructura esquelética tiene el plano de simetría molecular y un segundo plano

perpendicular a él que intercambia las dos mitades bencenoides.

- En **K**, los grupos metoxi ocupan posiciones diagonalmente opuestas. Se trata del 2,6-dimetoxibifenileno. Carece de ese segundo plano de simetría.

Para los trímeros, las tres unidades derivadas del arino pueden tener todas la misma orientación cíclica, o una de ellas puede estar invertida:

- J**, 2,6,10-trimetoxitritifenileno, tiene simetría de rotación de orden tres. Sus 21 carbonos forman siete conjuntos de tres carbonos equivalentes, por lo que se predicen **7** señales de RMN de ^{13}C .
- I**, 2,6,11-trimetoxitritifenileno, carece de cualquier operación de simetría que intercambie sus átomos de carbono. Por ello tiene **21** entornos de carbono distintos, como se requiere.

2.5 — Identificación de **L** a partir de sus espectros de RMN

El compuesto **5** es triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo:

C[Si](C)(C)c1ccccc1OS(=O)(=O)C(F)(F)F.

El compuesto **6** es acetoacetato de metilo o 3-oxobutanoato de metilo:

COC(=O)CC(C)=O.

Su reacción da **L**, 2-(2-acetilfenil)acetato de metilo.

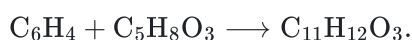
Señal observada	Asignación en L
Cuatro protones aromáticos, de $\delta_{\text{H}} = 7.79$ a 7.20 ppm	Anillo bencénico disustituido
$\delta_{\text{H}} = 3.91$ ppm, s, 2H; $\delta_{\text{C}} = 40.2$ ppm	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ bencílico
$\delta_{\text{H}} = 3.66$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 51.9$ ppm	Grupo metoxi del éster
$\delta_{\text{H}} = 2.56$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 28.8$ ppm	Grupo metilo del acetilo
$\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm	Carbonilo de cetona
$\delta_{\text{C}} = 172.0$ ppm	Carbonilo de éster
Seis resonancias de 127.5 a 137.1 ppm	Seis carbonos aromáticos no equivalentes

La estructura explica las once resonancias de carbono y los doce hidrógenos.

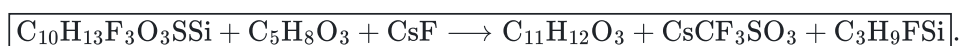
El mecanismo explica la adyacencia de los sustituyentes:

- El fluoruro genera bencino a partir de **5** y forma el enolato de **6**.
- El carbono del enolato ataca a uno de los carbonos del arino, produciendo un carbanión en el carbono aromático adyacente.
- Ese carbanión ataca intramolecularmente al carbonilo de la cetona, formando un intermedio alcóxido de cuatro miembros.
- La nueva formación del carbonilo rompe el enlace original entre el carbono carbonílico de la cetona y el carbono que lleva el grupo éster.
- La protonación da **L**.

Así, el bencino se inserta formalmente en el enlace carbono-carbono entre la cetona y el metileno del acetoacetato de metilo:



Incluyendo la generación del arino, la reacción neta ajustada es



Experimentalmente se utilizan dos equivalentes de CsF . Uno se consume en la generación del arino; el fluoruro que interviene en la desprotonación se regenera en el ciclo formal de transferencia de protones y, por tanto, se cancela en la ecuación neta.

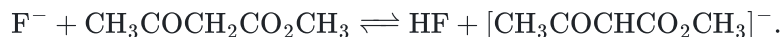
2.6 — Las dos funciones del fluoruro

La primera función es el **ataque nucleófilo al silicio**, que genera el arino mediante desililación y eliminación de triflato.

La segunda función es la **desprotonación del acetoacetato de metilo**. Su enolato con la carga centrada en el carbono puede representarse como



El equilibrio ácido-base ajustado es



Utilizando los valores de pK_a proporcionados,

$$K \approx 10^{pK_a(\text{HF}) - pK_a(\text{6})} = 10^{15-14} \approx 10.$$

En la escala citada para DMSO, esto favorece la formación del enolato. El valor numérico no es una constante de equilibrio determinada de forma independiente para el disolvente de la reacción, MeCN, pero respalda la función básica que se atribuye al fluoruro.

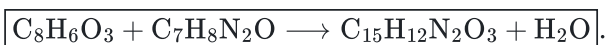
Ni la hidrólisis del triflato ni el ataque al carbonilo del éster son necesarios para explicar la reacción observada. Por tanto, solo las afirmaciones **2 y 3** son correctas.

2.7 — Preparación y reacciones de la diazapirona

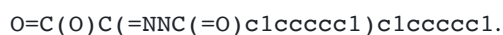
Formación de M y N. El ácido fenilglioxílico **7**, O=C(O)C(=O)c1ccccc1, contiene una cetona que puede condensarse con una hidrazida.

El reactivo debe aportar el segundo grupo fenilo, los dos átomos de nitrógeno adyacentes y la unidad carbono–oxígeno necesaria para el heterociclo. La benzohidrazida **M** aporta exactamente estos elementos y tiene la fórmula requerida, C7H8N2O.

Su grupo amino terminal se condensa con la cetona de **7**, dando la hidrazona **N**:



La conectividad de la hidrazona es



El cierre del anillo requiere que el grupo carboxilo y el grupo benzoilo unido al nitrógeno estén en el mismo lado del doble enlace de la hidrazona. La correspondiente geometría *Z* que permite la ciclación es la del SMILES estereoquímico indicado en las Respuestas.

Ciclodeshidratación para dar 8. El compuesto **8** es 2,5-difenil-6H-1,3,4-oxadiazin-6-ona:



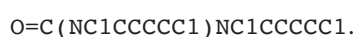
La ciclación une el oxígeno procedente del benzoilo al carbono carboxílico, con pérdida formal de agua:



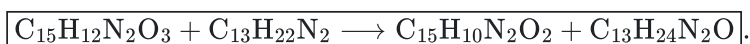
La DCC es *N, N'*-diciclohexilcarbodiimida,



Acepta los elementos del agua para formar *N, N'*-diciclohexilurea,



Por tanto, la ecuación ajustada que incluye el reactivo deshidratante es



Formación de O, P y Q. El alquino es *N, N*-dietilprop-1-in-1-amina,

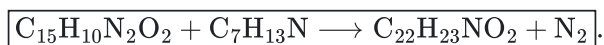


El segmento $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ de **8** experimenta una cicloadición con este alquino asimétrico. La extrusión de los átomos de nitrógeno adyacentes como **Q**, N_2 , da una α -pirona.

Los dos carbonos del alquino se convierten en las posiciones 4 y 5 de la pirona. Sus dos orientaciones posibles dan:

- **O**: dietilamino en la posición 4 y metilo en la posición 5;
- **P**: metilo en la posición 4 y dietilamino en la posición 5.

Ambos conservan los grupos fenilo en las posiciones 3 y 6. La ecuación ajustada se aplica por separado a cualquiera de los regioisómeros:



La expresión **O + P** del esquema denota una mezcla de productos alternativos, no la formación de una molécula de cada uno a partir de una molécula de **8**.

El dinitrógeno concuerda con la observación de IR: el estiramiento de una molécula homonuclear de N_2 no cambia su momento dipolar, por lo que su vibración fundamental es inactiva en IR.

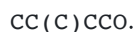
Formación y descomposición de R. El compuesto **9** es ácido antranílico o ácido 2-aminobenzoico,



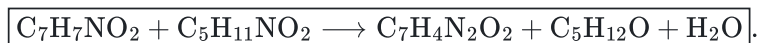
El nitrito de alquilo es nitrito de 3-metilbutilo,



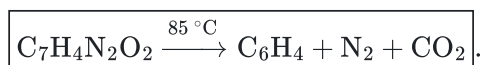
Diazota el grupo amino, produciendo la sal interna **R**. El alcohol mostrado es 3-metilbutan-1-ol,



Incluyendo el agua que exige el balance atómico,



Al calentarse, **R** pierde tanto su grupo diazonio como su carbono carboxilato:

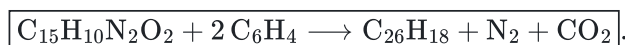


Por tanto, **S** es bencino, **Q** es dinitrógeno y **T** es dióxido de carbono. La ecuación da exactamente un mol de **S** por mol de **R**, como se indica.

Formación de U. La reacción con dos moléculas de bencino construye el esqueleto de antraceno mediante cicloadiciones sucesivas y pérdida de N_2 y CO_2 .

Cada bencino aporta un anillo bencenoide externo. Los dos carbonos de **8** que llevan grupos fenilo se convierten en las posiciones 9 y 10 del anillo central del antraceno. En consecuencia, **U** es **9,10-difenilantraceno**.

La ecuación completa ajustada es

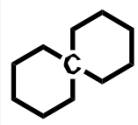


El balance de carbono es particularmente revelador: en **U** permanecen $15 + 2(6) - 1 = 26$ carbonos, mientras que los dieciocho hidrógenos permanecen en el producto orgánico.

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

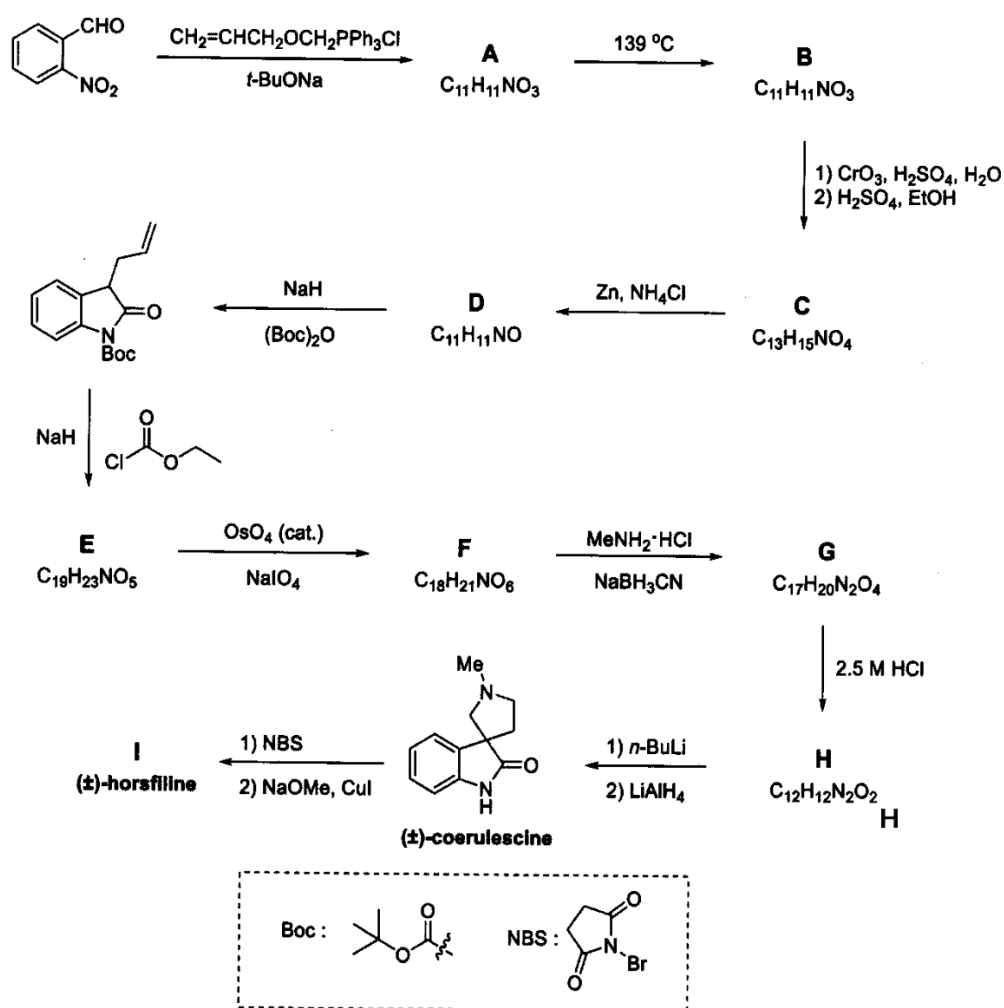
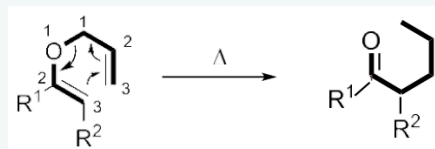
Problema 3: (±)-Coerulescina

Un compuesto espiránico es, por lo general, un compuesto orgánico que contiene anillos unidos por un único átomo común (átomo espiránico), como el átomo de carbono resaltado en negrita en la figura siguiente. El sistema de anillos espiro[pirrolidina-3,3'-oxindol] es un esqueleto estructural presente en varios alcaloides citostáticos y compuestos no naturales. La coerulescina (1) y la horsfilina son los miembros prototípicos más sencillos de esta subfamilia y pueden sintetizarse mediante la ruta que se muestra a continuación.



El reordenamiento de Claisen, que es un reordenamiento sigmatrópico [3,3], es una potente reacción de formación de enlaces carbono-carbono en la que un éter alil vinílico se convierte térmicamente en un compuesto carbonílico insaturado, como se muestra en el esquema siguiente. Al calentar el compuesto **A**, este experimenta un reordenamiento de Claisen que da lugar al compuesto carbonílico **B**.

En todo este problema, las respuestas pueden darse sin ningún detalle estereoquímico.



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

- A** es una mezcla inseparable de isómeros *cis/trans*.
- B** presenta una absorción en el IR a 1726 cm^{-1} .

3.2 Dibuje las estructuras de **C**, **D**, **E** y **F**.

- D–F** tienen una estructura bicíclica.

3.3 Elija el orden correcto de las etapas para la transformación de **F** en **G**.

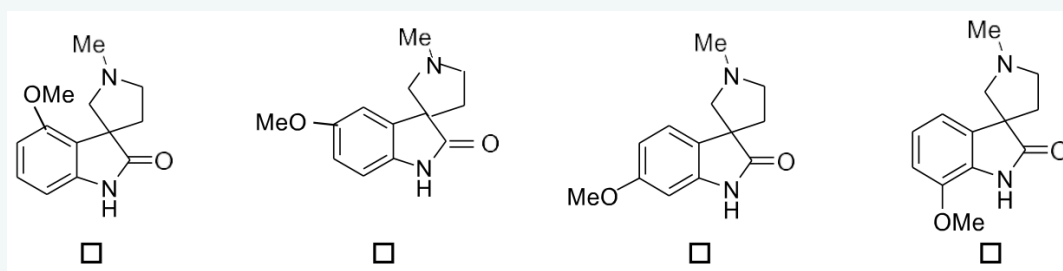
- ☐ Formación de imina, seguida de reducción y después amidación
- ☐ Amidación, seguida de formación de imina y después reducción
- ☐ Reducción, seguida de amidación y después formación de imina

3.4 Dibuje las estructuras de **G** y **H** (ambos compuestos espiránicos).

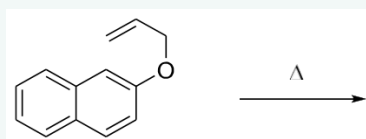
3.5 Dibuje la estructura del intermedio producido por el tratamiento con *n*-BuLi en la etapa **H** → coerulecina (1).

La **coerulecina (1)**, al tratarse con *N*-bromosuccinimida (NBS), da el derivado bromado, que, al calentarse con metóxido de sodio en presencia de yoduro cuproso, da **horsfilina (I)** con un rendimiento del 60%.

3.6 Elija la estructura correcta del compuesto **I** compatible con los siguientes datos seleccionados de RMN de ^1H : δ 7.05 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, 1H) ppm. Marque la casilla correspondiente.



3.7 Al calentar el éter alílico del 2-naftol, se inicia un reordenamiento sigmatrópico. Escriba la estructura del producto mayoritario aislado de esta reacción.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las posiciones sin prima que se indican a continuación pertenecen al anillo de oxindol; las posiciones con prima pertenecen al segundo anillo nitrogenado. Se omite la estereoquímica cuando el problema lo permite.

• 3.1

- **A:** Éter alil 2-(2-nitrofenil)vinílico, una mezcla *E/Z*.

E: C=CCO/C=C/c1ccccc1[N+](=O)[O-]

Z: C=CCO/C=C\c1ccccc1[N+](=O)[O-]

- **B:** 2-(2-Nitrofenil)pent-4-enal.

O=CC(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]

• 3.2

- **C:** 2-(2-Nitrofenil)pent-4-enoato de etilo.

CCOC(=O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]

- **D:** 3-Alilindolin-2-ona.

O=C1Nc2ccccc2C1CC=C

- **E:** 2-Oxo-3-(prop-2-en-1-il)indolina-1,3-dicarboxilato de 1-terc-butilo y 3-etilo.

CCOC(=O)C1(CC=C)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21

- **F:** 2-Oxo-3-(2-oxoetil)indolina-1,3-dicarboxilato de 1-terc-butilo y 3-etilo.

CCOC(=O)C1(CC=O)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21

- **3.3** Marque la **primera casilla: formación de imina, seguida de reducción y después amidación.**
- **3.4**
- **G:** El derivado protegido con Boc en el *N* del oxindol de la 1'-metilespiro[indolina-3,3'-pirrolidina]-2,2'-diona.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1N(C(=O)OC(C)(C)C)C2=O
- **H:** 1'-Metilespiro[indolina-3,3'-pirrolidina]-2,2'-diona.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1NC2=O
- **3.5** La **sal de litio de H formada por desprotonación de su nitrógeno del oxindol.**
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1[N-]C2=O.[Li+]
- **3.6** Marque la **segunda estructura por la izquierda: horsfilina, el derivado 5-metoxi de la coerulescina.**
CN1CCC2(C1)c1cc(OC)ccc1NC2=O
- **3.7** **1-Alilnaftalen-2-ol**, también llamado **1-alil-2-naftol**.
C=CCc1c(O)ccc2ccccc12

Solución

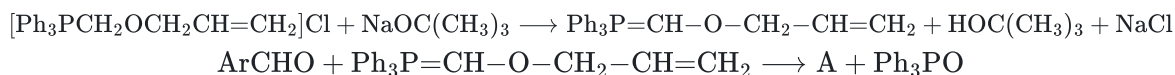
A lo largo de la solución, Ar representa el **grupo 2-nitrofenilo**. En las ecuaciones de reducción, [H] representa un equivalente formal de hidrógeno reductor aportado por los reactivos indicados.

3.1 — Reacción de Wittig y reordenamiento de Claisen

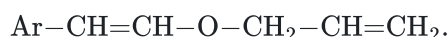
El terc-butóxido de sodio arranca un protón del carbono adyacente al fósforo en la sal de fosfonio. Así se obtiene el **iluro de aliloximetilentrifenilfosforano**, representado por el SMILES con separación de cargas:

C=CCO[CH-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1

Las reacciones de activación y de Wittig pueden escribirse como:

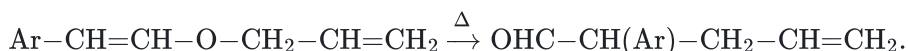


El carbono del aldehído pasa a ser el carbono del nuevo doble enlace unido al grupo arilo. El carbono del iluro pasa a ser el carbono unido al oxígeno. Por tanto, **A** presenta la conectividad



Cada carbono del alqueno tiene dos sustituyentes diferentes, por lo que son posibles las formas *E* y *Z*, lo que explica la mezcla inseparable *cis/trans* indicada.

A 139 °C, **A** experimenta un reordenamiento de Claisen concertado:



La disposición de seis miembros del estado de transición produce tres cambios simultáneos:

1. Se rompe el enlace entre el oxígeno y el carbono alílico.
2. Se forma un nuevo enlace carbono-carbono entre el carbono terminal del grupo alilo y el carbono vinílico unido al grupo arilo.
3. El éter vinílico se convierte en un grupo carbonilo, mientras que el doble enlace alílico se desplaza.

El carbono vinílico unido al oxígeno lleva inicialmente un hidrógeno, por lo que el producto carbonílico es el **aldehído B**, en lugar de una cetona. Su carbonilo aldehídico es compatible con la absorción a 1726 cm⁻¹.

Tanto **A** como **B** tienen la fórmula C₁₁H₁₁NO₃, como corresponde a una isomerización.

3.2 — Identificación de C, D, E y F

Formación de C. La oxidación de Jones convierte el aldehído de **B** en **ácido 2-(2-nitrofenil)pent-4-enoico**:

O=C(O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]

Una ecuación ajustada de la oxidación es



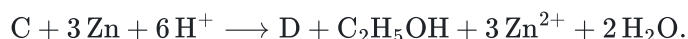
La esterificación con etanol catalizada por ácido da entonces **C**:



El éster etílico tiene la fórmula $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, que coincide con la del esquema.

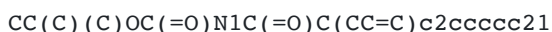
Formación de D. El zinc/cloruro de amonio reduce el grupo nitro en posición orto a un grupo amino. El grupo amino resultante ataca intramolecularmente al carbonilo del éster. La pérdida de etanol cierra el anillo lactámico de cinco miembros y da **3-alilindolin-2-ona, D**.

La ecuación iónica neta ajustada, que combina la reducción y la ciclación, es



El anillo de benceno y el anillo lactámico recién formado constituyen la estructura bicíclica requerida. La fórmula del producto es $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$.

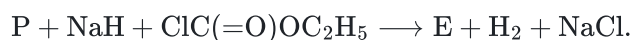
Formación de E. Primero, se protege el nitrógeno del oxindol con Boc. Denominemos **P** al intermedio protegido dibujado explícitamente, el **3-alil-2-oxoindolina-1-carboxilato de terc-butilo**:



Una ecuación neta ajustada para la protección en las condiciones indicadas con hidruro de sodio es

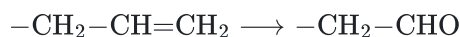


Un segundo tratamiento con hidruro de sodio elimina el hidrógeno restante en C3 del oxindol. El enolato resultante ataca al **cloroformiato de etilo**, CCOC(=O)Cl, e introduce un grupo etoxicarbonilo en C3:



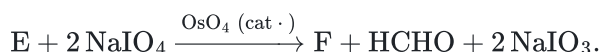
Así, **E** tiene tanto un grupo alilo como un grupo etoxicarbonilo unidos a C3, mientras que su nitrógeno lleva Boc. Su fórmula es $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

Formación de F. El tetróxido de osmio en cantidad catalítica y el peryodato de sodio escinden el alqueno terminal:



en el fragmento molecular que se conserva. El carbono terminal del alqueno se convierte en **metanal (formaldehído)**, $\text{C}=\text{O}$.

La ecuación neta ajustada de la oxidación es



En consecuencia, el sustituyente alilo de **E** se convierte en un **sustituyente 2-oxoetilo** en **F**. La fórmula cambia de $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ a $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$, exactamente como se indica en el enunciado.

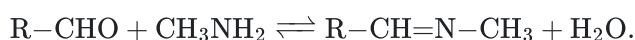
3.3 — Orden de las etapas de F a G

La secuencia correcta es **formación de imina → reducción → amidación**.

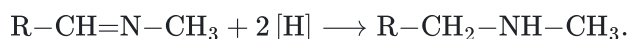
- Formación de imina.** La metilamina reacciona con el grupo aldehído de **F**, eliminando agua. La **N-metilimina de F** es:



Para el fragmento que contiene el aldehído, la ecuación ajustada de la condensación es



- Reducción.** El cianoborohidruro de sodio reduce la función imina/iminio a una amina secundaria:



El **derivado 2-(metilamino)etilo de F** resultante es:

CCOC(=O)C1(CCNC)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21

3. **Amidación.** La amina secundaria ataca intramolecularmente al carbonilo del éster etílico. Se elimina etanol y se forma una *N*-metillactama de cinco miembros.

La transformación neta completa, ajustada en cuanto a átomos, es



El aldehído experimenta fácilmente una condensación con la metilamina. Si la amidación tuviera lugar primero, se produciría en cambio un nitrógeno amídico mucho menos nucleófilo, lo que haría desfavorable la posterior formación de imina propuesta.

3.4 — Estructuras de G y H

El anillo formado durante la amidación sigue esta secuencia:

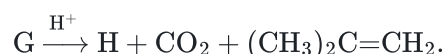
carbono espiránico — C(=O) — N(CH₃) — CH₂ — CH₂ — el mismo carbono espiránico.

Solo comparte con el anillo de oxindol el átomo C3 original del oxindol, por lo que **G** es un compuesto espiránico. Contiene:

- el carbonilo original del oxindol;
- el carbonilo de la *N*-metillactama recién formada;
- un grupo Boc en el nitrógeno del oxindol.

Su fórmula es C₁₇H₂₀N₂O₄.

El tratamiento con ácido clorhídrico 2.5 M elimina el Boc y da el compuesto **H**, con un grupo N–H en el oxindol. La fragmentación neta del Boc puede escribirse como



Aquí, el coproducto hidrocarbonado es **2-metilpropeno**, C=C(C)C. La fórmula molecular cambia por la pérdida de C₅H₈O₂:



Ambos carbonilos lactámicos están presentes en **H**.

3.5 — Intermedio formado con *n*-BuLi

El nitrógeno del oxindol de **H** lleva un hidrógeno ácido. El *n*-butillitio elimina este hidrógeno y produce el **amidato de litio de H** y butano:



Para dibujar el intermedio, sustituya el **N–H** del oxindol en **H** por N[–] y un Li⁺ asociado. Ambos grupos carbonilo permanecen presentes.

El SMILES iónico de la sección Respuestas representa esta estructura formal desprotonada en N. La carga del amidato está deslocalizada sobre la unidad nitrógeno–carbonilo; ese SMILES no especifica la coordinación ni la agregación del litio.

La desprotonación hace que el carbonilo del oxindol sea menos electrófilo. A continuación, el hidruro de litio y aluminio reduce el otro carbonilo, el de la *N*-metillactama, a un grupo metileno. El tratamiento final restablece el N–H del oxindol y da **coerulescina**, **1'-metilespiro[indolina-3,3'-pirrolidin]-2-ona**:

CN1CCC2(C1)c1ccccc1NC2=O

La reducción global, incluido el tratamiento final, tiene el balance formal



3.6 — Identificación de la horsfilina

La respuesta es la **segunda estructura por la izquierda**, con un grupo metoxi en **C5 del oxindol**.

Sus tres protones aromáticos son H4, H6 y H7:

Protón	Señal indicada	Asignación del acoplamiento
H4	$\delta 7.05$, d, $J = 1.4$ Hz	Acoplamiento meta con H6
H7	$\delta 6.78$, d, $J = 8.0$ Hz	Acoplamiento orto con H6
H6	$\delta 6.72$, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz	Acoplamiento orto con H7 y acoplamiento meta con H4

El acoplamiento grande identifica un par de protones adyacentes, H6–H7. El acoplamiento pequeño identifica el par en meta H4–H6.

Las alternativas 4-metoxi y 7-metoxi dejan, cada una, tres protones aromáticos consecutivos y, por tanto, requieren dos acoplamientos orto de magnitud considerable. No se ajustan al patrón observado.

La topología de acoplamiento por sí sola también permite una disposición 6-metoxi. Las **asignaciones de los desplazamientos químicos y la regioquímica de la reacción** permiten seleccionar C5: el nitrógeno lactámico dirige la bromación aromática preferentemente a la posición para, C5. La metoxilación asistida por cobre sustituye después el bromo en ese mismo carbono.

El intermedio es **5-bromocoerulescina**:

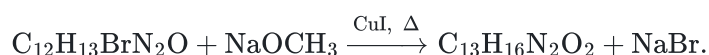
CN1CCC2(C1)c1cc(Br)ccc1NC2=O

La ecuación ajustada de la bromación es



donde el reactivo bromante es **N-bromosuccinimida**, O=C1CCC(=O)N1Br, y su coproducto es **succinimida**, O=C1CCC(=O)N1.

La metoxilación da horsfilina:



El rendimiento del 60% indicado es el rendimiento aislado; no modifica la asignación estructural.

3.7 — Reordenamiento de Claisen del éter alílico del 2-naftol

El material de partida es **2-(aliloxi)naftaleno**:

C=CCOc1ccc2ccccc2c1

Su reordenamiento aromático de Claisen preferente forma el nuevo enlace carbono–carbono en **C1 del naftaleno**, adyacente a C2, que está unido al oxígeno. Esta vía conserva un anillo bencenoide durante el reordenamiento.

El intermedio cetónico inmediato es **1-alilnaftalen-2(1H)-ona**:

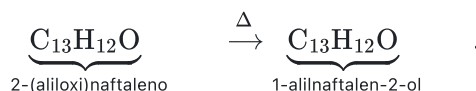
O=C1C=Cc2ccccc2C1CC=C

La transferencia de un protón y la tautomerización cetó–enólica restablecen la aromaticidad y dan **1-alilnaftalen-2-ol**:

C=CCc1c(O)ccc2ccccc12

Por tanto, el producto que debe dibujarse es un anillo de naftaleno con **OH en C2** y **–CH₂–CH=CH₂ en C1**. El doble enlace sigue siendo terminal.

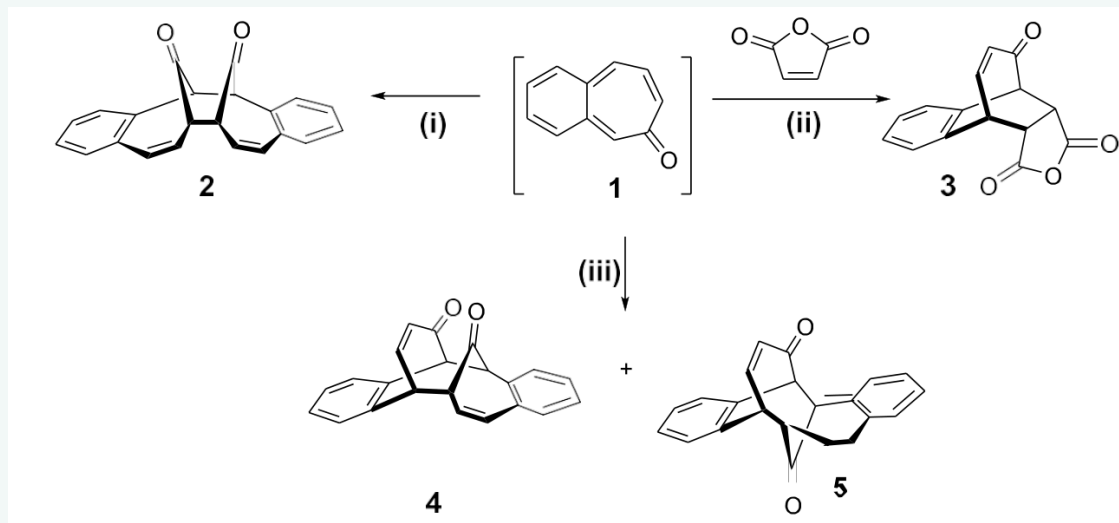
La reacción global es una isomerización que conserva todos los átomos:



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

Problema 4: ¡La simetría sí importa!

Existen numerosas reacciones en química orgánica que transcurren a través de estados de transición cíclicos y se clasifican como reacciones pericíclicas. Las reglas de Woodward–Hoffmann, desarrolladas por Robert B. Woodward y Roald Hoffmann, se utilizan para explicar los aspectos estereoquímicos y la energía de activación de las reacciones pericíclicas.



Reglas de Woodward–Hoffmann

Número de electrones	Reacciones electrocíclicas: térmicas (Δ)	Reacciones electrocíclicas: fotoquímicas ($h\nu$)	Cicloadiciones: térmicas (Δ)	Cicloadiciones: fotoquímicas ($h\nu$)
$4n$, ($n = 1, 2, \dots$)	Conrotatorias (con)	Disrotatorias	Desfavorecidas	Favorecidas
$4n + 2$, ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotatorias (dis)	Conrotatorias	Favorecidas	Desfavorecidas

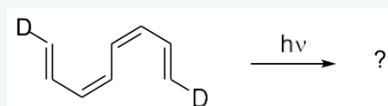
4.1 Complete la tabla para las reacciones (i)–(iii) o los productos 2–5:

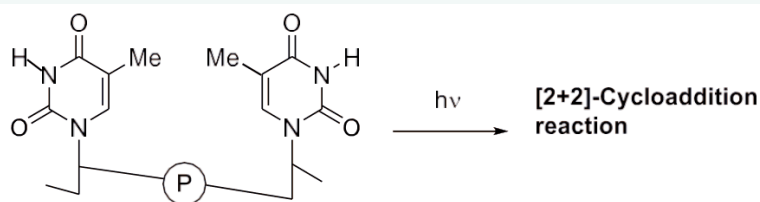
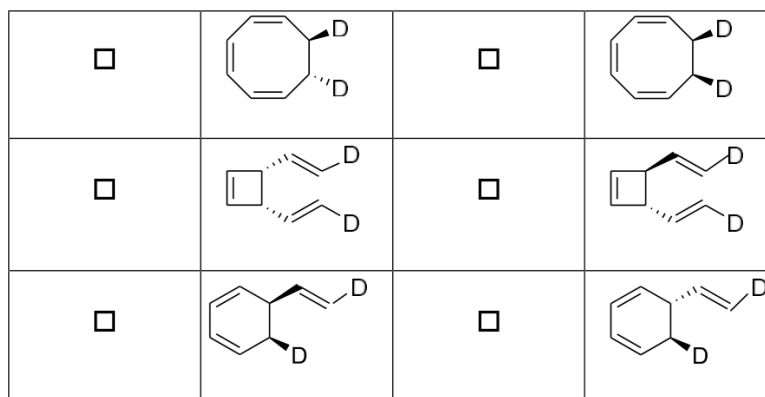
Reacción	Producto	Cicloadición [? + ?]	Δ o $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

Existen tres isómeros posibles de la benzotropona. Aunque se han aislado dos de los isómeros de la benzotropona, la 3,4-benzotropona (1) no se ha aislado. Su inestabilidad se atribuye a la estructura o-quinoida de 1, ya que no posee un sistema de seis electrones en el anillo de benceno.

4.2 Dibuje las estructuras de los isómeros estables de la benzotropona **A** (con 6 señales en su espectro de RMN de ^{13}C) y **B** (con 11 señales en su espectro de RMN de ^{13}C).

4.3 Cuando el siguiente tetraeno reacciona en condiciones fotoquímicas, pueden formarse productos permitidos por la simetría con tres tamaños de anillo diferentes, de acuerdo con las reglas de Woodward–Hoffmann. Marque la respuesta correcta en cada fila.

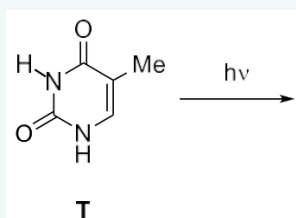




Prof. Dr. Aziz Sancar

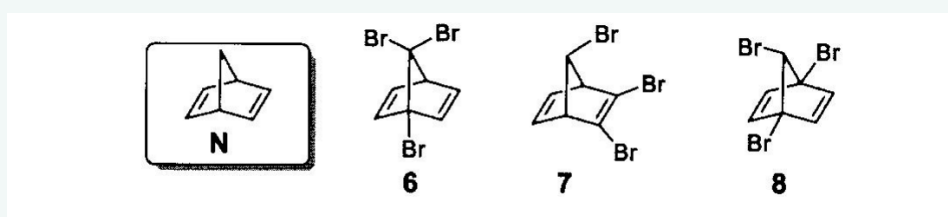
El Premio Nobel de Química de 2015 se concedió conjuntamente al científico turco Aziz Sancar, al científico sueco Tomas Lindahl y al científico estadounidense Paul Modrich por sus «estudios mecanísticos de la reparación del ADN». Las bases pirimidínicas presentes en el ADN pueden experimentar una **reacción de cicloadición [2+2]** fotoquímica (véase la figura anterior) con la luz UV que alcanza la piel de una persona, lo que provoca daños en el ADN que, en última instancia, pueden causar cáncer de piel. La investigación del profesor Aziz Sancar se centró en el mecanismo de reparación del ADN para este tipo de daño.

La timina (**T**) es una de las nucleobases que pueden experimentar una reacción fotoquímica de este tipo con luz UV. Supongamos que tenemos una disolución de timina libre que se ha sometido a irradiación UV.

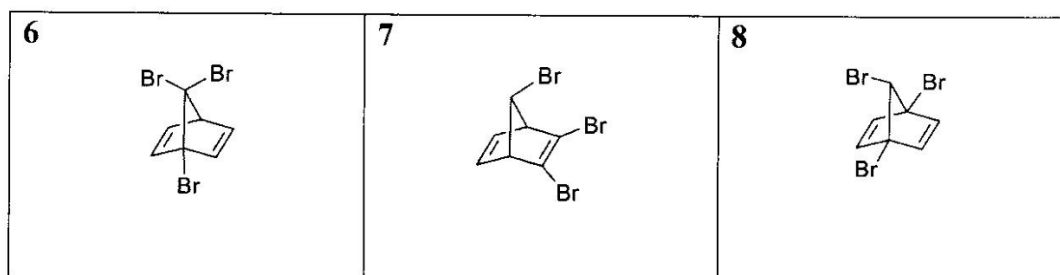


4.4 Teniendo en cuenta la estereoquímica, dibuje las estructuras de todos los productos posibles de esta reacción entre dos moléculas de timina (**T**) libre. Rodee con un círculo los compuestos que sean quirales. Basta con dibujar un solo enantiómero de cada par enantiomérico. Tenga en cuenta que en esta reacción solo participan los enlaces C=C.

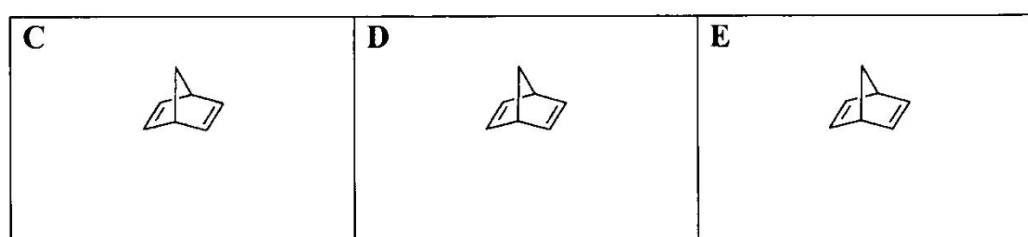
En la bibliografía se conoce una amplia variedad de derivados halogenados del norbornadieno (**N**). El tribromonorbornadieno ($C_7H_5Br_3$) tiene seis isómeros aquirales (meso). A continuación se muestran tres de estos isómeros (**6**, **7** y **8**).



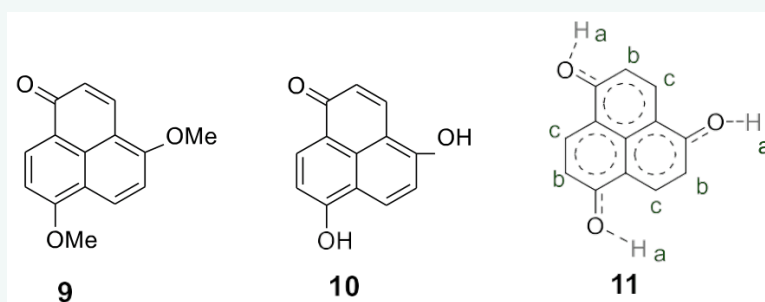
4.5 ¿Cuántas señales espera observar en los espectros de RMN de ^{13}C de **6**, **7** y **8**? Complete las siguientes casillas.



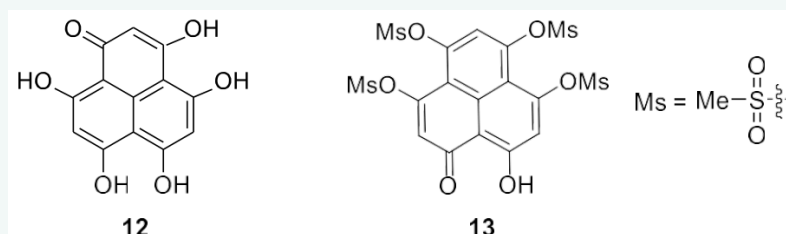
4.6 Dibuje las estructuras de los restantes isómeros aquirales (meso) del tribromonorbornadieno ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) (**C**, **D** y **E**), además de **6** – **8**, sobre las figuras proporcionadas en los recuadros.



El espectro de RMN del éter **9** es complejo. Los dos grupos MeO^- son diferentes, al igual que todos los átomos de hidrógeno de los anillos. Sin embargo, el difenol **10** tiene un espectro de RMN muy sencillo y solo hay tres tipos de protones (marcados como a, b y c). En **11** se muestra una estructura promedio razonable que da cuenta de todas las estructuras de resonancia y de su simetría.



4.7 ¿Cuántas señales espera observar en los espectros de RMN de ^{13}C y de ^1H de **12** y **13**?



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1

Reacción	Producto	Cicloadición	Condición
i	2	[6 + 6]	$h\nu$
ii	3	[4 + 2]	Δ
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

• 4.2

A: 4,5-benzotropona — O=C1C=Cc2ccccc2C=C1

B: 2,3-benzotropona — O=C1c2ccccc2C=CC=C1

- 4.3 Marque **derecha, izquierda, izquierda**, de arriba abajo. Los sustituyentes indicados están en disposición **cis** en las tres estructuras seleccionadas. Sus SMILES estereoquímicos se indican más adelante.
- 4.4 Se requieren cuatro dibujos: los dímeros de timina **cis-syn, trans-syn, cis-anti y trans-anti**. Rodee con un círculo **trans-syn y cis-anti**. Si se incluyen ambos miembros de cada par enantiomérico, hay seis estereoisómeros.
- 4.5 6: 5 señales; 7: 4 señales; 8: 4 señales.
- 4.6 Una asignación válida es **C = 1,2,6-tribromonorbornadieno, D = 1,3,5-tribromonorbornadieno y E = la otra configuración en la posición 7 del 2,3,7-tribromonorbornadieno**. Las estructuras precisas y los SMILES estereoquímicos aparecen más adelante.
- 4.7

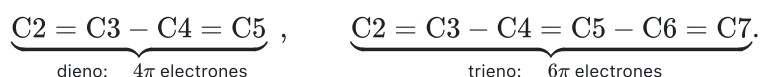
Compuesto	Señales de RMN de ^{13}C	Señales de RMN de ^1H
12	4	2
13	10	5

Solución

4.1

Numeramos el anillo de tropona asignando C1 a su carbono carbonílico. El material de partida, la **3,4-benzotropona (1)**, es O=C1C=C2C(=CC=C1)C=CC=C2.

Sus segmentos conjugados relevantes son:

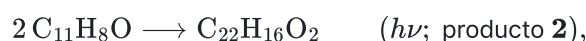


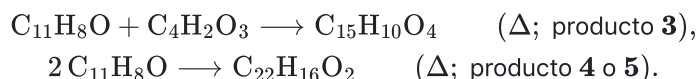
El grupo carbonilo permanece intacto en estas cicloadiciones.

- **Producto 2:** Ambas moléculas reaccionan a través de sus segmentos de trieno de seis electrones. Por consiguiente, se trata de una cicloadición [6 + 6] en la que participan $12 = 4(3)$ electrones, favorecida fotoquímicamente.
- **Producto 3:** El segmento de dieno de cuatro electrones reacciona con el alqueno de dos electrones del **anhídrido maleico**, O=C1OC(=O)C=C1. Se trata de una cicloadición [4 + 2] térmica porque $6 = 4(1) + 2$.
- **Productos 4 y 5:** Cada uno combina el segmento de dieno de cuatro electrones de una molécula con el segmento de trieno de seis electrones de otra. Por tanto, ambos son cicloaductos [6 + 4] térmicos, en cuya formación participan $10 = 4(2) + 2$ electrones.

La cetona del puente es especialmente indicativa del componente de seis electrones: el cierre en C2 y C7 deja a C1, el carbono carbonílico, como un puente de un carbono entre estos extremos. Los productos **4** y **5** tienen disposiciones estereoquímicas diferentes, pero el mismo número de electrones participantes en la cicloadición.

Las ecuaciones moleculares ajustadas para las distintas vías son:





Cada ecuación de dimerización describe una vía de formación de un producto; la formación de una mezcla no cambia la estequiometría.

4.2

Las tres posiciones de fusión posibles, una vez tenidos en cuenta los sentidos de numeración equivalentes, son 2,3-, 3,4- y 4,5-. El enunciado identifica la 3,4-benzotropona como el isómero inestable, por lo que quedan los otros dos.

Para **A**, la **4,5-benzotropona**, dibujamos el anillo de benceno fusionado al enlace de la tropona opuesto al grupo carbonilo. Una operación de simetría intercambia los dos lados de la molécula:

- El carbono carbonílico es único.
- Los diez carbonos restantes forman cinco pares equivalentes.

Por tanto,

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{A}) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

Para **B**, la **2,3-benzotropona**, dibujamos el anillo de benceno fusionado al enlace adyacente al carbono carbonílico. Ninguna operación de simetría intercambia posiciones de carbono distintas conservando la estructura completa, por lo que

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{B}) = \boxed{11}.$$

Sus nombres y SMILES se indican en la sección Respuestas. Ambas estructuras conservan un sexteto aromático bencenoide.

4.3

El material de partida es el **(1E,3Z,5Z,7E)-1,8-dideuterioocta-1,3,5,7-tetraeno**, $[2\text{H}]/\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/[2\text{H}]$.

Numeramos sus carbonos conjugados C1–C8 de izquierda a derecha. Para las vías representadas en las opciones de respuesta:

Fila	Segmento que reacciona	Electrones	Movimiento fotoquímico requerido	Estereoquímica seleccionada
Anillo de ocho miembros	C1–C8	8	Disrotatorio	Los dos átomos de D están en cis: derecha
Anillo de cuatro miembros	C3–C6	4	Disrotatorio	Los dos sustituyentes vinilo están en cis: izquierda
Anillo de seis miembros	C1–C6, o el extremo opuesto equivalente	6	Conrotatorio	D y el sustituyente vinilo están en cis: izquierda

Las configuraciones de los dobles enlaces terminales explican estos resultados:

- El segmento completo de ocho electrones tiene configuraciones terminales **E/E**; la disrotación produce átomos de D en cis.
- El segmento central de cuatro electrones tiene configuraciones terminales **Z/Z**; la disrotación produce sustituyentes vinilo en cis.
- El segmento de seis electrones tiene configuraciones terminales **E/Z**; la conrotación produce D y el sustituyente vinilo en cis.

Las estructuras seleccionadas son:

Producto	Nombre	SMILES estereoquímico
Anillo de ocho miembros	cis-7,8-Dideuteriocicloocta-1,3,5-trieno	$[2\text{H}][\text{C}@\text{H}]1/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash[\text{C}@\text{H}]1[2\text{H}]$
Anillo de cuatro miembros	cis-3,4-Bis[(E)-2-deuteriovinil]ciclobut-1-eno	$[2\text{H}]/\text{C}=\text{C}/[\text{C}@\text{H}]1\text{C}=\text{C}[\text{C}@\text{H}]1/\text{C}=\text{C}/[2\text{H}]$

Producto	Nombre	SMILES estereoquímico
Anillo de seis miembros	cis-6-Deuterio-5-[(E)-2-deuteriovinil]ciclohexa-1,3-dieno	[2H][C@H]1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H]

Cuando un producto es quiral, el SMILES especifica un miembro del par enantiomérico. La inversión simultánea de todas las cuñas sólidas y discontinuas da la imagen especular, igualmente permitida.

Cada electrociclación forma un enlace σ entre los extremos mientras desplaza los enlaces π restantes. No se ganan ni se pierden átomos:



4.4

La **timina**, o **5-metilpirimidina-2,4(1H,3H)-diona**, tiene el SMILES CC1=CNC(=O)NC1=O.

Solo reacciona su enlace C5=C6. Dos enlaces de este tipo experimentan una cicloadición [2 + 2] fotoquímica que produce un anillo de ciclobutano:



Hay dos maneras de conectar las dos moléculas:

- **Syn:** Se forman enlaces C5–C5' y C6–C6'. Los carbonos que llevan los grupos metilo son adyacentes en el ciclobutano.
- **Anti:** Se forman enlaces C5–C6' y C6–C5'. Los carbonos que llevan los grupos metilo ocupan posiciones opuestas en el ciclobutano.

Para cualquiera de las dos conectividades, los dos grupos metilo pueden estar en **cis**, en la misma cara del esqueleto de ciclobutano, o en **trans**, en caras opuestas. Se conservan las conexiones originales de los anillos de pirimidina.

Nombre del dímero	SMILES estereoquímico	Quiralidad
Dímero ciclobutánico cis-syn de timina	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Aquiral
Dímero ciclobutánico trans-syn de timina	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Quiral—rodear con un círculo
Dímero ciclobutánico cis-anti de timina	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Quiral—rodear con un círculo
Dímero ciclobutánico trans-anti de timina	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Aquiral

La disposición **cis-syn** tiene una simetría de reflexión interna que intercambia las dos unidades de timina. La disposición **trans-anti** tiene simetría de inversión en una conformación simétrica idealizada. Ambas son aquirales.

Las disposiciones **trans-syn** y **cis-anti** no poseen ninguna operación de simetría impropia que las superponga a sus imágenes especulares. Por tanto, cada una existe como un par enantiomérico.

En consecuencia, los cuatro dibujos requeridos representan

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

estereoisómeros individuales.

4.5

Utilizamos la numeración estándar del **norbornadieno**, **biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno**, C1=CC2C=CC1C2:

- C1 y C4 son las cabezas de puente.
- Los dobles enlaces son C2=C3 y C5=C6.
- C7 es el puente de un carbono.

Las estructuras dadas pueden especificarse de la siguiente manera. Para **7**, «syn» significa que el enlace C7–Br apunta hacia el puente alquénico dibromado.

Compuesto	Nombre	SMILES estereoquímico
6	1,7,7-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br</chem>
7	7-syn-2,3,7-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br</chem>
8	1,4,7-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br</chem>

Sus clases de equivalencia de carbonos son:

Compuesto	Conjuntos de carbonos equivalentes	Número de señales
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

En **6**, el plano de simetría que pasa por C1, C4 y C7 intercambia los dos puentes alquénicos, pero las dos cabezas de puente siguen siendo diferentes.

En **7** y **8**, un plano de simetría diferente intercambia las cabezas de puente y los dos extremos de cada alqueno. C7 sigue siendo único.

4.6

La siguiente asignación de **C**, **D** y **E** es válida; las letras pueden permutarse.

Etiqueta	Nombre	SMILES estereoquímico
C	1,2,6-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@]12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2</chem>
D	1,3,5-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@]12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2</chem>
E	7-anti-2,3,7-Tribromobis(ciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno)	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br</chem>

Para dibujarlos sobre los esqueletos proporcionados:

- **C**: Colocamos Br en una cabeza de puente y en los dos carbonos alquénicos unidos directamente a esa cabeza de puente.
- **D**: Colocamos Br en una cabeza de puente y en los dos carbonos alquénicos unidos directamente a la otra cabeza de puente.
- **E**: Conservamos los dos átomos de Br en el mismo doble enlace que en **7**, pero invertimos la orientación del sustituyente de C7. Su enlace C7–Br apunta en sentido opuesto al puente alquénico dibromado.

Tanto **C** como **D** conservan el plano de simetría que pasa por C1, C4 y C7, que intercambia los dos puentes alquénicos. **E** conserva el plano que intercambia C1 con C4, C2 con C3 y C5 con C6.

Estos patrones completan los seis isómeros aquirales:

- Uno con dos átomos de Br en C7: **6**.
- Dos sin Br en C7: **C** y **D**.
- Tres con un Br en C7: **7**, **8** y **E**.

4.7

Debe tenerse en cuenta el promediado ilustrado por **10/11**. El desplazamiento de un núcleo de hidrógeno entre oxígenos es **tautomería prototrópica**, y no solo resonancia; el intercambio rápido hace que las posiciones relacionadas por simetría sean equivalentes en la escala temporal de la RMN.

El compuesto de referencia **10** es la **4,7-dihidroxifenalen-1-ona**, O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23.

Los siguientes SMILES representan tautómeros ceto–enólicos individuales de **12** y **13**. Los SMILES ordinarios no pueden codificar sus órdenes de enlace fraccionarios ni sus ocupaciones de hidrógeno promediados en el tiempo.

Compuesto	Nombre del tautómero representado	SMILES
12	3,4,6,7,9-Pentahidroxifenalen-1-ona	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>

Compuesto	Nombre del tautómero representado	SMILES
13	9-Hidroxi-3,4,6,7-tetrakis(metanosulfonilo)fenalen-1-ona	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C=C(O)C1=C23</chem>

Para **12**, el promediado tautomérico hace equivalentes los seis carbonos periféricos unidos a oxígeno. La rotación de orden tres y la reflexión dan cuatro clases de carbonos:

Clase de carbonos	Número de carbonos de la clase
Carbono central compartido por los tres anillos	1
Otros carbonos de unión entre anillos	3
Carbonos periféricos unidos a oxígeno	6
Carbonos CH periféricos	3

Por tanto,

$$N_{13C}(\mathbf{12}) = \boxed{4}.$$

Sus protones forman dos clases:

- Tres protones CH equivalentes de los anillos.
- Cinco protones OH equivalentes que experimentan intercambio.

Los cinco protones OH se distribuyen entre seis posiciones de oxígeno en la descripción promediada; el dibujo promedio no implica que haya seis protones OH. Así,

$$N_{1H}(\mathbf{12}) = \boxed{2}.$$

Para **13**, los oxígenos mesilados impiden la equivalencia completa de orden tres. El intercambio entre las posiciones carbonílica e hidroxílica restantes restablece una simetría de reflexión entre izquierda y derecha.

El esqueleto anular de 13 carbonos contiene tres carbonos que permanecen fijos individualmente y cinco pares equivalentes:

$$N_{\text{entornos de los carbonos anulares}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

Los cuatro carbonos metílicos de los grupos mesilo forman dos pares equivalentes, lo que añade dos señales:

$$N_{13C}(\mathbf{13}) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

Sus clases de protones son:

Clase de protones	Integración total
CH anular en el eje de reflexión	1 H
Otras dos posiciones CH anulares	2 H
Protón OH que experimenta intercambio	1 H
Primer par equivalente de grupos metilo de los grupos mesilo	6 H
Segundo par equivalente de grupos metilo de los grupos mesilo	6 H

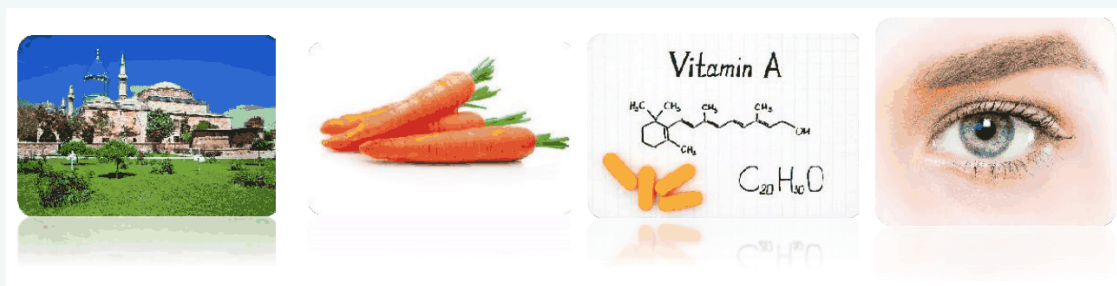
Por consiguiente,

$$N_{1H}(\mathbf{13}) = \boxed{5}.$$

Estos recuentos incluyen las resonancias de OH y cuentan desplazamientos químicos distintos, en lugar de las líneas individuales de los multipletes.

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

Problema 5: Konya, zanahoria, betacaroteno, vitamina A, sistema inmunitario, visión



Mevlana (Rumi) fue un gran místico y poeta sufí que vivió hasta el final de sus días en Konya en el siglo 13th. La relación indirecta de Konya con la química radica en que la ciudad aporta el 65% de la producción de zanahorias del país, de las cuales se obtiene una de las vitaminas esenciales (la vitamina A).

La zanahoria es una fuente importante de β -caroteno, que confiere a esta hortaliza su color naranja. Esta molécula es un pigmento rojo anaranjado que se encuentra de forma natural en plantas y frutos y es un carotenoide con actividad de provitamina A. Se convierte en vitamina A, que es esencial para el crecimiento y el desarrollo normales, el sistema inmunitario y la función visual.

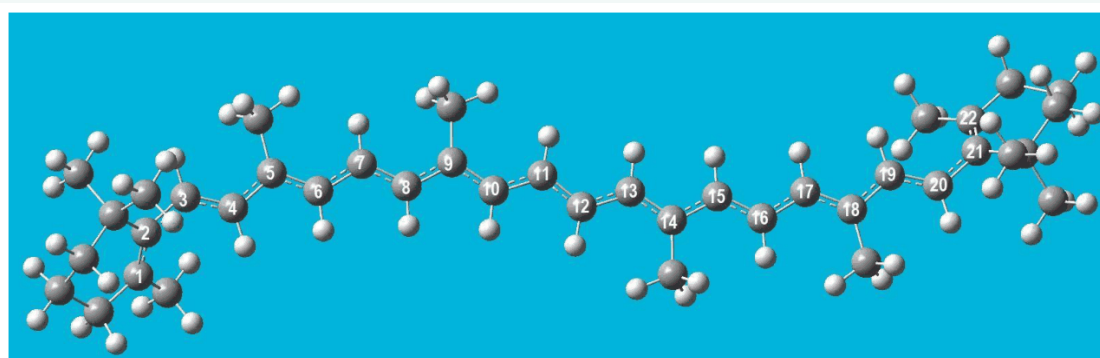


Figura 1. Representación de la estructura del β -caroteno mediante un modelo de bolas y varillas. Las esferas grises y blancas representan los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente. Los átomos de carbono numerados pertenecen al segmento π conjugado lineal de la molécula.

El β -caroteno tiene una cadena poliénica extendida de 22 átomos de carbono. Es un sistema π conjugado, con enlaces simples y dobles alternados. Su longitud de onda experimental de máxima absorción (λ_{max}) es de 455 nm. Suponemos que todos los enlaces entre C_1 y C_{22} son enlaces conjugados. Hay 22 electrones π en la molécula (Figura 1).

En una aproximación muy simplificada, se supone que los electrones de los orbitales $C-2p_z$, que son perpendiculares al plano molecular, se mueven a lo largo de toda la molécula sin interactuar entre sí. Se comportan como partículas independientes confinadas en una molécula que se mueven a lo largo del eje x en una dimensión. Estas características de los electrones π permiten describirlos mediante el modelo más sencillo, denominado modelo de la **partícula en una caja unidimensional**.

La función de onda y las energías de los niveles cuantizados de un electrón que se mueve en una caja unidimensional con paredes de potencial infinito vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

aquí n es el número cuántico, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, y L es la longitud de la caja.

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

En un sistema bidimensional, dentro de la aproximación de partículas independientes, la función de onda se expresa como un producto de funciones de onda unidimensionales, y la energía se expresa como una suma de energías unidimensionales. Los niveles de energía de la caja rectangular bidimensional vienen dados por la siguiente expresión:

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

donde n_x, n_y son los números cuánticos y son enteros positivos. L_x, L_y son las dimensiones de la caja en el modelo 2D. Son números positivos.

5.1 La molécula de β -caroteno es de color naranja porque:

- i) Absorbe en la región visible del espectro electromagnético.
- ii) La transición HOMO $\rightarrow$ LUMO se produce por absorción de un fotón IR.
- iii) La separación entre los niveles de energía 22nd y 23rd es igual a la energía del fotón IR a la longitud de onda del naranja.
- iv) Absorbe luz verde/azul y transmite los colores rojo/amarillo.
- v) Absorbe en la región UV-VIS porque la molécula no tiene momento dipolar neto.

¿Qué par de las afirmaciones anteriores es correcto?

Los pares de afirmaciones son los siguientes:

☐ a) i y ii	☐ b) i y iii	☐ c) i y iv	☐ d) i y v
☐ e) ii y iii	☐ f) ii y iv	☐ g) ii y v	☐ h) iii y iv
☐ j) iii y v	☐ k) iv y v		

Aunque es muy poco realista, supongamos que el segmento conjugado de la molécula es lineal y se describe mediante el modelo de la partícula en una caja unidimensional, como se muestra en la figura 2. En este caso, la longitud de la caja puede aproximarse como $L = 1.40 \times n_C$ (en Å), donde n_C es el número de átomos de carbono del segmento conjugado.

Utilice esta información para responder a las preguntas 5.2–5.6.

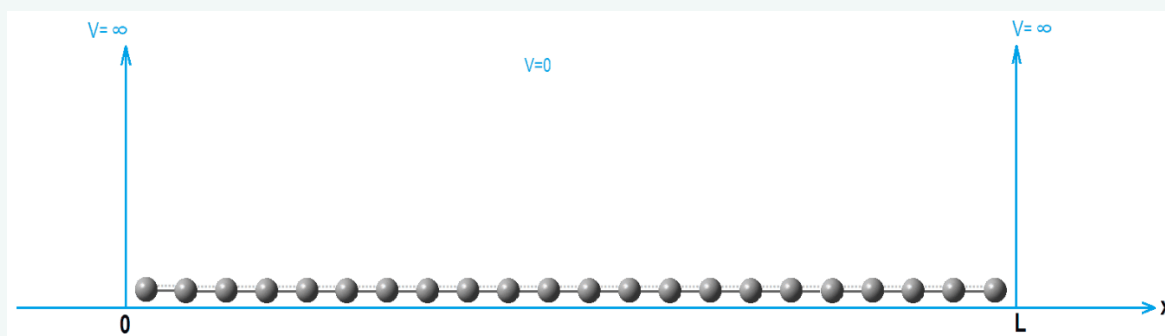


Figura 2. Representación esquemática del segmento lineal conjugado formado por átomos de carbono del β -caroteno en una caja unidimensional de longitud L .

- 5.2** Calcule las energías (en J) de los dos niveles de energía más bajos.
- 5.3** Dibuje las funciones de onda de los dos niveles de energía más bajos, rotulando adecuadamente el eje x .
- 5.4** Esboce el diagrama de niveles de energía hasta $n = 4$, mostrando la separación relativa.
- 5.5** ¿Cuál es la energía π total (en J) de la molécula?
- 5.6** Calcule la longitud de onda (en nm) a la que se produce la transición entre el nivel de energía ocupado más alto y el nivel de energía desocupado más bajo.

Utilice el modelo de la partícula en una caja bidimensional para responder a las preguntas 5.7 – 5.8.

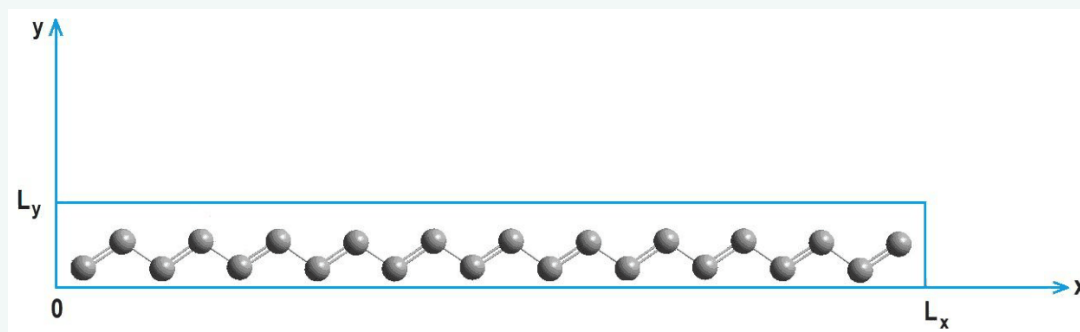


Figura 3. Representación esquemática de los átomos de carbono conjugados del β -caroteno en una caja bidimensional.

Suponga que el segmento conjugado está formado por enlaces conjugados dispuestos todos en configuración trans entre sí. El movimiento de los electrones π se estudia en una caja rectangular bidimensional con dimensiones $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Figura 3).

5.7 Calcule las energías (en J) del nivel de energía ocupado más alto y del nivel de energía desocupado más bajo, así como la longitud de onda (en nm) a la que se produce la transición entre estos niveles de energía.

5.8 ¿Cuál debería ser el valor de L_x (en $\text{\AA}$) para que la molécula absorbiera luz a la $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ experimental si L_y se mantiene constante en $3.0 \text{ \AA}$? (Suponga que los números cuánticos del HOMO y del LUMO son los mismos que en la pregunta 5.7.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **5.1: c) i y iv.**

• **5.2:** $E_1 = 6.35 \times 10^{-21} \text{ J}$; $E_2 = 2.54 \times 10^{-20} \text{ J}$.

• **5.3:** Para $0 \leq x \leq L$, con $L = 30.8 \text{ \AA}$,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

La primera es una semionda positiva; la segunda tiene un lóbulo positivo seguido de un lóbulo negativo, con un nodo interno en $x = L/2 = 15.4 \text{ \AA}$.

• **5.4:** Dibuje niveles horizontales en $E/E_1 = 1, 4, 9, 16$, rotulados $n = 1, 2, 3, 4$. Las separaciones sucesivas están en la proporción $3 : 5 : 7$.

• **5.5:** $E_{\pi, \text{total}} = 6.43 \times 10^{-18} \text{ J}$ por molécula.

• **5.6:** HOMO $n = 11$, LUMO $n = 12$; $\lambda = 1.36 \times 10^3 \text{ nm}$.

• **5.7:** HOMO $(n_x, n_y) = (11, 1)$, con $E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$; LUMO $(12, 1)$, con $E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}$; $\lambda = 969 \text{ nm}$.

• **5.8:** Bajo la condición estipulada de mantener los números cuánticos sin cambios, $L_x = 17.8 \text{ \AA}$.

Solución

La molécula es **β -caroteno todo-trans**, $C_{40}H_{56}$, con SMILES

CC1=C(/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C(C)/C=C/C2=C(C)CCCC2(C)C(C)(C)CCC1. Esto especifica la estereoquímica de los dobles enlaces acíclicos; no especifica la conformación tridimensional ni la geometría impuesta de la caja.

El enunciado no incluye las constantes físicas. Utilizamos

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Cada orbital espacial admite dos electrones con espines opuestos. Por consiguiente, los 22 electrones π ocupan los once orbitales espaciales de menor energía en el estado fundamental.

5.1 — Origen del color naranja

El máximo de absorción medido, 455 nm, se encuentra en la parte azul del espectro visible. La absorción de luz azul/verde hace que la luz transmitida o reflejada quede enriquecida en longitudes de onda rojas/amarillas, lo que da lugar al aspecto naranja. Por tanto, **i y iv son correctas**, lo que corresponde a **c**.

Las demás afirmaciones son incorrectas:

- **ii:** La transición observada implica un fotón visible, en lugar de un fotón infrarrojo.
- **iii:** Con dos electrones por nivel, el HOMO y el LUMO unidimensionales son los niveles 11 y 12. Además, la luz naranja pertenece al espectro visible, no al infrarrojo.
- **v:** La ausencia de un momento dipolar permanente no permite establecer que una molécula absorba en la región UV-visible. La absorción electrónica depende de la energía de transición y del momento dipolar de transición.

5.2 — Los dos niveles de energía unidimensionales más bajos

La longitud de la caja prescrita es

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Por tanto,

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

Como $E_n = n^2 E_1$,

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — Esbozos de las funciones de onda

Sea $A = \sqrt{2/L}$. Dentro de la caja,

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Ambas funciones de onda se anulan en las paredes y fuera de la caja. Rotule el eje horizontal como x , utilizando estas posiciones:

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
x , en Å	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

Para $n = 1$, dibuje una semionda sinusoidal positiva y suave desde $x = 0$ hasta $x = L$, con su máximo $+A$ en $L/2$. No tiene ningún nodo interno.

Para $n = 2$, dibuje una onda sinusoidal completa: un máximo positivo $+A$ en $L/4$, un nodo en $L/2$ y un mínimo negativo $-A$ en $3L/4$.

El signo global de cualquiera de las funciones de onda puede invertirse sin cambiar su significado físico.

5.4 — Diagrama de niveles de energía

Los niveles cumplen $E_n = n^2 E_1$:

n	E_n/E_1	E_n , en J
1	1	6.35×10^{-21}

n	E_n/E_1	E_n , en J
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

Dibuje un eje de energía orientado hacia arriba con líneas horizontales a estas alturas. Las separaciones aumentan hacia arriba:

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

Por tanto, las separaciones sucesivas están en la proporción $\boxed{3 : 5 : 7}$.

5.5 — Energía total de los electrones π

Los 22 electrones llenan los niveles $n = 1, \dots, 11$, con dos electrones por nivel. Bajo la aproximación de electrones independientes,

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

Utilizando

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

obtenemos

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ J}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Esta es la energía total por molécula con respecto al potencial nulo dentro de la caja.

5.6 — Longitud de onda HOMO–LUMO unidimensional

El nivel ocupado más alto es $n = 11$, y el nivel desocupado más bajo es $n = 12$. Por tanto,

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Al igualar esta diferencia a la energía del fotón se obtiene

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Por tanto,

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ m} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}.$$

Esta predicción en el infrarrojo difiere considerablemente del valor experimental de 455 nm, lo que refleja las limitaciones del modelo unidimensional prescrito.

5.7 — HOMO, LUMO y longitud de onda bidimensionales

Escribimos la energía como

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

donde

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Aquí $L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$ y $L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Debemos comprobar el orden de los estados bidimensionales. El estado de menor energía con $n_y \geq 2$ es $(1, 2)$:

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

En comparación,

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

Por tanto, los primeros doce orbitales espaciales tienen todos $n_y = 1$, con $n_x = 1, \dots, 12$. Al llenar once orbitales se obtiene

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

Sus energías son

$$E_H = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_L = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Las contribuciones idénticas en la dirección y se cancelan en la diferencia:

$$\Delta E = E_L - E_H = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Utilizando esta diferencia sin redondear,

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — Longitud necesaria para la absorción a 455 nm

Tal como se estipula, mantenemos los números cuánticos del HOMO y del LUMO iguales a $(11, 1)$ y $(12, 1)$. Su energía común en la dirección y vuelve a cancelarse:

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Para la absorción a $\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Al despejar la longitud positiva,

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

Por tanto,

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ Å}}.$$

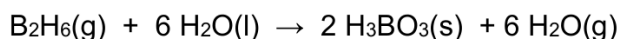
Este resultado utiliza la suposición explícita del enunciado de mantener fijos los números cuánticos. Si se reordenaran todos los niveles bidimensionales y se volvieran a llenar para esta longitud menor, estados con $n_y = 2$ pasarían a formar parte del conjunto de estados ocupados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Termodinámica a través de un viaje interestelar

Parte 1

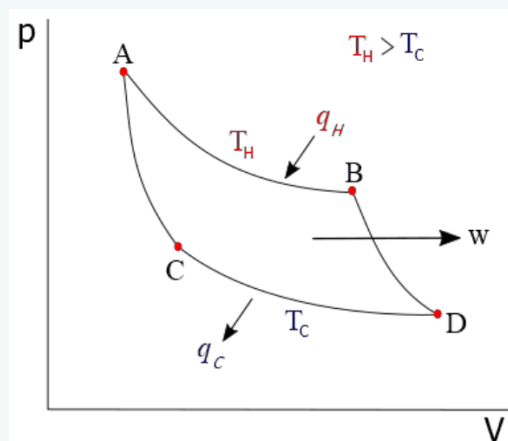
En un universo hipotético, una cantidad desconocida de diborano participa en la siguiente reacción:



Suponga que, en este universo hipotético, el $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ obtenido en esta reacción se sublimó por completo a 300 K. La energía necesaria para la sublimación se obtuvo del trabajo producido durante **un ciclo** de una máquina térmica ideal en la que un mol de gas ideal monoatómico recorre el ciclo descrito en el siguiente diagrama de presión (p) – volumen (V):

- A→B; expansión isotérmica reversible que recibe 250 J mediante transferencia de calor (q_H) a una temperatura de 1000 K (T_H) de un foco caliente.

- B→D; expansión adiabática reversible.
- D→C; compresión isotérmica reversible a una temperatura de 300 K (T_C) que cede cierta cantidad de calor (q_C) a un foco frío.
- C→A; compresión adiabática reversible.



Tras las transferencias de calor, la energía restante se libera en forma de trabajo (w). Además, q_H y q_C se relacionan con T_C y T_H de la siguiente manera:

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

El rendimiento del ciclo se puede calcular dividiendo el trabajo producido por el ciclo (w) entre el calor absorbido por el ciclo (q_H).

Se proporcionan las variaciones de entalpía de las siguientes reacciones a 300 K.

(1) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{BCl}_3(\text{g}) + 6 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(1) = -1326 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{g}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(2) = -112.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta_r H(3) = -493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.1 Calcule la entalpía molar de sublimación (en kJ mol^{-1}) del H_3BO_3 a 300 K.

6.2 Calcule la $\Delta_r U$ (energía interna), expresada en kJ mol^{-1} , a 300 K para las reacciones (2) y (4) indicadas anteriormente (suponga un comportamiento de gas ideal para cada especie gaseosa en cada reacción).

6.3 Calcule la cantidad total de trabajo producido por una máquina térmica ($|w|$), expresada en J, y la cantidad total de calor cedido al foco frío ($|q_C|$), expresada en J.

6.4 Calcule el rendimiento de la máquina térmica descrita anteriormente.

6.5 Calcule la variación de entropía (ΔS) de los procesos A→B y D→C de la máquina térmica, expresada en J K^{-1} .

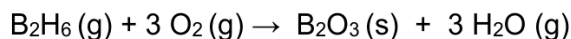
6.6 Calcule la variación de energía de Gibbs (ΔG), expresada en J, de los procesos A→B y D→C de la máquina térmica.

6.7 Calcule la razón entre la presión en el punto A y la presión en el punto B del ciclo (presión estándar: 1 bar).

6.8 Calcule la cantidad de H_2 (g) (en moles) producida según la reacción indicada al principio del problema para un ciclo de la máquina.

Parte 2

Los viajes interestelares pueden realizarse utilizando diborano como combustible para cohetes. La combustión del diborano se muestra a continuación:



Se estudió experimentalmente la combustión del diborano en un recipiente cerrado (100 dm^3) a diferentes temperaturas y se registraron las cantidades en el equilibrio.

Temperatura	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

La presión parcial del $\text{O}_2(\text{g})$ se estabilizó en 1 bar y se mantuvo constante en todas las condiciones.

Suponga que, en este universo hipotético, $\Delta_r S^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$ son independientes de la temperatura, la entropía molar estándar (S°) del $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ no cambia con la presión, todas las especies gaseosas se comportan como gases ideales y todas las especies permanecen en la misma fase, sin ninguna descomposición adicional antes o después de la reacción, a todas las temperaturas. Entonces:

6.9 Calcule K_p (constante de equilibrio basada en las presiones) a 8930 K y 9005 K.

6.10 Calcule la $\Delta_r G^\circ$ de la reacción, expresada en kJ mol^{-1} , a 8930 K y 9005 K. (Si no ha logrado obtener K_p , utilice $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$.)

6.11 Calcule $\Delta_r G^\circ$ (expresada en kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (expresada en kJ mol^{-1}) y $\Delta_r S^\circ$ (expresada en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de la reacción de combustión a 298 K. (Si no ha logrado obtener K_p , utilice $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)

6.12 Marque la respuesta correcta en la tabla determinando si las reacciones de combustión están favorecidas o no a cada temperatura T indicada a continuación, a la presión estándar (1 bar).

Temperatura	Favorecida	No favorecida
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 Calcule la $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) y la S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) del $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ utilizando los valores de la tabla siguiente. ($\Delta_f H$ = entalpía de formación, S° = entropía estándar)

(Si no logra obtener $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ de la combustión, utilice $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Compuesto	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1:** Ácido bórico, H_3BO_3 , SMILES OB(O)O: $\Delta_{\text{sub}} H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 6.2:** $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 6.3:** $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_C| = 75 \text{ J}$.
- 6.4:** $\eta = 0.700 = 70.0\%$.
- 6.5:** $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$.
- 6.6:** $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$; $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$.

- **6.7:** $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$.
- **6.8:** Hidrógeno, H_2 , SMILES $[H][H]$: $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- **6.9:** $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$; $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$, utilizando constantes adimensionales normalizadas respecto al estado estándar.
- **6.10:** $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.11:** A 298 K, $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- **6.12: Favorecida:** 298 K y 8930 K. **No favorecida:** 9005 K y 9100 K.
- **6.13:** Vapor de agua, $H_2O(g)$, SMILES O: $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución

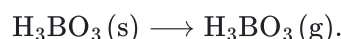
Se utiliza la constante de los gases

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

Para el gas de trabajo, el calor que entra es positivo y w representa el trabajo realizado **sobre** el gas, de modo que $\Delta U = q + w$. El trabajo producido por la máquina es $|w|$. Se conservan cifras adicionales en los cálculos intermedios.

6.1

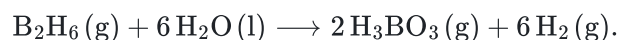
La sublimación del ácido bórico que se requiere es



Se combinan las reacciones proporcionadas de la siguiente forma:

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

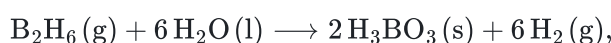
El cloro, el tricloruro de boro y el cloruro de hidrógeno se cancelan, lo que da



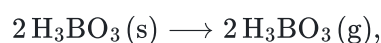
Su entalpía de reacción es

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Se resta la reacción (3),



cuya entalpía es $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. El proceso neto es



con una variación de entalpía de

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

para sublimar dos moles. Por tanto,

$$\Delta_{\text{sub}} H(300 \text{ K}) = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

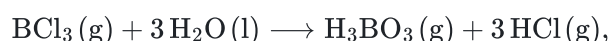
6.2

Para gases ideales, despreciando las pequeñas contribuciones de pV de las fases condensadas,

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

donde Δn_g es la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos gaseosos menos la suma de los de los reactivos gaseosos.

Para la reacción (2),



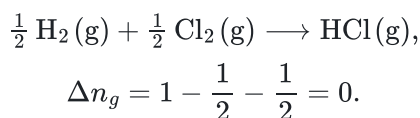
el agua líquida no contribuye a Δn_g , por lo que

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Para la reacción (4),



Así,

$$\boxed{\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

6.3

La relación dada para la máquina reversible permite obtener

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = \boxed{75 \text{ J}}.$$

El gas vuelve a su estado inicial después de un ciclo, por lo que $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$. El calor neto que recibe es

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175 \text{ J}.$$

En consecuencia, $w = -175 \text{ J}$, y el trabajo producido es

$$\boxed{|w| = 175 \text{ J}}.$$

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = \boxed{0.700 = 70.0\%}.$$

6.5

Para un proceso isotérmico reversible,

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

Durante A→B, el gas absorbe calor:

$$\boxed{\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250}{1000} = +0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

Durante D→C, cede calor:

$$\boxed{\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}}.$$

Las dos etapas adiabáticas reversibles tienen una variación de entropía nula, por lo que la variación total de entropía del gas de trabajo a lo largo del ciclo es cero.

6.6

La entalpía de un gas ideal depende únicamente de la temperatura. Por tanto, para cada etapa isotérmica, $\Delta H = 0$, y

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

Así,

$$\boxed{\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J}},$$

y

$$\boxed{\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}}.$$

6.7

Para la expansión isotérmica reversible de un mol,

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Como $p_A V_A = p_B V_B$,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

Por tanto,

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

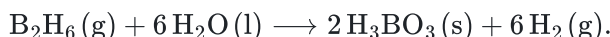
y

$$\boxed{\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031}.$$

La presión estándar se cancela en esta razón de presiones.

6.8

La reacción ajustada, coherente con la reacción (3), es



Los 175 J de trabajo producido se destinan íntegramente a suministrar la energía de sublimación. Así,

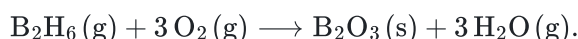
$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La reacción produce seis moles de hidrógeno por cada dos moles de ácido bórico:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}}. \end{aligned}$$

6.9

La reacción de combustión ajustada es



Tomando como unidad la actividad del sólido puro B_2O_3 ,

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3}{(p_{\text{B}_2\text{H}_6}/p^\circ)(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Como $p_{\text{O}_2} = p^\circ$, su factor es igual a uno.

Utilizando $p_i = n_i RT/V$ con $V = 100 \text{ dm}^3$:

Temperatura	$p_{\text{B}_2\text{H}_6} / \text{bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{bar}$
8930 K	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
9005 K	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

Las razones de presiones son adimensionales, lo que da

$$K_p(8930 \text{ K}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \boxed{\approx 1.16},$$

y

$$K_p(9005\text{ K}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \boxed{\approx 0.915}.$$

6.10

La energía de Gibbs estándar de reacción es

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

A 8930 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

A 9005 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Estas son energías de Gibbs estándar de reacción. La energía de Gibbs de reacción real en cada composición de equilibrio es cero.

6.11

Por hipótesis, $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ son independientes de la temperatura. Por tanto,

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

Restando esta ecuación a las dos temperaturas,

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

Utilizando los valores sin redondear,

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= - \frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930\Delta_r S^\circ \\ &= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\ &= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Estos valores de entalpía y entropía también son válidos a 298 K. Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\ &= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Como comprobación independiente, la ecuación integrada de van 't Hoff,

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

da la misma entalpía de reacción.

6.12

En condiciones de estado estándar, la combustión está favorecida cuando $\Delta_r G^\circ < 0$.

En este caso,

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \quad \text{kJ mol}^{-1},$$

con T en kelvin. Por tanto:

Temperatura	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Favorecida	No favorecida
298 K	-2046.91	✓	
8930 K	-11.05	✓	
9005 K	+6.64		✓
9100 K	+29.05		✓

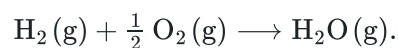
La temperatura de cambio de signo es

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ K}.$$

Como tanto $\Delta_r H^\circ$ como $\Delta_r S^\circ$ son negativas, la combustión está favorecida por debajo de esta temperatura.

6.13

La reacción de formación estándar del vapor de agua es



Sea

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Para la reacción de combustión, la suma de las entalpías de formación de los productos menos la suma correspondiente a los reactivos da

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

Por tanto,

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

de modo que

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Análogamente, sea

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

en $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66. \end{aligned}$$

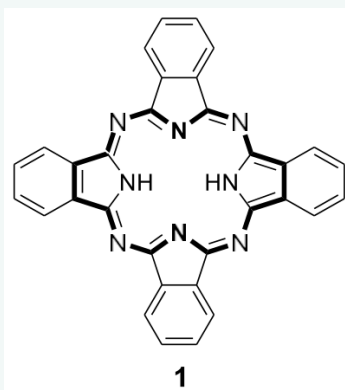
Utilizando $\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Estos valores se deducen de los datos estipulados para el universo hipotético.

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

Problema 7: Ftalocianinas

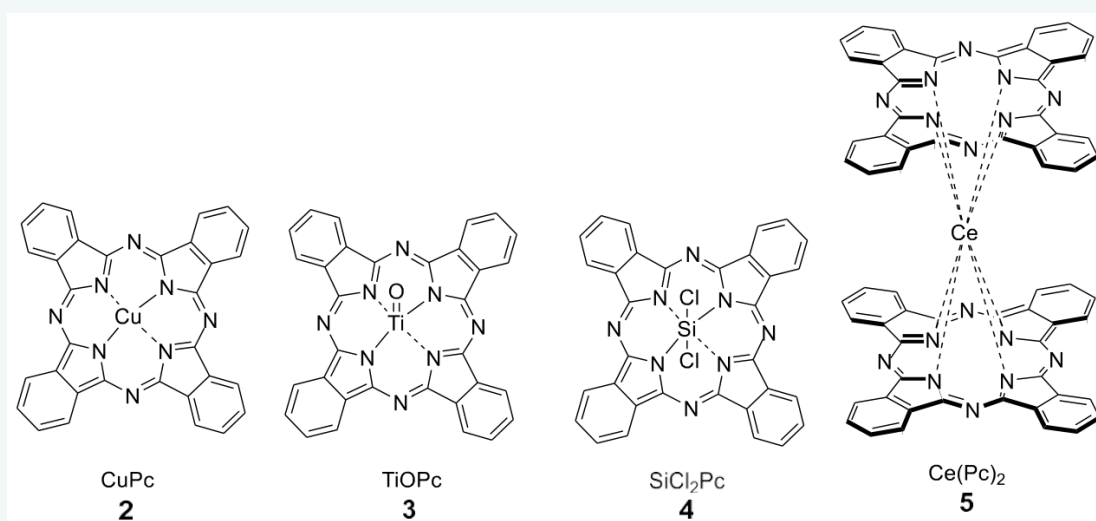


Profesor emérito Özer Bekaroğlu

El término ftalocianina (Pc) tiene su origen en las palabras griegas «naphtha», que significa aceite de roca, y «cyanine», que significa azul oscuro. El científico turco Özer Bekaroğlu puede considerarse el pionero de la química de las Pc en Turquía.

La ftalocianina libre de metal (**1**, H_2Pc) es un compuesto macrocíclico plano de gran tamaño cuya fórmula es $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 ¿Cuántos electrones π hay en la región resaltada con trazo grueso de la molécula de H_2Pc del compuesto **1** que se muestra arriba?



Las Pc que contienen uno o dos iones metálicos se denominan metaloftalocianinas (MPc) y presentan distintas geometrías, como se muestra arriba.

7.2 Complete la tabla de su hoja de respuestas determinando el número de coordinación de los iones centrales en **2–5**.

Ion central	Ion cobre	Ion titanio	Ion silicio	Ion cerio
Número de coordinación				

7.3 Complete la tabla de su hoja de respuestas determinando el número de oxidación de cada metal (Cu, Ti y Ce) en **2, 3 y 5**.

Metal en los compuestos	2	3	5
Número de oxidación			

7.4 Complete la tabla de su hoja de respuestas determinando la geometría de los compuestos **2–5**.

Geometría	Compuesto
Octaédrica	
Prisma cuadrado	
Piramidal cuadrada	
Plana cuadrada	

7.5 Complete la tabla de su hoja de respuestas determinando la propiedad magnética de los compuestos **2–5**.

- Utilice la letra «p» para la propiedad paramagnética y la letra «d» para la propiedad diamagnética.

Compuesto	Propiedad magnética
2	
3	
4	
5	

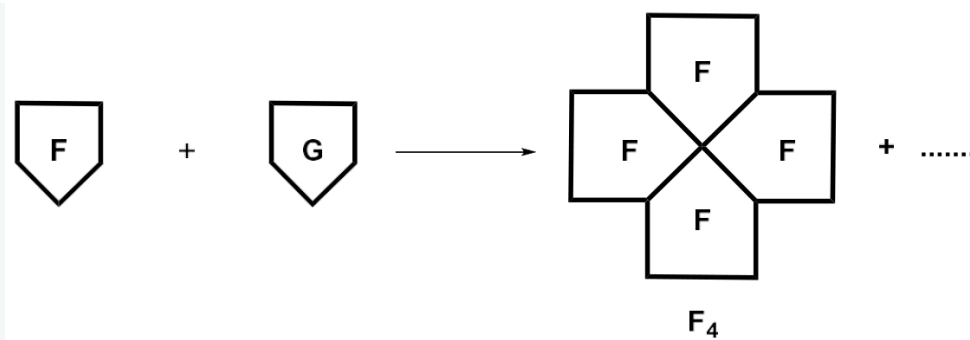
7.6 Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del ion silicio (Si) en el compuesto **4** y determine todos los números cuánticos de los electrones 2p en su estado fundamental.

Configuración electrónica:				
Números cuánticos de los electrones 2p:	n	l	m_l	m_s

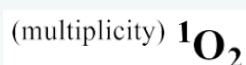
La ftalocianina libre de metal (**1**, H_2Pc) se forma habitualmente mediante la ciclotetramerización de ftalonitrilos. Por otra parte, las Pc que tienen distintos sustituyentes se denominan asimétricas y pueden prepararse mediante la ciclación estadística de dos ftalonitrilos diferentes. Este método no presenta selectividad y el producto es una mezcla de todos los isómeros posibles.

7.7 Dibuje los posibles productos que pueden formarse mediante el método de ciclación estadística utilizando **F** y **G**. Si hay estereoisómeros, identifíquelos como *cis*- o *trans*-.

- **F** y **G** representan dos ftalonitrilos simétricos diferentes.
- Uno de los productos es F_4 , como se muestra a continuación.
- Dibuje los demás productos siguiendo el formato de F_4 .



Las Pc se utilizan como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (PDT) del cáncer debido a su intensa absorción en el espectro visible y a sus elevados coeficientes de absorción molar. La PDT consta de tres componentes esenciales: **fotosensibilizador**, luz y oxígeno. Ninguno de ellos es tóxico por separado, pero juntos desencadenan una reacción fotoquímica que genera oxígeno singlete citotóxico ($^1\text{O}_2$), capaz de destruir las células cancerosas.



- La multiplicidad de un nivel de energía se define como $2S + 1$
- Si los dos espines son paralelos ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, y si los dos espines son antiparalelos ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 Dibuje el diagrama de orbitales moleculares (OM) del estado singlete de menor energía del dioxígeno ($^1\text{O}_2$) y calcule el orden de enlace.

- ¡No hay electrones desapareados en ese estado!

7.9 Si la longitud de onda de la luz necesaria para excitar el oxígeno triplete a oxígeno singlete es de 1270 nm, calcule la energía (en kJ/mol) necesaria para este proceso de transición.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1:** 18 electrones π .
- **7.2:** Números de coordinación: cobre **4**, titanio **5**, silicio **6**, cerio **8**.
- **7.3:** Números de oxidación: **2:** +2; **3:** +4; **5:** +4.
- **7.4:** Octaédrica: **4**; prisma cuadrado: **5**; piramidal cuadrada: **3**; plana cuadrada: **2**.
- **7.5:** **2:** p; **3:** d; **4:** d; **5:** d.
- **7.6:** Si^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6$. Los seis conjuntos de números cuánticos son $(2, 1, -1, \pm \frac{1}{2})$, $(2, 1, 0, \pm \frac{1}{2})$ y $(2, 1, +1, \pm \frac{1}{2})$, tomando ambos signos en cada caso.
- **7.7:** Seis productos, incluido el ejemplo proporcionado: F_4 , F_3G , *cis*- F_2G_2 , *trans*- F_2G_2 , FG_3 y G_4 .
- **7.8:** Aparee los dos electrones de mayor energía en uno de los orbitales degenerados π^* ; deje el otro vacío. Orden de enlace: **2**.
- **7.9:** 94.2 kJ mol^{-1} .

Solución

7.1 — Electrones en el circuito resaltado

El compuesto **1** es la ftalocianina libre de metal, H_2Pc , cuya fórmula molecular es $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$.

SMILES: c12[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

El circuito conjugado resaltado con trazo grueso contiene nueve dobles enlaces. Cada uno aporta dos electrones π :

$$N_{\pi} = 9(2) = \boxed{18}.$$

Esto también satisface el recuento de Hückel de $4n + 2$ con $n = 4$. El recuento corresponde al circuito resaltado, por lo que no se añaden los demás enlaces bencenoides.

7.2 — Números de coordinación

Cada ligando ftalocianina se coordina mediante sus cuatro átomos de nitrógeno orientados hacia el interior. El número de coordinación cuenta los átomos donadores unidos directamente; un enlace múltiple con un solo átomo donador sigue aportando únicamente uno.

Compuesto	Átomos donadores que rodean al átomo central	Número de coordinación
2 , ftalocianina de cobre(II)	Cuatro átomos de nitrógeno	4
3 , ftalocianina de oxotitanio(IV)	Cuatro átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno	5
4 , ftalocianina de dicloridosilicio(IV)	Cuatro átomos de nitrógeno y dos átomos de cloro	6
5 , bis(ftalocianinato)cerio(IV)	Cuatro átomos de nitrógeno de cada uno de los dos ligandos	8

Los siguientes SMILES especifican las estructuras y su conectividad de coordinación. Las flechas $\rightarrow$ representan enlaces coordinados del donador al átomo central. Sus geometrías espaciales se especifican en **7.4**.

- **2 — Ftalocianina de cobre(II), CuPc:**
[Cu+2]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **3 — Ftalocianina de oxotitanio(IV) (ftalocianina de titanilo), TiOPc:**
[O-2]>[Ti+4]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **4 — Ftalocianina de dicloridosilicio(IV), SiCl₂Pc:**
Cl[Si-2]1234(Cl).c56n1c(c7cccc75)nc5[n+]+2c(c7cccc75)nc5n3c(c7cccc75)nc5[n+]+4c(c7cccc75)n6
- **5 — Bis(ftalocianinato)cerio(IV), Ce(Pc)₂:**
[Ce+4]12345678.c9%10[n-]>1c(c%11cccc%119)nc9n->2c(c%11cccc%119)nc9[n-]>3c(c%11cccc%119)nc9n->4c(c%11cccc%119)n%10.c9%10[n-]>5c(c%11cccc%119)nc9n->6c(c%11cccc%119)nc9[n-]>7c(c%11cccc%119)nc9n->8c(c%11cccc%119)n%10

Para **4**, el SMILES con enlaces ordinarios utiliza una separación de cargas formales para representar el silicio hexacoordinado. Las cargas formales $\text{Si}-2$ y las dos $[\text{n}+]$ son distintas de los números de oxidación; el número de oxidación del silicio es $+4$. Para **3**, la representación iónica con enlace dativo especifica la conectividad del grupo oxo terminal sin intentar expresar todo el carácter de enlace múltiple del enlace titanio-oxígeno.

7.3 — Números de oxidación

La eliminación de los dos protones N-H internos de la ftalocianina libre de metal da lugar al ligando ftalocianinato(2-), Pc^{2-} , cuya fórmula es $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$.

SMILES: c12[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

El oxígeno terminal de **3** es un ligando óxido, O^{2-} , SMILES [O-2]. Los tres complejos son neutros, por lo que sus cargas dan:

Compuesto	Balance de cargas	Ion central y su SMILES	Número de oxidación
2	$x - 2 = 0$	Cobre(II), Cu^{2+} , <chem>[Cu+2]</chem>	+2
3	$x - 2 - 2 = 0$	Titanio(IV), Ti^{4+} , <chem>[Ti+4]</chem>	+4
5	$x + 2(-2) = 0$	Cerio(IV), Ce^{4+} , <chem>[Ce+4]</chem>	+4

7.4 — Geometrías de coordinación

Geometría	Compuesto	Descripción del dibujo solicitado
Octaédrica	4	Cuatro átomos donadores de nitrógeno forman el cuadrado ecuatorial; los dos ligandos cloruro ocupan posiciones axiales opuestas.
Prisma cuadrado	5	Los ocho átomos donadores de nitrógeno forman dos cuadrados paralelos y alineados, con el cerio entre los dos ligandos ftalocianina.
Piramidal cuadrada	3	Cuatro átomos donadores de nitrógeno forman la base cuadrada y el oxígeno terminal ocupa la posición apical.
Plana cuadrada	2	El cobre y sus cuatro átomos donadores de nitrógeno se encuentran en un mismo plano, con los donadores rodeando al cobre aproximadamente en los vértices de un cuadrado.

Por tanto, los dos ligandos cloruro axiales de **4** están en disposición *trans*. Estas disposiciones espaciales no quedan especificadas únicamente mediante las cadenas SMILES.

7.5 — Propiedades magnéticas

Una especie con un electrón desapareado es paramagnética; una especie con todos sus electrones apareados es diamagnética. Los ligandos ftalocianinato presentes aquí son dianiones de capa cerrada.

Compuesto	Configuración electrónica del ion central	Número de electrones desapareados	Propiedad magnética
2	$\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$	1	p
3	$\text{Ti}^{4+} : [\text{Ar}], 3d^0$	0	d
4	$\text{Si}^{4+} : [\text{Ne}]$	0	d
5	$\text{Ce}^{4+} : [\text{Xe}], 4f^0$	0	d

Para el cobre(II), nueve electrones distribuidos entre cinco orbitales *d* dejan necesariamente un electrón desapareado.

7.6 — Configuración electrónica del silicio y números cuánticos

En **4**, el ligando ftalocianinato tiene carga -2 y cada ion cloruro, Cl^- , SMILES [Cl-], tiene carga -1 . Por tanto,

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \implies x = +4.$$

El ion central es silicio(IV), Si^{4+} , SMILES [Si+4]. El silicio tiene número atómico 14, por lo que este ion tiene $14 - 4 = 10$ electrones:

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

Para cada electrón $2p$, $n = 2$ y $l = 1$. Los tres números cuánticos magnéticos orbitales posibles son $m_l = -1, 0, +1$. Cada orbital contiene dos electrones con espines opuestos:

Electrón	n	l	m_l	m_s
1	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

7.7 — Productos de la ciclación estadística

Las cuatro unidades constitutivas ocupan cuatro posiciones sucesivas alrededor del macrociclo. Como tanto **F** como **G** son simétricos, sus orientaciones individuales no introducen posibilidades adicionales.

Dibuje cada producto utilizando el contorno de cuatro brazos del enunciado y rellene sus sectores **superior, derecho, inferior e izquierdo** de la siguiente manera:

Producto	Superior	Derecho	Inferior	Izquierdo	Descripción
F ₄ , proporcionado	F	F	F	F	Cuatro unidades F
F ₃ G	F	F	F	G	Tres unidades F y una unidad G
cis-F ₂ G ₂	F	F	G	G	Las unidades idénticas ocupan sectores adyacentes
trans-F ₂ G ₂	F	G	F	G	Las unidades idénticas ocupan sectores opuestos
FG ₃	F	G	G	G	Una unidad F y tres unidades G
G ₄	G	G	G	G	Cuatro unidades G

Por tanto, deben dibujarse **cinco productos adicionales** junto al F₄ proporcionado.

Para demostrar que la lista es completa, se clasifican los productos según el número de unidades G:

- Cero o cuatro unidades G dan una disposición en cada caso.
- Una o tres unidades G dan una disposición en cada caso, porque todas las posiciones son equivalentes por rotación.
- Dos unidades G dan dos disposiciones: adyacentes u opuestas.

Por consiguiente,

$$N_{\text{productos distintos}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

Las denominaciones *cis/trans* anteriores siguen la terminología del enunciado. No se especifican los sustituyentes concretos que definen **F** y **G**, por lo que estos productos abstractos no tienen nombres moleculares ni SMILES químicos únicos más allá de las descripciones de sus unidades constitutivas.

7.8 — Diagrama de OM del oxígeno singlete y orden de enlace

La molécula es dioxígeno singlete, ¹O₂, con el SMILES de conectividad o=o. Un SMILES ordinario no especifica su multiplicidad de espín ni la ocupación de sus orbitales; estas deben indicarse por separado.

Hay 12 electrones de valencia. Siguiendo la representación con electrones apareados del enunciado, se llenan los orbitales como se muestra a continuación. La energía aumenta hacia arriba; las dos casillas de cada fila π representan orbitales degenerados.

Nivel de OM, de mayor a menor energía	Ocupación
$\sigma^*(2p_z)$	[]
$\pi^*(2p)$, dos orbitales degenerados	[↑↓] []
$\pi(2p)$, dos orbitales degenerados	[↑↓] [↑↓]
$\sigma(2p_z)$	[↑↓]
$\sigma^*(2s)$	[↑↓]
$\sigma(2s)$	[↑↓]

Puede representarse ocupada cualquiera de las dos casillas degeneradas π^* . Los orbitales internos llenos, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$, se omiten de la tabla; sus contribuciones enlazantes y antienlazantes se cancelan.

Todos los electrones están apareados en el diagrama solicitado, lo que da

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

Los números de electrones de valencia enlazantes y antienlazantes son

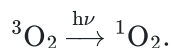
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

Por tanto,

$$\text{Orden de enlace} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

7.9 — Energía de la excitación de triplete a singlete

El dióxígeno triplete, $^3\text{O}_2$, tiene el mismo SMILES de conectividad $\text{O}=\text{O}$; su estado electrónico triplete debe especificarse por separado. La excitación es



Para un fotón absorbido por molécula,

$$E_{\text{fotón}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{molar}} = \frac{N_{\text{A}}hc}{\lambda}.$$

Utilizando las constantes estándar del SI

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_{\text{A}} &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

y

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

se obtiene

$$E_{\text{fotón}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Así,

$$E_{\text{molar}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

o bien

$$E_{\text{molar}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

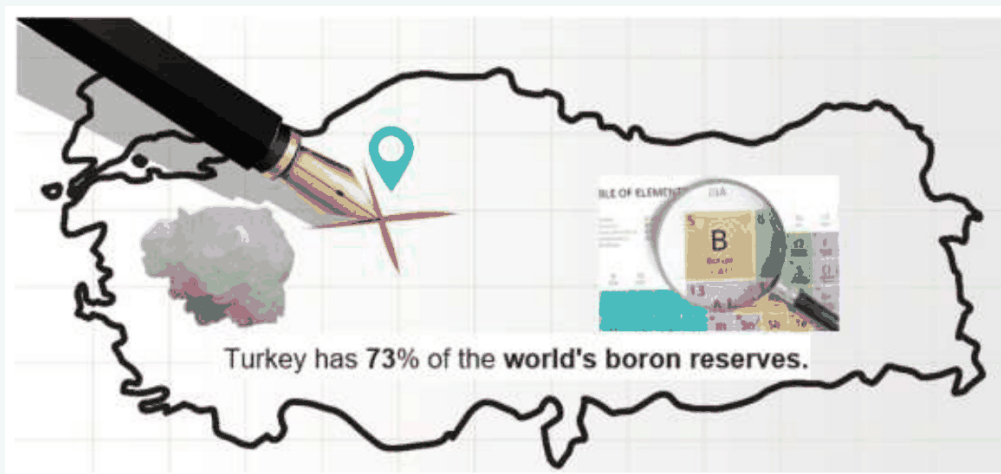
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno

14% del total

Pregunta	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
Puntos	3	3	4	4	4	4	6	3	58
Pregunta	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
Puntos	2	3	2	4	4	4	2	2	
Pregunta	8.17								
Puntos	4								

Problema 8. Compuestos de boro y almacenamiento de hidrógeno



El borohidruro de sodio (NaBH_4) y el amoniaco borano (BNH_6) son los materiales más estudiados para el almacenamiento químico de hidrógeno. En este problema, explorará la química del boro y el uso de sus compuestos como materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

El bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) es un mineral de boro producido por ETI Mining Company en Turquía. El NaBH_4 puede sintetizarse mediante la reducción de bórax anhidro con sodio metálico bajo hidrógeno gaseoso a alta presión, en presencia de dióxido de silicio (sílice) a 700°C , en el denominado proceso Bayer. En este proceso, todo el hidrógeno se almacena en el NaBH_4 . Por otra parte, se ha demostrado que el amoniaco borano (BNH_6) puede sintetizarse mediante la reacción de NaBH_4 y sulfato de amonio en tetrahidrofurano (THF) seco a 40°C (**Pista:** la síntesis de BNH_6 debe realizarse en una campana extractora bien ventilada, porque uno de los subproductos generados es un gas inflamable). Mientras que el NaBH_4 es un compuesto iónico, el amoniaco borano es un aducto ácido-base de Lewis.

- 8.1. Escriba una ecuación química ajustada para la síntesis de NaBH_4 a partir de bórax anhidro.
- 8.2. Escriba una ecuación química ajustada para la síntesis de amoniaco borano a partir de NaBH_4 .
- 8.3. Dibuje la geometría molecular del ion BH_4^- y de la molécula de BNH_6 .
- 8.4. Calcule el contenido de hidrógeno del NaBH_4 y del BNH_6 como porcentaje en masa (% en masa).

El hidrógeno almacenado en ambos compuestos puede liberarse mediante reacciones de hidrólisis en presencia de un catalizador adecuado a temperatura ambiente. En estas reacciones, la hidrólisis de 1 mol de NaBH_4 y de BNH_6 libera 4 y 3 moles de H_2 gaseoso, respectivamente, y forma además el anión metaborato, que contiene enlaces B-O.

- 8.5. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de la hidrólisis del NaBH_4 y del BNH_6 .

Uno de los boratos estables más sencillos es el trióxido de diboro (B_2O_3). Pueden formarse boratos superiores, como el $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, con estructuras cíclicas que contienen enlaces B-O. Como el B_2O_3 es un compuesto ácido, reacciona fácilmente con agua para producir ácido bórico (H_3BO_3). Por otra parte, la reacción del B_2O_3 con amoniaco a alta temperatura y alta presión produce nitruro de boro bidimensional, que consiste en láminas planas semejantes a las del grafito, con átomos alternos de B y N.

- 8.6. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas para la síntesis de ácido bórico y nitruro de boro.
- 8.7. Dibuje las estructuras moleculares del ion $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, del ácido bórico y de una sola lámina bidimensional de nitruro de boro. **Pista:** muestre al menos 10 átomos de B en la estructura del nitruro de boro.

Además, los compuestos B-H, denominados boranos, constituyen una clase importante de compuestos de boro. El borano estable más sencillo es el diborano (B_2H_6), y muchos de los boranos superiores pueden prepararse mediante la pirólisis del diborano. El diborano puede sintetizarse por metátesis entre un haluro de boro y una fuente de hidruro.

8.8. Escriba una ecuación química ajustada para la síntesis de diborano mediante la reacción de BF_3 y LiBH_4 .

Pista: ambos productos son compuestos de boro.

8.9. Dibuje la geometría molecular de la molécula de diborano. **Pista:** no hay ningún enlace B-B en la estructura.

El BH_3 (borano) es una molécula inestable y muy reactiva. Por ello, no es posible aislarlo como BH_3 en condiciones ordinarias. Sin embargo, puede estabilizarse mediante su reacción con monóxido de carbono para dar el compuesto borano carbonilo (BH_3CO), que es un aducto del borano. La preparación de BH_3CO desempeña un papel importante en el estudio de la química de los boranos, ya que indica la probable existencia de la molécula de borano.

8.10. Esboce la estructura de Lewis de puntos de la molécula de $\text{BH}_3\text{—CO}$, indicando las cargas formales.

8.11. ¿Cuál de las afirmaciones de su hoja de respuestas describe lo que se observa en el enlace C—O de una molécula de CO al formarse el enlace entre BH_3 y CO? Marque la casilla correcta.

- ☐ Se alarga porque habrá retrodonación π del BH_3 al CO.
- ☐ Se alarga porque el CO dona electrones enlazantes π al BH_3 .
- ☐ No cambia o cambia ligeramente porque el CO dona sus electrones de carácter principalmente no enlazante al BH_3 .
- ☐ Se acorta porque el CO dona electrones antienlazantes π^* al BH_3 .

La borazina está formada por unidades B—N dispuestas en un ciclo con enlaces simples y dobles, y por átomos de hidrógeno unidos a estos átomos; su fórmula molecular es $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ y es isoestructural con el benceno. La borazina puede sintetizarse mediante un procedimiento de dos etapas que comprende la síntesis de derivados de la borazina trisustituídos simétricamente con cloro ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) mediante la reacción de cloruro de amonio y tricloruro de boro, seguida de la reducción de $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ con LiBH_4 en THF.

8.12. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas para la síntesis de borazina en dos etapas a partir de cloruro de amonio en THF (tetrahidrofurano). **Pista:** el THF estabiliza uno de los productos formando un aducto ácido-base de Lewis.

8.13. Dibuje las estructuras moleculares de la borazina y de su derivado trisustituído simétricamente con cloro.

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de las reacciones al permitir que transcurran por una vía de menor energía. La actividad catalítica de los catalizadores se determina generalmente mediante la frecuencia de recambio (TOF), que se calcula dividiendo la cantidad molar del producto entre los moles de catalizador activo y el tiempo (TOF = moles de producto/(moles de catalizador x tiempo)). Se realizó una hidrólisis típica de BNH_6 en 10.0 mL de agua, utilizando BNH_6 100.0 mM y 5.0 mg de catalizador CuPt/C (nanopartículas de aleación de CuPt soportadas sobre negro de carbono, con un contenido de átomos de Pt del 8.2% en masa). Se generaron 67.25 mL de hidrógeno gaseoso en 5 minutos.

8.14. Suponiendo que la reacción catalítica se realiza en condiciones estándar (1 atm y 273.15 K), calcule la TOF (min^{-1}) del catalizador CuPt/C en la hidrólisis de BNH_6 , considerando únicamente los átomos de Pt y el volumen de hidrógeno gaseoso generado.

Como resultado de un análisis cristalográfico detallado de unas nanopartículas sintetizadas de aleación de Cu_xPt_y (los subíndices indican los porcentajes molares de los átomos en la estructura de la aleación), se determinó que la celda unidad cúbica centrada en las caras (fcc) estaba formada por átomos de Pt, y se supone que los átomos de Pt de las caras de la celda unidad fcc se sustituyen por átomos de Cu para formar nanopartículas de aleación de sustitución de Cu_xPt_y . A partir de esta información, responda a las siguientes preguntas.

8.15. Determine la composición de las nanopartículas de aleación hallando x e y en Cu_xPt_y .

8.16. Esboce la forma de la celda unidad cristalina descrita de las nanopartículas de aleación de Cu_xPt_y , mostrando la posición de todos los átomos en la celda unidad.

8.17. Otra aleación tiene una composición Cu_2Pt_1 . Suponga que esta aleación también tiene una celda unidad fcc con una longitud de arista de 380 pm, pero que los átomos de Cu y Pt están distribuidos aleatoriamente en las posiciones atómicas. Calcule la densidad de esta aleación en g/cm^3 .

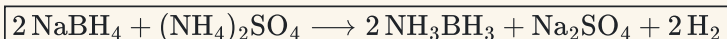
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1.



- 8.2.

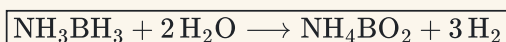


- 8.3. Ion borohidruro, $[\text{BH}_4^-]$: **tetraédrico**. Amoníaco borano, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$: **coordinación aproximadamente tetraédrica tanto alrededor de B como de N**, con tres átomos de H en cada centro y un enlace simple B–N.

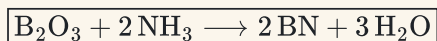
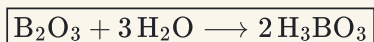
- 8.4.

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

- 8.5.

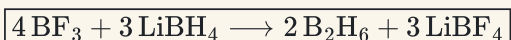


- 8.6.

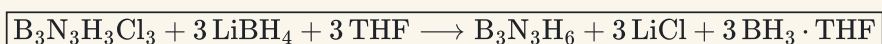
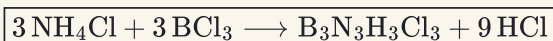


- 8.7. Ion trimetaborato cíclico, $[\text{O}^-]\text{B}_1\text{OB}([\text{O}^-])\text{OB}([\text{O}^-])\text{O}1$: un anillo de seis miembros con átomos alternos B–O, con un O^- terminal en cada B. Ácido bórico, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$: $\text{B}(\text{OH})_3$ trigonal plano. Nitruro de boro hexagonal: una lámina plana en forma de panal con vértices alternos de B y N; un fragmento de siete hexágonos fusionados contiene **12 átomos de B y 12 de N**. La lámina extendida no tiene un SMILES molecular finito.

- 8.8.



- 8.9. El diborano tiene **cuatro átomos de H terminales y dos átomos de H puente**, con dos enlaces B–H–B de tres centros y dos electrones, y sin enlace directo B–B. Su cadena esquemática de conectividad es $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$; la limitación de esta notación para los enlaces multicéntricos se explica más adelante.
- 8.10. Borano carbonilo, $[\text{BH}_3^-]\text{C}\equiv[\text{O}^+]$: tres enlaces simples B–H, un enlace simple B–C y un enlace triple $\text{C}\equiv\text{O}$. El O tiene un par de electrones no compartido. Cargas formales: **B = –1, C = 0, O = +1; todos los H = 0**.
- 8.11. **Tercera afirmación:** «No cambia o cambia ligeramente porque el CO dona sus electrones de carácter principalmente no enlazante al BH_3 ».
- 8.12.



- **8.13.** Borazina: un anillo plano de seis miembros con átomos alternos de B/N y un H en cada átomo. Una forma contribuyente de Kekulé tiene el SMILES $[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]$ 1. Su **derivado B,B',B''-triclora** tiene Cl en los tres átomos de B y H en los tres átomos de N: $[B-]1(Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+][B-](Cl)=[NH+]1$.

- **8.14.**

$$TOF = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

- **8.15.**

$$x = 75, \quad y = 25$$

Por tanto, la composición atómica es $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$, con una proporción atómica mínima Cu_3Pt .

- **8.16.** Dibuje un cubo con **Pt en los ocho vértices** y **Cu en los centros de las seis caras**.

- **8.17.**

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

Solución

El problema no incluye una tabla de masas atómicas ni de constantes. En los cálculos numéricos se utilizan los siguientes valores estándar:

Elemento	H	B	N	Na	Cu	Pt
Masa atómica molar / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Las moléculas pequeñas que aparecen a continuación son dihidrógeno $[H][H]$, agua O, amoníaco N, cloruro de hidrógeno Cl y tetrahidrofurano (THF) $C1CCOC1$. En los SMILES de las sales, un punto separa los componentes iónicos. Los sólidos de red extendida no tienen un SMILES molecular finito único; sus fórmulas y estructuras se especifican directamente.

8.1. Síntesis de borohidruro de sodio

El subproducto que contiene oxígeno es el metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 . Los cuatro átomos de B de una unidad fórmula de bórax anhidro pasan a formar borohidruro de sodio, $[Na+].[BH4-]$.

Sea s el coeficiente de la sílice y, por tanto, del metasilicato de sodio. El balance de oxígeno da

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

Cuatro unidades fórmula de NaBH_4 requieren 16 átomos de H, aportados por ocho moléculas de hidrógeno. El balance de sodio exige entonces

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

Por tanto, a 700 °C bajo hidrógeno a alta presión,

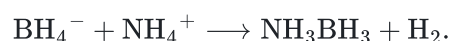


El tetraborato de sodio anhidro, la sílice y el metasilicato de sodio son sólidos reticulares; un SMILES molecular finito no describiría sus estructuras sólidas.

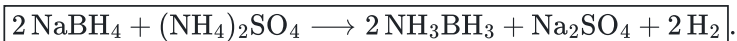
8.2. Síntesis de amoníaco borano

Un hidrógeno unido a B y un hidrógeno de un ion amonio se combinan para formar hidrógeno gaseoso. Las unidades restantes de amoníaco y borano forman el aducto ácido-base de Lewis amoníaco borano, $[NH3+].[BH3-]$.

La ecuación iónica neta es



El ion amonio es $[NH4+]$. Como el sulfato de amonio contiene dos iones amonio,



La reacción se realiza en THF seco a 40 °C. El subproducto gaseoso inflamable es el dihidrógeno.

Las sales son sulfato de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, y sulfato de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$.

8.3. Geometrías del borohidruro y del amoniaco borano

En el **ion borohidruro**, $[\text{BH}_4^-]$, el B tiene cuatro pares de electrones enlazantes y ningún par no compartido. Por tanto, la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) predice una disposición tetraédrica:

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

Para dibujarla, coloque el B en el centro, con dos enlaces B—H en el plano de la página, una cuña sólida dirigida hacia el observador y una cuña discontinua dirigida hacia atrás. Encierre la estructura entre corchetes con una carga negativa global.

En el **amoniaco borano**, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$, el nitrógeno dona su par de electrones no compartido al boro deficiente en electrones. Cada centro tiene entonces cuatro enlaces: tres con H y uno con el otro átomo central. Ambos centros tienen una coordinación aproximadamente tetraédrica.

Dibuje un enlace simple B—N con tres átomos de H dispuestos tetraédricamente alrededor de cada extremo. Una conformación alternada alrededor de este enlace es una representación adecuada. El SMILES especifica la conectividad y las cargas formales, pero no fija esa conformación.

8.4. Porcentajes en masa de hidrógeno

El porcentaje en masa de hidrógeno es

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{masa de H en un mol de compuesto}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\%.$$

Para el borohidruro de sodio,

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

por lo que

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

Para el amoniaco borano,

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

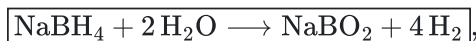
y

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

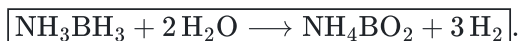
Estos son los contenidos de hidrógeno de los propios compuestos.

8.5. Reacciones de hidrólisis

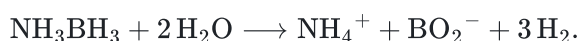
Utilizando los productos de metaborato especificados en el problema,



y



La segunda ecuación puede escribirse de forma equivalente como



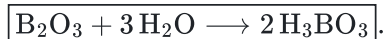
Los productos son metaborato de sodio y metaborato de amonio. Una representación formal monomérica de Lewis del **ion metaborato** es $[\text{B}^-](=\text{O})=\text{O}$; los SMILES correspondientes a las unidades fórmula son $[\text{Na}^+] \cdot [\text{B}^-](=\text{O})=\text{O}$ y $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{B}^-](=\text{O})=\text{O}$. Estas representaciones de unidades fórmula no describen la hidratación ni las estructuras de

boratos condensados.

Ambas ecuaciones conservan todos los elementos y dan los cuatro y tres equivalentes de hidrógeno indicados. El agua aporta parte del hidrógeno liberado como gas, por lo que la cantidad de gas obtenida no corresponde simplemente al contenido original de hidrógeno en masa calculado en 8.4.

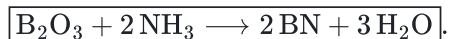
8.6. Formación de ácido bórico y nitruro de boro

La hidratación del óxido ácido da **ácido bórico**, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$:



Su fórmula estructural es $\text{B}(\text{OH})_3$.

A alta temperatura y presión, la reacción con amoníaco da nitruro de boro y agua:



Ambos átomos de B pasan a formar parte del nitruro, mientras que los tres átomos de O salen en tres moléculas de agua.

8.7. Estructuras del ion borato, del ácido bórico y del nitruro de boro

Para el **ion trimetaborato cíclico**, $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, con SMILES $[\text{O-}]\text{B1OB}([\text{O-}])\text{OB}([\text{O-}])\text{O1}$:

- Dibuje un anillo de seis miembros con la secuencia $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$.
- Una un átomo de O terminal adicional a cada B.
- Asigne a cada O terminal una carga formal de -1 ; los tres átomos de O puente son neutros.
- Cada B está enlazado a tres átomos de O y tiene una coordinación aproximadamente trigonal plana.

Esto da tres átomos de B, seis átomos de O y una carga total de -3 .

Para el **ácido bórico**, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$, dibuje un B central enlazado a tres grupos hidroxilo:



El átomo de B y los tres átomos de O directamente unidos a él se encuentran en un mismo plano, con ángulos $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ de aproximadamente 120° . Cada O lleva un H.

Para una **lámina de nitruro de boro hexagonal**, dibuje un panel plano de hexágonos fusionados. Etiquete los vértices sucesivos alternadamente como B y N, de modo que cada enlace una átomos distintos. Cada B tiene tres vecinos N y cada N tiene tres vecinos B.

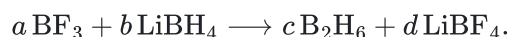
Un fragmento preciso que cumple el tamaño solicitado se obtiene dibujando un hexágono central y fusionando un hexágono con cada uno de sus seis lados. El fragmento resultante de siete hexágonos tiene **24 vértices: 12 átomos de B y 12 de N**. Indique la continuación de la red en su perímetro. Una lámina infinita no puede codificarse mediante un SMILES molecular finito.

8.8. Síntesis de diborano

Los reactivos son **trifluoruro de boro**, BF_3 , y **borohidruro de litio**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$.

La pista identifica el producto que contiene litio como **tetrafluoroborato de litio**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{B}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, en lugar de un producto sin boro.

Escribimos

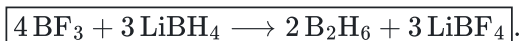


Los balances de litio, flúor e hidrógeno dan

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

Los coeficientes enteros mínimos son $a = 4$, $b = d = 3$, $c = 2$. El balance de boro también se satisface: $4 + 3 = 2(2) + 3$.

Por tanto,



8.9. Geometría y enlaces del diborano

El **diborano**, B_2H_6 , contiene cuatro átomos de H terminales y dos átomos de H puente.

Para dibujarlo con precisión:

1. Coloque los dos átomos de B separados horizontalmente.
2. Una dos átomos de H terminales a cada B. Ambos átomos de B y los cuatro átomos de H terminales se encuentran en un mismo plano.
3. Coloque un H puente por encima de este plano y el otro por debajo, simétricamente entre los átomos de B.
4. Conecte cada H puente con ambos átomos de B para indicar un puente de tres centros. No dibuje un enlace directo B–B.

El plano que contiene ambos átomos de B y ambos átomos de H puente es perpendicular al plano que contiene los cuatro átomos de H terminales. La molécula idealizada tiene simetría D_{2h} .

Sus 12 electrones de valencia se distribuyen de la siguiente manera:

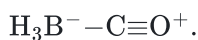
$$4 \text{ enlaces terminales de dos centros} \times 2e^- + 2 \text{ puentes de tres centros} \times 2e^- = 12e^-.$$

Una cadena esquemática de conectividad es $[BH_2]1[H][BH_2][H]1$. **Esta no es una representación SMILES ordinaria y fiel de los enlaces que respete las valencias:** el SMILES estándar no puede expresar directamente un enlace de tres centros y dos electrones. En particular, no debe interpretarse que cada H puente forma dos enlaces covalentes ordinarios independientes.

8.10. Estructura de Lewis del borano carbonilo

Los reactivos son **borano**, $[BH_3]$, y **monóxido de carbono**, $[C-]\#[O+]$. El par de electrones no compartido centrado en el carbono del monóxido de carbono forma el enlace con B.

El producto es **borano carbonilo**, $[BH_3-]C\#[O+]$, con conectividad



Dibuje tres enlaces simples B–H, un enlace simple B–C, un enlace triple $C \equiv O$ y **un par de electrones no compartido en O**. No hay pares de electrones no compartidos en B ni en C en esta estructura de Lewis.

Utilizando

$$FC = (\text{electrones de valencia}) - (\text{electrones no enlazantes}) - \frac{1}{2}(\text{electrones enlazantes}),$$

las cargas formales son

$$\begin{aligned} FC(B) &= 3 - 0 - 4 = -1, \\ FC(C) &= 4 - 0 - 4 = 0, \\ FC(O) &= 6 - 2 - 3 = +1, \\ FC(H) &= 1 - 0 - 1 = 0. \end{aligned}$$

La carga total es cero. El B tiene una geometría aproximadamente tetraédrica y la disposición B–C–O es aproximadamente lineal.

8.11. Efecto sobre el enlace carbono–oxígeno

La opción correcta es:

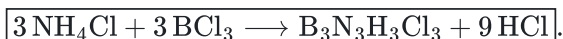
No cambia o cambia ligeramente porque el CO dona sus electrones de carácter principalmente no enlazante al BH_3 .

La donación procede del orbital σ del monóxido de carbono, centrado principalmente en el carbono y de carácter aproximadamente no enlazante. Por tanto, solo produce un pequeño cambio en el enlace C–O. El borano, deficiente en electrones, no proporciona la retrodonación π considerable que propone la primera opción.

8.12. Síntesis de borazina en dos etapas

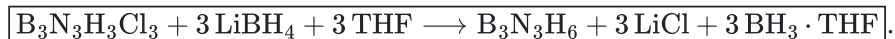
Los materiales de partida son **cloruro de amonio**, $[NH_4^+].[Cl^-]$, y **tricloruro de boro**, $Cl_3B(Cl)(Cl)$.

En la primera etapa, tres átomos de B y tres átomos de N forman el anillo de seis miembros. Cada B conserva un Cl y cada N conserva un H. Los átomos restantes de H y Cl forman cloruro de hidrógeno:



Hay 12 átomos de H y 12 átomos de Cl a cada lado.

En la segunda etapa, los tres átomos de Cl unidos a B se sustituyen por H. Cada borohidruro aporta un hidruro para esta sustitución y deja una unidad de borano, que es atrapada por el THF:



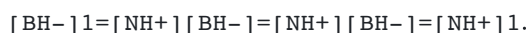
Los subproductos son **cloruro de litio**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, y el **aducto borano-tetrahidrofurano**, $[\text{BH}_3^-] [\text{O}^+] 1\text{CCCC1}$.

En este último, un par de electrones no compartido del oxígeno del THF forma el enlace con B. Esta es la estabilización ácido-base de Lewis señalada en la pista.

8.13. Estructuras de la borazina y de su derivado clorado

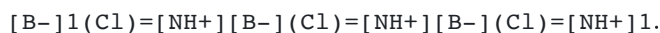
La **borazina**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, tiene un anillo plano de seis miembros con átomos alternos de B y N. Dibuje enlaces simples y dobles alternados alrededor del anillo y una un H a cada átomo del anillo.

Una forma contribuyente de Lewis de Kekulé se codifica mediante



Cada B y N tiene una geometría aproximadamente trigonal plana. Los enlaces reales del anillo están deslocalizados; el SMILES selecciona una forma contribuyente de Lewis localizada.

Para la **B,B',B''-tricloroborazina**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, conserve el mismo anillo y sustituya el H unido a cada B por Cl. Los tres átomos de N conservan sus átomos de H:



Las cargas negativas de B y positivas de N en estas cadenas son las cargas formales de las formas contribuyentes elegidas con dobles enlaces alternados. Se obtienen porque cada uno de estos átomos de B y N tiene un orden de enlace total de cuatro.

Los sustituyentes cloro ocupan las posiciones de B porque la primera etapa de síntesis conserva los enlaces B-Cl y la segunda etapa reduce esos enlaces a B-H.

8.14. Frecuencia de recambio

La cantidad de hidrógeno se obtiene de la ecuación de los gases ideales:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La masa de Pt en el catalizador es

$$m_{\text{Pt}} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Por tanto,

$$n_{\text{Pt}} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

La definición indicada utiliza los moles del hidrógeno producido y los moles de átomos de Pt:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Pt}} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

Por tanto, con la precisión de la masa de catalizador y del porcentaje de Pt,

$$\boxed{\text{TOF} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}}.$$

Como comprobación de coherencia, la cantidad inicial de amoníaco borano es

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La hidrólisis completa da aproximadamente 3.00×10^{-3} mol de hidrógeno, en concordancia con el volumen medido.

8.15. Composición de la aleación

Un átomo situado en un vértice del cubo contribuye con $1/8$ a la celda unidad; un átomo situado en el centro de una cara contribuye con $1/2$.

Con Pt en los vértices,

$$N_{\text{Pt}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

Con Cu en los centros de las caras,

$$N_{\text{Cu}} = 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 3.$$

El total es de cuatro átomos por celda, por lo que los porcentajes atómicos son

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25}.$$

Su proporción atómica mínima es Cu_3Pt .

8.16. Dibujo de la celda unidad

Dibuje un cubo con:

- **Ocho átomos de Pt:** uno en cada vértice.
- **Seis átomos de Cu:** uno en el centro de cada cara.

En coordenadas fraccionarias, los átomos de Pt ocupan todos los vértices (i, j, k) , donde $i, j, k \in \{0, 1\}$. Los átomos de Cu ocupan

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

El cubo no tiene ningún átomo en su centro. El dibujo muestra 14 posiciones atómicas en la superficie, que, al estar compartidas, dan un contenido efectivo de tres Cu y un Pt por celda.

8.17. Densidad de la aleación con ocupación aleatoria

Una celda unidad convencional fcc contiene cuatro sitios atómicos. Para la composición Cu_2Pt_1 , las ocupaciones medias de los sitios son $2/3$ de Cu y $1/3$ de Pt. Por tanto, los números medios por celda son

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

Estos valores fraccionarios son promedios sobre muchas celdas con ocupación aleatoria.

La masa molar media por mol de sitios atómicos es

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, la masa de la celda unidad es

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Convertimos la longitud de la arista a centímetros:

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Entonces,

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Finalmente,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

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

Problema 9: Cuantificación de iones de metales pesados

| 12% del total | Puntos | 5 | 5 | 8 | 16 | 5 | 6 | 25 | 30 | 100 |

Problema 9. Cuantificación de iones de metales pesados

Para el análisis cuantitativo de iones de metales pesados en una balsa de aguas residuales de una fábrica, un analista llevó a cabo los siguientes pasos a 298 K:

Paso 1) Se tomaron muestras de 10 mL de cada una de cinco zonas diferentes de una balsa de aguas residuales, se mezclaron en un vaso de precipitados de 100 mL y, a continuación, se agitaron durante 5 minutos con un agitador magnético.

Paso 2) Se tomaron 10 mL de la disolución de muestra del vaso de precipitados de 100 mL y se añadieron 142 mg de Na_2SO_4 mientras se agitaba; a continuación, se transfirió la disolución a una celda de tres electrodos, como se muestra en la Figura 1a. En esta celda electroquímica, un hilo de Pt, un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M) y una lámina de Pt actuaron como electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente.

Paso 3) Estos electrodos se conectaron a un potenciostato y se aplicó un potencial constante de -0.50 V respecto a Ag/AgCl durante 14 minutos, como se muestra en la Figura 1b (línea horizontal). Se supone que 14 min son suficientes para completar las reacciones electroquímicas previstas.

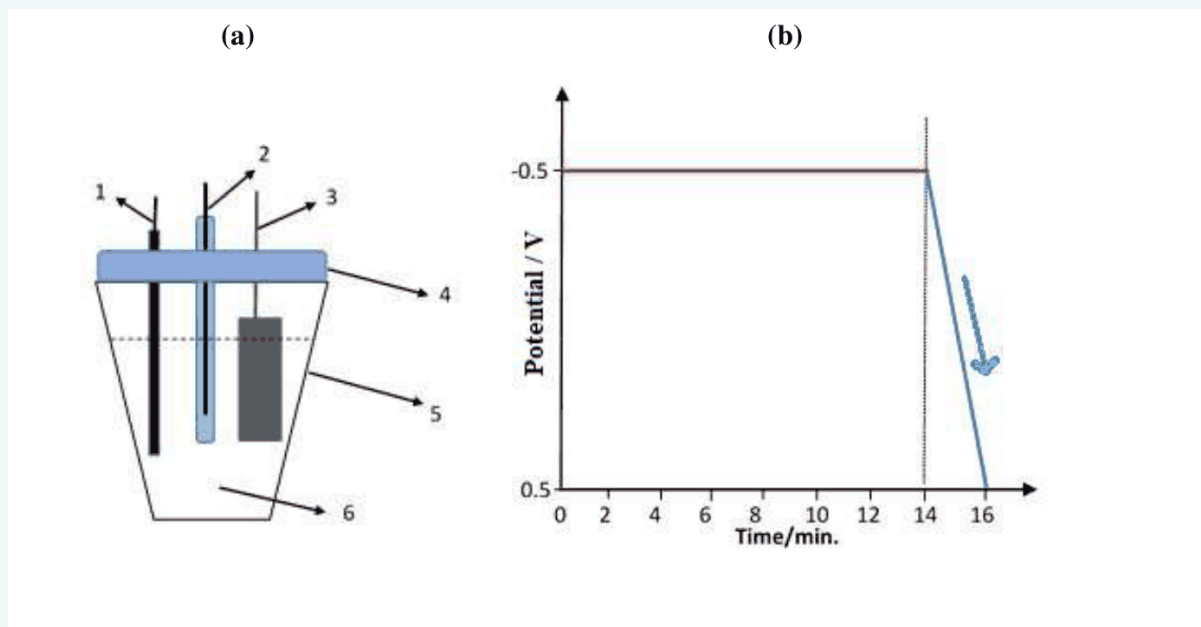


Figura 1. a) Diseño de la celda electroquímica; 1) electrodo de trabajo (hilo de Pt), 2) electrodo de referencia (Ag/AgCl , KCl 3M), 3) contraelectrodo (lámina de Pt), 4) llave de la celda, 5) celda electroquímica, 6) 10 mL de la disolución de muestra. **b)** Variación del potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. Eje y: potencial/V respecto a Ag/AgCl , eje x: tiempo/min.

Paso 4) Los electrodos se enjuagaron con agua destilada, se colocaron en otra celda electroquímica que contenía 10 mL de una disolución de H_2SO_4 0.1 M y se realizó un barrido de potencial entre -0.50 y $+0.50$ V, como se muestra en la Figura 1b (línea de pendiente descendente en 2 min). Los datos de corriente frente al potencial de este paso se presentan en la Figura 2a, que se asemeja a una magnífica vista del *monte Ararat (Ağrı Dağı)*, la montaña más alta de Turquía (Figura 2b).

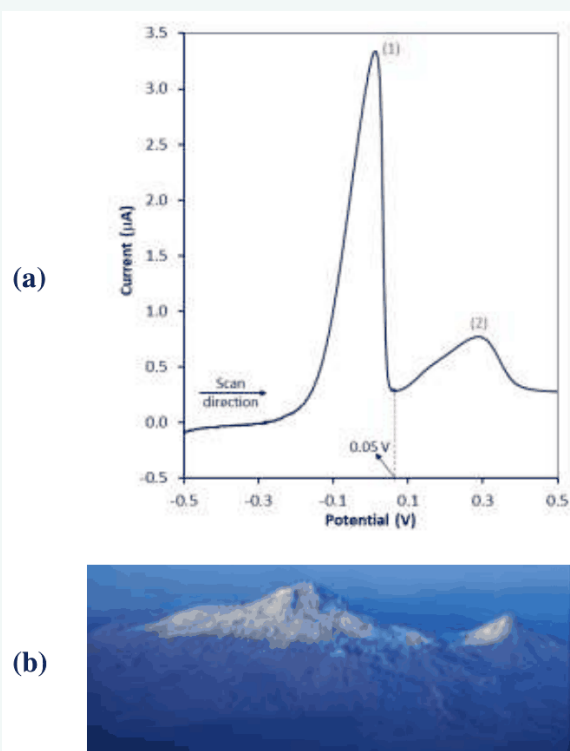


Figura 2. a) Barrido del potencial del electrodo de trabajo en función de la corriente en una disolución de H_2SO_4 0.1 M, después de mantenerlo constante a un potencial de -0.50 V en 10 mL de muestra de aguas residuales, como se muestra en la Figura 1b (línea horizontal). Eje y: corriente/ μA , eje x: potencial/V respecto a Ag/AgCl , **b)** Vista de las cumbres del Gran Ararat y el Pequeño Ararat.

Paso 5) Se tomaron otros 10 mL de la disolución de muestra preparada en el *paso 1* y se aplicaron los procedimientos descritos en los *pasos 2 y 3*, en ese orden. Los electrodos se enjuagaron con agua destilada y se colocaron en 10 mL de una disolución de H_2SO_4 0.1 M. A continuación, el potencial del electrodo de trabajo se mantuvo constante a $+0.05$ V durante 14 minutos. Se supone que 14 min son suficientes para completar las reacciones electroquímicas previstas.

Paso 6) Una vez realizado el *paso 5*, la disolución de la celda electroquímica se introdujo en una estufa adecuada para evaporarla a 150 °C hasta obtener un sólido seco.

Paso 7) Se añadieron 5 mL de una disolución de ácido etilendiaminetetraacético (EDTA, H_4Y) (Figura 3) al sólido obtenido en el *paso 6* y se agitó para disolverlo. Se sabe que 1 mL de la disolución de EDTA equivale a 3.85 mg/mL de BaCO_3 . A continuación, se ajustó el pH de la disolución a 10.0. El exceso de EDTA se valoró con una disolución patrón de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0010 M y se observó que se consumieron 95.60 mL de la disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hasta el punto final.

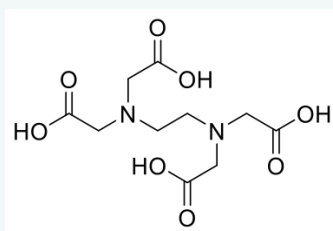


Figura 3. Estructura química del EDTA (H_4Y).

- En agua saturada con H_2S , la concentración de equilibrio de $[\text{H}_2\text{S}]$ es 0.1 M.
- $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reacción	E° / V (a 298 K)
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1. ¿Cuál de las siguientes opciones corresponde a los picos 1 y 2 de la Figura 2a, respectivamente? **Marque** la casilla correcta en la hoja de respuestas.

- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: reducción electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Cu / Pico 2: reducción electroquímica de Ni
- ☐ Pico 1: reducción electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidación electroquímica de Ni / Pico 2: oxidación electroquímica de Cu
- ☐ Pico 1: oxidación electroquímica de Cu / Pico 2: oxidación electroquímica de Ni

9.2. ¿Cuál de los siguientes fenómenos se espera si se aplica un potencial de -1.2 V en lugar de -0.5 V en la primera etapa (línea horizontal) de la Figura 1b? **Marque** la casilla correcta en la hoja de respuestas.

- ☐ Desprendimiento de NO
- ☐ Desprendimiento de NO_2
- ☐ Desprendimiento de nitrógeno
- ☐ Desprendimiento de oxígeno
- ☐ Desprendimiento de hidrógeno

9.3. Calcule la velocidad de barrido de los datos presentados en la Figura 2a, en mV/s, a 298 K.

El potencial medido de la siguiente celda es 0.437 V.



9.4. Calcule el valor del potencial estándar de electrodo (V) de la semicelda

$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ a 298 K. *Nota:* Debe mostrar todos los cálculos.

9.5. ¿Cuál de las siguientes opciones describe el objetivo principal del paso 5 en este análisis? **Marque** la casilla correcta en la hoja de respuestas.

- ☐ Modificación del hilo de Pt con una película de aleación de Ni-Cu
- ☐ Modificación del hilo de Pt con una película de Ni
- ☐ Redisolución electroquímica tanto del Cu como del Ni desde el hilo de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución
- ☐ Redisolución electroquímica del Cu desde el hilo de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución
- ☐ Redisolución electroquímica del Ni desde el hilo de Pt modificado con Cu-Ni hacia la disolución

9.6. Escriba en la hoja de respuestas las ecuaciones iónicas netas de la complejación y de la reacción de valoración por retroceso del paso 7

9.7. Calcule la concentración de Ni^{2+} en mg/L en las aguas residuales de la fábrica. *Nota:* Debe mostrar todos los cálculos.

9.8. Calcule el valor mínimo del pH para que comience la precipitación de los iones Ni^{2+} en la disolución obtenida en el *paso 5*, haciendo pasar H_2S gaseoso por la disolución hasta saturarla. Si no puede resolver la pregunta **9.7**, utilice para esta pregunta una muestra de Ni^{2+} de 20 mg/L . *Nota:* Debe mostrar todos los cálculos.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

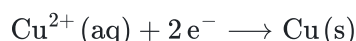
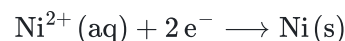
Respuestas

- **9.1. Cuarta casilla:** el pico 1 corresponde a la oxidación del níquel; el pico 2, a la oxidación del cobre.
- **9.2. Quinta casilla:** desprendimiento de hidrógeno, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.
- **9.3.** $v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}$.
- **9.4.** $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V}$, respecto al electrodo estándar de hidrógeno.
- **9.5. Quinta casilla:** redisolución electroquímica selectiva del níquel del depósito de cobre-níquel hacia la disolución.
- **9.6.** Complejación: $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{Y} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-} + 4\text{H}^+$. Valoración por retroceso, utilizando la notación del EDTA completamente desprotonado: $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-}$. Los nombres de las especies y sus SMILES se indican más adelante.
- **9.7.** $c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}$, o aproximadamente 11 mg L^{-1} con dos cifras significativas.
- **9.8.** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 3.11$.

Solución

9.1. Identificación de los picos de redisolución

Durante la etapa de deposición, los iones níquel(II), Ni^{2+} , SMILES $[\text{Ni}+2]$, y los iones cobre(II), Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, se reducen sobre el electrodo de trabajo:

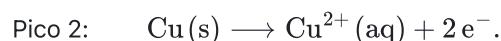
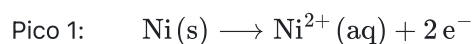


El barrido posterior va de -0.50 a $+0.50 \text{ V}$: avanza hacia un **potencial más positivo**, pese al aspecto descendente de la línea en la Figura 1b. Por tanto, los metales depositados se oxidan y se redisuelven en la disolución.

El níquel tiene el menor potencial estándar de reducción:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0.24 \text{ V} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0.34 \text{ V}.$$

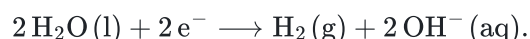
En consecuencia, el níquel se oxida en el primer pico de redisolución, menos positivo, seguido del cobre:



Por tanto, **marque la cuarta casilla**.

9.2. Efecto de aplicar -1.2 V

El potencial mucho más negativo del electrodo de trabajo favorece la reducción del agua y el desprendimiento de hidrógeno:



Las especies son agua, SMILES O ; hidrógeno, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$; e ion hidróxido, SMILES $[\text{OH}-]$.

Por tanto, **marque la quinta casilla: desprendimiento de hidrógeno**.

9.3. Velocidad de barrido

El potencial varía 1.00 V en $2 \text{ min} = 120 \text{ s}$:

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}.$$

Por tanto,

$$v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}.$$

El signo positivo indica que el potencial aumenta.

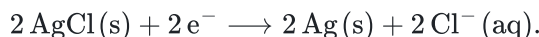
9.4. Potencial estándar del electrodo de plata/cloruro de plata

El ácido clorhídrico aporta iones hidrógeno, H^+ , SMILES [H+], e iones cloruro, Cl^- , SMILES [Cl-]. El cloruro de plata(I) tiene el SMILES de componentes iónicos [Ag+] . [Cl-]; este especifica sus constituyentes, no su red cristalina.

En el electrodo de la izquierda tiene lugar la oxidación:



En el electrodo de la derecha tiene lugar la reducción:



Por tanto, la reacción global de la celda es



Se transfieren dos electrones, y el cociente de reacción es

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

Tomando las actividades en disolución como las concentraciones divididas por la concentración estándar, y despreciando la pequeña contribución de cloruro procedente del cloruro de plata disuelto,

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

Así,

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

Como el electrodo estándar de hidrógeno tiene $E^\circ = 0$,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

La ecuación de Nernst da

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

por lo que, utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$,

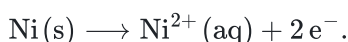
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V respecto a SHE}.$$

9.5. Objetivo del paso 5

En la Figura 2a, +0.05 V se sitúa después del pico de redisolución del níquel y antes del pico de redisolución del cobre. Mantener el electrodo a este potencial oxida selectivamente el níquel depositado:



Bajo el supuesto de reacción completa indicado en el problema, el níquel pasa a la nueva disolución ácida mientras que el cobre permanece en el electrodo. Esto separa el níquel para su posterior determinación.

Por tanto, **marque la quinta casilla**.

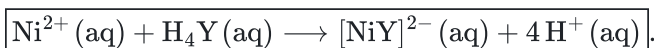
9.6. Ecuaciones de complejación y valoración por retroceso

El ligando y el complejo son:

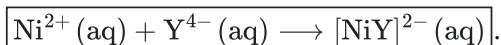
- **Ácido etilendiaminetetraacético**, H_4Y : O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O
- **Ion etilendiaminetetraacetato**, Y^{4-} : O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]
- **Complejo de níquel(II)-EDTA**, $[NiY]^{2-}$, utilizando SMILES con enlaces dativos: [Ni+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->1)(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5

El EDTA se coordina a través de sus dos átomos de nitrógeno amínicos y de un átomo de oxígeno de cada uno de sus cuatro grupos carboxilato. Esto da lugar a un entorno de coordinación del níquel aproximadamente octaédrico. El SMILES especifica la conectividad de los átomos donadores; no se selecciona ningún estereoisómero de coordinación ni ninguna conformación en particular.

Para la complejación del níquel de la muestra, escrita con el ácido especificado en el problema,



Para la valoración por retroceso del exceso de EDTA, escrita utilizando el ligando completamente desprotonado,



Estas son convenciones alternativas de protonación para la misma formación de complejo subyacente. La segunda ecuación no exige que todo el EDTA no complejoado exista como Y^{4-} a pH 10; los equilibrios de protonación acompañan a la complejación.

Es fundamental que **un mol de níquel(II) consume un mol de EDTA** en ambas etapas.

9.7. Concentración de níquel en las aguas residuales

La estandarización del EDTA se interpreta como 3.85 mg de carbonato de bario equivalente por mililitro de disolución de EDTA.

El carbonato de bario, $BaCO_3$, tiene el SMILES de componentes iónicos [Ba+2].[O-]C(=O)[O-]. Cada mol contiene un mol de ion bario(II), [Ba+2], que corresponde a un mol de EDTA en un complejo metal-EDTA 1:1.

Utilizando

$$M(BaCO_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(Ni) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

la concentración de EDTA es

$$c_{EDTA} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g} / (197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

La cantidad añadida en 5 mL es

$$n_{EDTA,added} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

La valoración por retroceso mide el EDTA no consumido:

$$\begin{aligned} n_{EDTA,excess} &= n_{Ni,titrant} \\ &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Conservando cifras de guarda en la resta, la cantidad de níquel recuperada de la alícuota de aguas residuales es

$$\begin{aligned} n_{Ni,sample} &= n_{EDTA,added} - n_{EDTA,excess} \\ &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\ &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Este níquel procedía de $10 \text{ mL} = 0.010 \text{ L}$ de aguas residuales. Por tanto,

$$\begin{aligned} c_{mass}(Ni^{2+}) &= \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}} \\ &= 11.429 \text{ mg L}^{-1}. \end{aligned}$$

Así, el resultado nominal calculado es

$$c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1},$$

o aproximadamente 11 mg L^{-1} con dos cifras significativas.

El vaso de precipitados de 100 mL **no** introduce un factor de dilución: se mezclaron cinco porciones de 10 mL, sin indicación de diluirlas hasta 100 mL. El resultado representa la muestra combinada de aguas residuales.

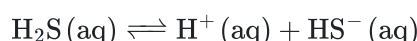
9.8. pH mínimo para la precipitación del sulfuro de níquel

El níquel recuperado en el paso 5 está contenido en 10 mL, por lo que su concentración antes de la precipitación es

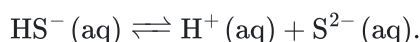
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Las especies de azufre son sulfuro de hidrógeno, H_2S , SMILES s; ion hidrogenosulfuro, HS^- , SMILES [SH-]; e ion sulfuro, S^{2-} , SMILES [S-2].

Sus equilibrios de disociación ácida son



y



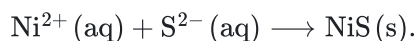
Al multiplicar las dos expresiones de equilibrio se obtiene

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Por tanto,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

El sulfuro de níquel(II), NiS , tiene el SMILES de componentes iónicos [Ni+2] . [S-2]; su reacción de precipitación es



Al inicio de la precipitación,

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

Así, la concentración de sulfuro necesaria es

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

Utilizando la concentración de saturación especificada, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$,

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}}}} \\ &= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}} \\ &= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

En consecuencia,

$$\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11.$$

Al aumentar el pH, aumenta la concentración de sulfuro, por lo que la precipitación se vuelve favorable por encima de este umbral. El producto de solubilidad del sulfuro de cobre es innecesario porque el paso 5 transfiere selectivamente el níquel a la disolución.

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