

IChO 2022

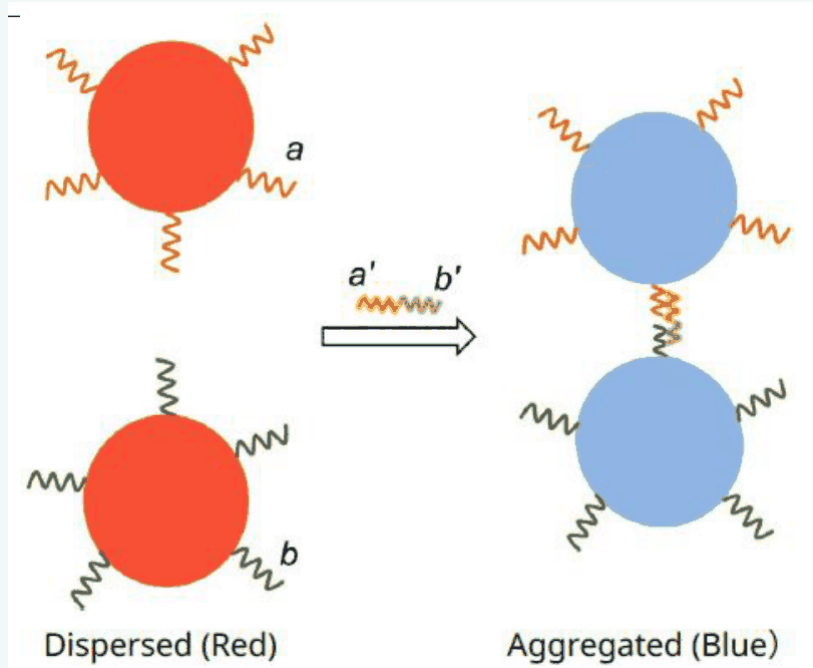
Problemas teóricos y soluciones · Tianjin, China (celebrada a distancia) · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2022/

Problema 1: Detección rápida y visual de ácidos nucleicos para la COVID-19

Se necesitan con urgencia métodos rápidos y sencillos para la detección temprana de la COVID-19. La detección mediante nanopartículas de oro es uno de los métodos prometedores. Las nanopartículas de oro se utilizan ampliamente como indicadores visuales en tiras reactivas debido a sus elevados coeficientes de extinción molar (absortividad molar). El color que presentan las nanopartículas de oro está estrechamente relacionado con su tamaño y su dispersidad. En general, cuanto más grandes son las nanopartículas de oro, más rojizo es su color. Cuando las nanopartículas se agregan, el color cambia de rojo a azul.

Cuando la superficie de las nanopartículas de oro se modifica con dos tipos de fragmentos de ácido nucleico monocatenario a y b , las nanopartículas de oro se agregan en presencia del ácido nucleico diana ($a'b'$), lo que provoca que el color de la disolución cambie de rojo a azul en varios minutos (como se indica a continuación). Basándose en este principio, se pueden detectar los ácidos nucleicos diana procedentes del coronavirus presentes en una muestra.



1.1 Indique la región de la banda de absorción de las nanopartículas de oro dispersas con la letra correspondiente (a-f en el círculo cromático de la **Figura 0.1** de las **Instrucciones generales**).

El círculo cromático

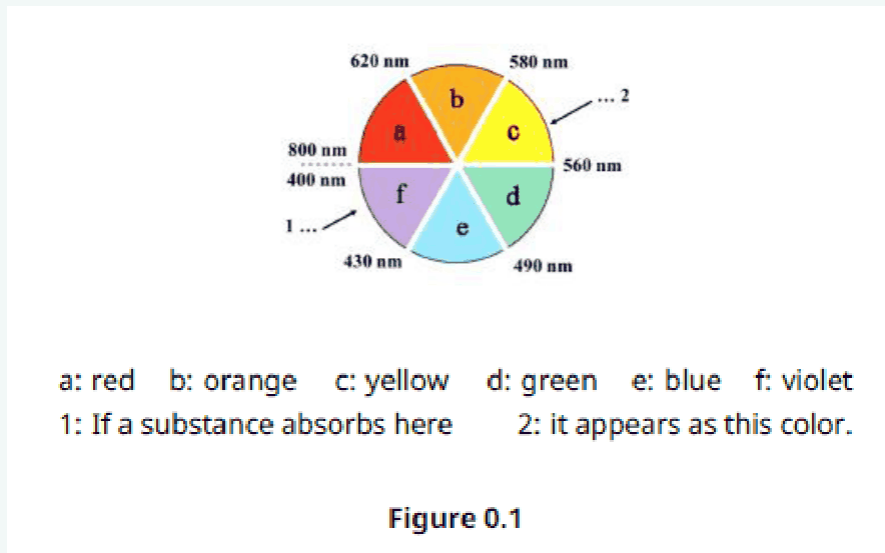


Figura 0.1

1.2 Indique el cambio en el espectro de absorción de las nanopartículas de oro cuando se agregan. En comparación con la longitud de onda de absorción de las nanopartículas de oro dispersas, la longitud de onda de las nanopartículas agregadas

- (a) aumenta
- (b) disminuye
- (c) no cambia

Las nanopartículas de oro están compuestas por átomos de oro que se encuentran densamente empaquetados, como en el oro sólido (densidad $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Calcule cuántos átomos de oro (N) hay en una nanopartícula de oro esférica de 30.0 nm de diámetro.

La síntesis de nanopartículas de oro se basa en la reacción de oxidación-reducción entre el tetracloroaurato(III) de hidrógeno ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $MW = 394$) y sustancias reductoras (como el citrato de sodio). Se convirtieron completamente 5.2 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ en nanopartículas de oro esféricas uniformes de 30.0 nm de diámetro en 100.0 mL de disolución de reacción. La absorbancia de la disolución roja resultante, medida a 530 nm con un espectrómetro UV-Vis, fue de 0.800.

1.4 Calcule el coeficiente de extinción molar (absortividad molar) de la disolución de nanopartículas de oro resultante a 530 nm, por mol de nanopartículas de oro. El camino óptico de la cubeta utilizada es de 1 cm. Si no ha obtenido el número de átomos de oro (N) en 1.3, utilice $N = 1.00 \times 10^5$.

Se utilizó el método de adición estándar para la detección colorimétrica del ácido nucleico diana. Se recogió la muestra original mediante un hisopado faríngeo y se dividió en dos porciones iguales. Tras añadir las disoluciones de las sondas y el agua (como se indica a continuación), se midió por separado la absorbancia de las dos disoluciones resultantes a 600 nm.

N.º	Volumen de muestra de hisopado faríngeo (mL)	Volumen de disolución de nanopartículas de oro modificadas con fragmentos de ácido nucleico (mL)	Volumen de disolución patrón que contiene $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de ácido nucleico diana (mL)	Volumen de agua (mL)	Absorbancia
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 Calcule la concentración de los ácidos nucleicos víricos en la muestra original de hisopado faríngeo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **1.1:** **d**, la región verde, aproximadamente 490–560 nm.
- **1.2:** **(a) aumenta:** la banda de absorción experimenta un desplazamiento hacia el rojo.
- **1.3:** $N = 8.34 \times 10^5$ átomos de oro por nanopartícula.
- **1.4:** $\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, por mol de nanopartículas.
- **1.5:** $C_{\text{original}} = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Solución

1.1

El color observado es complementario del color absorbido. En el círculo cromático proporcionado, el rojo se encuentra frente al verde. Por tanto, las nanopartículas dispersas, que se ven rojas, absorben en la **región verde, d**, aproximadamente 490–560 nm. La longitud de onda de medida indicada, de 530 nm, se encuentra en esta región.

1.2

Las nanopartículas agregadas se ven azules. En el círculo proporcionado, el azul es complementario del naranja, que corresponde aproximadamente a 580–620 nm.

Así, la agregación desplaza la absorción desde la región verde hacia longitudes de onda mayores:

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

La respuesta es **(a) aumenta**.

1.3

Se utilizan las constantes estándar

$$M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

El radio de la nanopartícula es

$$r = \frac{30.0}{2} \text{ nm} = 15.0 \text{ nm} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

Su volumen y su masa son

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(1.50 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3,$$
$$m_p = \rho V_p = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3) = 2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Por tanto, el número de átomos de oro en una nanopartícula es

$$N = \frac{m_p}{M(\text{Au})} N_A = \frac{2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}}{197.0 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

$$N = 8.34 \times 10^5 \text{ átomos por nanopartícula}.$$

1.4

Cada unidad fórmula del precursor contiene un átomo de oro. Por tanto, la conversión completa da

$$n_{\text{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3198 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Como cada nanopartícula contiene N átomos de oro, la cantidad de sustancia de nanopartículas es

$$n_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^5} \approx 1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}.$$

En consecuencia, su concentración molar en 100.0 mL es

$$c_{\text{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Utilizando la ley de Beer–Lambert,

$$A = \epsilon c_{\text{NP}} l,$$
$$\epsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ cm})} \approx 5.06 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Redondeando a dos cifras significativas, de acuerdo con la masa de precursor proporcionada,

$$\epsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Este coeficiente se expresa por mol de **nanopartículas**, por lo que la concentración utilizada debe contabilizar partículas.

1.5

Las dos disoluciones medidas tienen el mismo volumen final:

$$V_f = 1.00 \text{ mL}.$$

Sea C_x la concentración en la muestra original. Cada disolución contiene $V_x = 0.10 \text{ mL}$ de esa muestra. La segunda disolución contiene además $V_s = 0.10 \text{ mL}$ de patrón con una concentración $C_s = 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Utilizando la respuesta lineal de la absorbancia que se supone en esta determinación por adición estándar, con una constante de proporcionalidad común k ,

$$A_1 = k \frac{C_x V_x}{V_f}, \quad A_2 = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

Al restar y calcular un cociente se eliminan tanto k como V_f :

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

Por tanto,

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400} \frac{(2.0 \mu\text{g mL}^{-1})(0.10 \text{ mL})}{0.10 \text{ mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: El cromo en la Antigüedad y en la actualidad



(La fotografía procede del sitio web del Museo del Palacio)

La porcelana de esmalte negro es un tipo especial de porcelana china que fue popular durante las dinastías Tang y Song (hace aproximadamente 1000 años). Las piezas cerámicas contenían óxidos de hierro como principal agente colorante, mezclados con otros óxidos de metales de transición para presentar distintas coloraciones, como castaño rojizo, marrón oscuro o negro. Actualmente, la porcelana de esmalte negro sigue siendo popular en China.

El esmalte negro típico está compuesto por óxidos que contienen Fe y presentan una estructura de espinela. Los óxidos de tipo espinela tienen la fórmula general AB_2O_4 , y su estructura consiste en un empaquetamiento compacto cúbico de iones O^{2-} , en el que los cationes **A** ocupan una octava parte de los huecos tetraédricos y los cationes **B** ocupan la mitad de los huecos octaédricos, como se muestra para una celda unidad en la Figura 2.1(a).

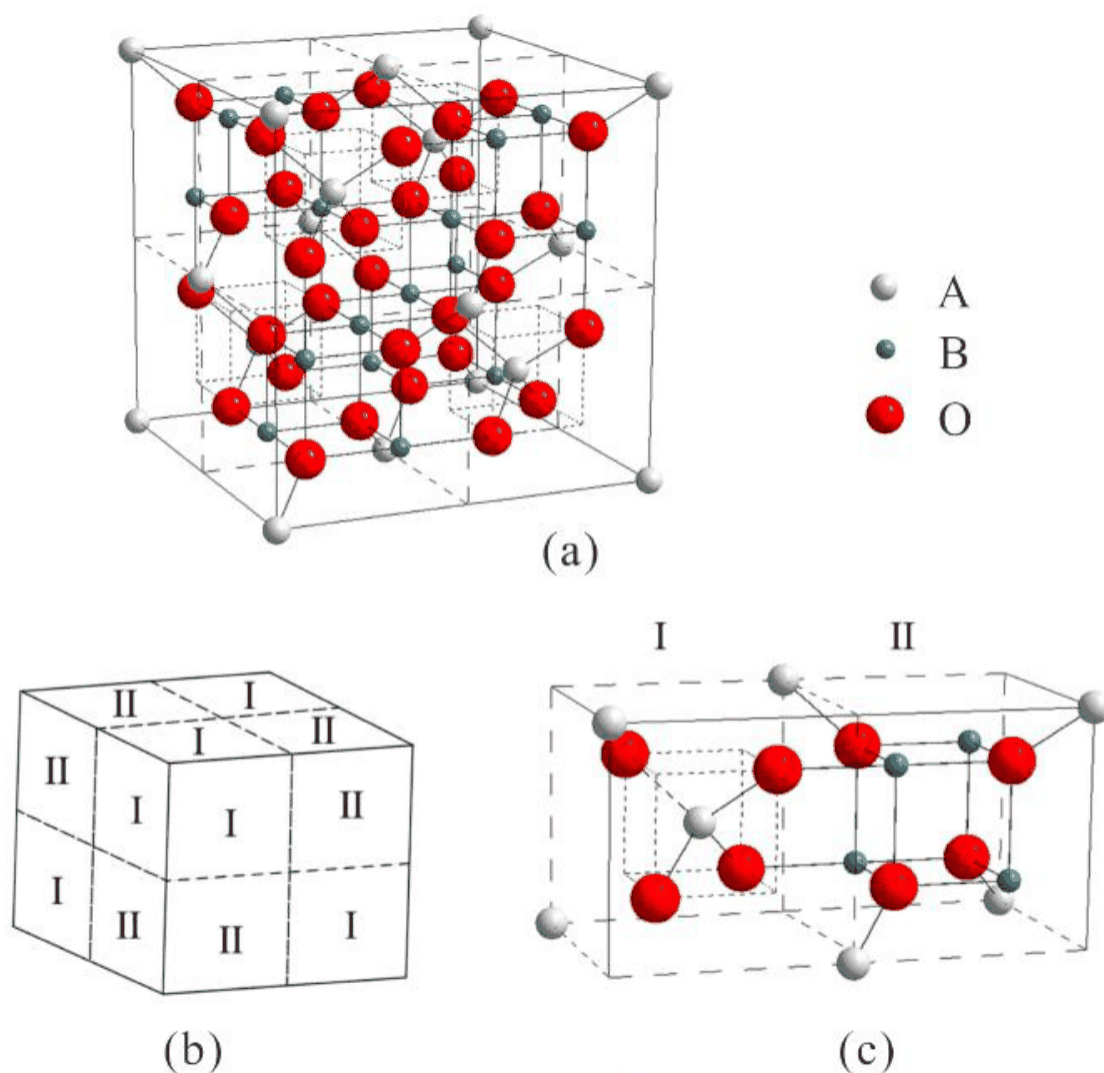


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

Figura 2.1 Representación de la estructura de espinela

La celda unidad cúbica de una estructura de espinela puede dividirse en 8 subunidades cúbicas, y las líneas discontinuas representan las aristas internas de las subunidades. 4 de las subunidades pertenecen al tipo I, y las otras 4 son del tipo II (Figura 2.1(b)). Los detalles de las subunidades adyacentes de tipo I y tipo II se muestran en la Figura 2.1(c).

2.1 ¿Cuántos cationes de tipo **A** y **B** hay en una celda unidad?

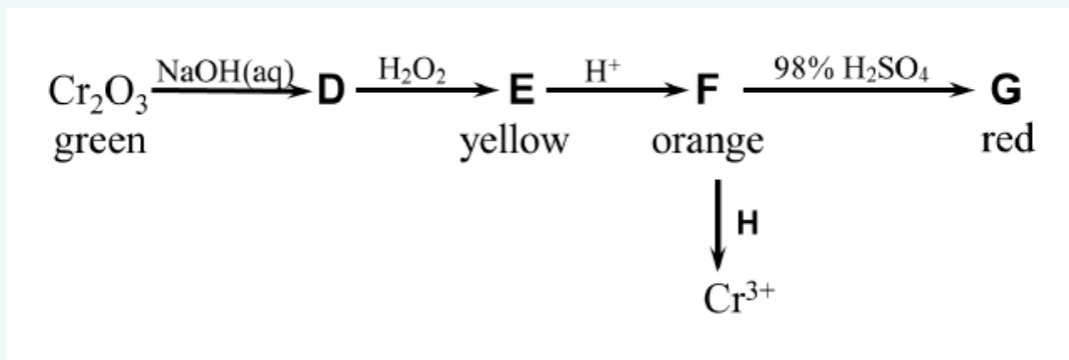
El esmalte cerámico negro con estructura de espinela puede producirse mediante la tostación de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una determinada proporción en una atmósfera reductora (reacción (I)). Cuando Fe_2O_3 y Cr_2O_3 reaccionan en una relación de masas de 63.6 : 36.4, se transforman por completo en un compuesto estequiométrico puro. El producto tiene una estructura de espinela en la que las posiciones tetraédricas **A** están ocupadas únicamente por cationes de hierro.

2.2 En la reacción (I), ¿qué elemento se reduce?

2.3 Calcule el número de iones Fe^{3+} y Cr^{3+} en las posiciones **B** de una celda unidad.

Además de utilizarse como dopantes en el esmalte cerámico negro, los pigmentos que contienen cromo se emplean en pintura e impresión debido a la amplia variedad de colores que presenta el cromo en distintos estados de oxidación, como +2, +3 y +6. El pigmento verde de cromo (Cr_2O_3)

puede convertirse en una serie de otros compuestos (**D-G**) mediante el siguiente proceso, en el que **E**, **F** y **G** son de color amarillo, naranja y rojo, respectivamente.



2.4 Escriba la fórmula química de **E**.

2.5 Escriba la ecuación de la reacción **F** → **G**.

2.6 Elija el reactivo que podría ser **H**.

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

La valencia variable del cromo no solo es importante para la producción de pigmentos, sino que también resulta útil en catálisis. Por ejemplo, un catalizador Phillips típico para la polimerización del etileno consiste en especies de óxido de cromo ancladas a un material de soporte poroso, como la sílice amorfa. La especie tetracoordinada de Cr(VI) constituye el núcleo del precatalizador (**1**), y se propone que, al inicio, las moléculas de etileno la reducen rápidamente a una especie hexacoordinada de Cr(II) (**2**). Se propone que **2** cataliza posteriormente la polimerización de las moléculas de etileno.

2.7 La reacción de **1** con etileno puede seguirse mediante espectros UV-vis, que muestran, respectivamente, la absorción de luz de **1** a 21500 cm^{-1} y la absorción de luz de **2** a 16700 cm^{-1} en la región visible. Elija la combinación adecuada de colores de **1** y **2**.

- (A) naranja y blanco, respectivamente
- (B) naranja y azul, respectivamente
- (C) azul y naranja, respectivamente
- (D) azul y blanco, respectivamente

2.8 Suponiendo que el ion Cr(II) de **2** se encuentra en un campo cristalino octaédrico regular con una energía de desdoblamiento Δ_o de 16000 cm^{-1} , dibuje las configuraciones de los electrones d del ion Cr(II) de **2** y calcule la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) para el ion Cr(II) de **2**. (Nota: La energía de apareamiento P para Cr(II) en **2** es 23500 cm^{-1} .)

2.9 Los compuestos o iones de coordinación presentan paramagnetismo cuando contienen electrones desapareados, y el momento magnético correspondiente (μ) de los cationes de metales de transición se calcula mediante la función $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, donde n es el número

de electrones desapareados. Calcule el momento magnético en unidades de μ_B para el ion Cr(II) de **2**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1: 8 cationes A y 16 cationes B** por celda unidad.
- **2.2: Hierro**, que se reduce de Fe^{3+} a Fe^{2+} .
- **2.3: 7 iones Fe^{3+} y 9 iones Cr^{3+}** en las posiciones B, utilizando la distribución de una espinela normal.
- **2.4: Cromato de sodio**, Na_2CrO_4 ; su ion amarillo es el cromato, CrO_4^{2-} .
- **2.5:** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CrO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, utilizando ácido sulfúrico al 98%. **G** es óxido de cromo(VI).
- **2.6: (A) FeSO_4** , sulfato de hierro(II).
- **2.7: (B): 1 es naranja; 2 es azul.**
- **2.8: d^4 de espín alto**, $t_{2g}^3 e_g^1$, con cuatro electrones desapareados.
 $\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a una magnitud de estabilización de 9600 cm^{-1} .
- **2.9:** $\mu = \sqrt{24} \mu_B \approx 4.90 \mu_B$.

Los nombres, los SMILES y las precisiones estructurales se proporcionan junto con las identificaciones que aparecen a continuación.

Solución

2.1 — Recuento de cationes

La celda convencional de espinela contiene ocho subunidades del empaquetamiento compacto cúbico de iones óxido. A cada una le corresponden cuatro iones óxido, lo que da

$$N_O = 8 \times 4 = 32.$$

El ion óxido es O^{2-} , SMILES `[O-2]`.

Un empaquetamiento compacto que contiene N aniones tiene $2N$ huecos tetraédricos y N huecos octaédricos. Por tanto,

$$N_A = \frac{1}{8}(2 \times 32) = \boxed{8}, \quad N_B = \frac{1}{2}(32) = \boxed{16}.$$

Así, la celda contiene ocho unidades de fórmula AB_2O_4 . La espinela es un cristal extendido; un SMILES molecular no puede representar la geometría periódica de su celda unidad.

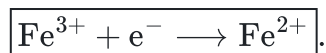
2.2 — Elemento que se reduce

Inicialmente, ambos metales tienen estado de oxidación $+3$ en Fe_2O_3 y Cr_2O_3 .

En la distribución de espinela normal que se considera aquí, los iones de las posiciones B son trivalentes. La neutralidad eléctrica de AB_2O_4 exige entonces que

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

por lo que $q_A = +2$. Como las posiciones A contienen únicamente hierro, el hierro debe reducirse:



Las especies son el **ion hierro(III)**, $[\text{Fe}^{+3}]$, y el **ion hierro(II)**, $[\text{Fe}^{+2}]$.

2.3 — Hierro(III) y cromo(III) en las posiciones B

Consideremos una mezcla de 100.0 g. Utilizando las masas molares aproximadas

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.7 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1},$$

las cantidades de sustancia de los átomos metálicos son

$$n(\text{Fe}) = 2 \frac{63.6 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.796 \text{ mol},$$

$$n(\text{Cr}) = 2 \frac{36.4 \text{ g}}{152.0 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.479 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$n(\text{Fe}) : n(\text{Cr}) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

Hay $8 + 16 = 24$ iones metálicos por celda unidad, de modo que los números enteros correspondientes de iones son

$$N_{\text{Fe}} = 24 \frac{5}{8} = 15, \quad N_{\text{Cr}} = 24 \frac{3}{8} = 9.$$

Los nueve iones de cromo deben ocupar posiciones B, porque las posiciones A contienen únicamente hierro. El cromo sigue siendo trivalente: el **ion cromo(III)** tiene el SMILES $[\text{Cr}^{+3}]$.

En la distribución de espinela normal, los ocho iones de las posiciones A son Fe^{2+} . Los siete iones de hierro restantes ocupan posiciones B como Fe^{3+} :

$$\boxed{N_B(\text{Fe}^{3+}) = 15 - 8 = 7}, \quad \boxed{N_B(\text{Cr}^{3+}) = 9}.$$

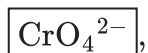
Tanto el recuento de posiciones como el balance de cargas concuerdan:

$$7 + 9 = 16,$$

$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

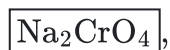
2.4 — Identificación de E

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , SMILES oo , oxida el cromo(III) a cromo(VI) en disolución alcalina. La especie amarilla de cromo(VI) es el **ion cromato**:



SMILES $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Como la disolución contiene iones sodio procedentes del hidróxido de sodio, **E es cromato de sodio**:

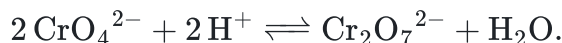


SMILES $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

El cromato presenta coordinación tetraédrica alrededor del cromo. El SMILES proporciona una representación formal de los enlaces; no muestra explícitamente la geometría tetraédrica ni la deslocalización de los enlaces entre los átomos de oxígeno.

2.5 — Conversión de F en G

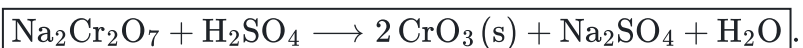
La acidificación desplaza el equilibrio del cromato hacia el **ion dicromato**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de color naranja:



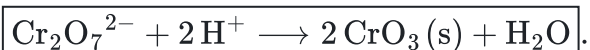
El dicromato tiene el SMILES $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$; estructuralmente, contiene dos tetraedros de cromo-oxígeno que comparten un átomo de oxígeno.

Por tanto, **F es dicromato de sodio**, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SMILES $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

El tratamiento con ácido sulfúrico al 98% produce **óxido de cromo(VI)** rojo, también llamado **trióxido de cromo**, CrO_3 :



La ecuación iónica neta correspondiente es



El cromo permanece en el estado de oxidación +6. El ácido sulfúrico concentrado favorece la formación del óxido mediante acidificación y deshidratación.

Un SMILES de la unidad de fórmula del trióxido de cromo es $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})=\text{O}$. Esta representación no muestra la estructura polimérica del sólido, que contiene tetraedros de cromo-oxígeno enlazados entre sí.

Las otras especies de estas ecuaciones son:

- **Ácido sulfúrico**, H_2SO_4 : $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$.
- **Sulfato de sodio**, Na_2SO_4 : $[\text{Na+}] \cdot [\text{Na+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.
- **Ion hidrógeno**, H^+ : $[\text{H+}]$.
- **Agua**, H_2O : O .

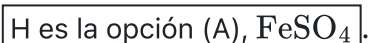
2.6 — Identificación de H

El dicromato debe reducirse de cromo(VI) a cromo(III). El hierro(II) aporta electrones al oxidarse a hierro(III), por lo que el reactivo adecuado es el **sulfato de hierro(II)**, FeSO_4 , SMILES $[\text{Fe+2}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Cada uno de los dos átomos de cromo gana tres electrones, lo que requiere seis iones hierro(II):



Por tanto,



2.7 — Colores de 1 y 2

La longitud de onda y el número de onda se relacionan mediante

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}.$$

Para **1**,

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500} \text{ nm} \approx 465 \text{ nm}.$$

Esta longitud de onda se encuentra en la región azul. La absorción de luz azul da lugar al color complementario observado, el **naranja**.

Para **2**,

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700} \text{ nm} \approx 599 \text{ nm}.$$

Esta longitud de onda se encuentra en la región naranja, lo que da lugar al color complementario observado, el **azul**.

Así,

Opción (B): 1 es naranja y 2 es azul.

2.8 — Configuración electrónica y CFSE

El **ion cromo(II)**, Cr^{2+} , SMILES `[Cr+2]`, tiene una configuración electrónica $3d^4$. Este SMILES representa únicamente el ion metálico; la coordinación octaédrica estipulada debe especificarse por separado, porque no se indican los ligandos del centro soportado.

En un campo octaédrico:

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_o, \quad E(e_g) = +0.6\Delta_o.$$

Como

$$\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1},$$

colocar el cuarto electrón en un orbital e_g requiere menos energía que aparearlo en un orbital t_{2g} . Por tanto, la configuración es de **espín alto**:

$$t_{2g}^3 e_g^1.$$

Para el dibujo solicitado: dibuje tres orbitales inferiores t_{2g} degenerados, cada uno con un electrón del mismo espín. Por encima de ellos, dibuje dos orbitales e_g degenerados, uno con un único electrón de ese mismo espín y el otro vacío. La separación entre los niveles es Δ_o .

No hay pares de electrones, por lo que

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_o) + 1(+0.6\Delta_o) \\ &= -0.6\Delta_o \\ &= -0.6(16000 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Así,

$$\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}.$$

La magnitud de la estabilización es 9600 cm^{-1} .

Como comprobación, la configuración alternativa de espín bajo t_{2g}^4 tendría un par de electrones y una energía total de

$$-1.6\Delta_o + P = -25600 + 23500 = -2100 \text{ cm}^{-1},$$

que supera la energía de la configuración de espín alto en 7500 cm^{-1} .

2.9 — Momento magnético

La configuración de espín alto $t_{2g}^3 e_g^1$ tiene cuatro electrones desapareados. La sustitución en la expresión proporcionada da

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B.$$

Por tanto,

$$\boxed{\mu \approx 4.90 \mu_B}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Captura y transformación del dióxido de carbono

El cambio climático es uno de los desafíos mundiales más importantes en la actualidad. El aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera se ha reconocido como el principal causante del calentamiento global. El estudio de la captura y transformación del CO_2 ha suscitado un interés considerable.

La tecnología de captura directa del aire (DAC), cuyo objetivo es extraer CO_2 directamente del aire ambiente, es prometedora. El método convencional de DAC es el lavado húmedo con disoluciones de hidróxidos alcalinos (normalmente NaOH), en el que el CO_2 del aire se absorbe hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 10$ (etapa 1). El sorbente agotado se regenera mediante la adición de hidróxido de calcio al sistema (etapa 2). El precipitado blanco **A** obtenido en la etapa 2 se descompone a 700°C , dando lugar a CO_2 y otro compuesto blanco **B** (etapa 3). Finalmente, puede obtenerse hidróxido de calcio mediante la hidratación de **B**. Este proceso requiere una gran cantidad de energía. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$).

3.1 Escriba las fórmulas de **A** y **B**, respectivamente.

3.2 Escriba las ecuaciones ajustadas de todas las reacciones posibles en las etapas 1-3. Se utiliza una disolución de NaOH como sorbente.

Recientemente se desarrolló un proceso electroquímico para regenerar la disolución alcalina en el proceso de lavado húmedo destinado a aplicaciones de DAC, que permite recuperar CO_2 gaseoso puro adecuado para su almacenamiento o utilización. El proceso se basa en un sistema electroquímico con recirculación de H_2 (HRES), como se muestra en la Figura 3.1.

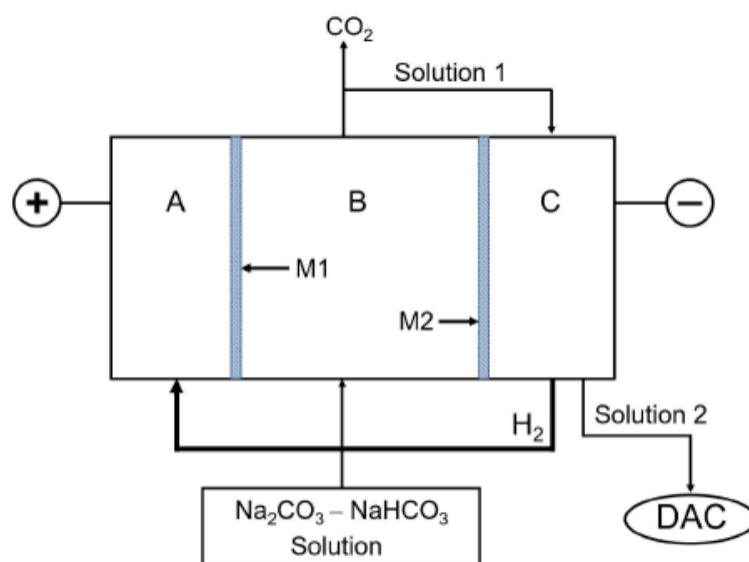


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

Figura 3.1 Esquema del montaje experimental

La celda electroquímica contiene tres compartimentos: una región anódica (A), una región de acidificación (B) y una región catódica (C). Están separados por membranas de permeabilidad iónica selectiva M1 y M2. Durante el funcionamiento, los protones producidos por la oxidación del H_2 en el ánodo se transportan al compartimento de acidificación, al que se alimenta la disolución agotada ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$) procedente del contactor de aire. La disminución del pH de la disolución provoca las conversiones de carbonato en hidrogenocarbonato (reacción 1) y de hidrogenocarbonato en ácido carbónico (reacción 2). Cuando la disolución se satura de CO_2 disuelto (solubilidad: 0.033 mol L^{-1}), una disminución adicional del pH provoca la liberación de CO_2 gaseoso (reacción 3). El H_2 generado en el cátodo se introduce en el ánodo y la disolución del cátodo puede reutilizarse como absorbente para DAC.

3.3 Escriba las reacciones electródicas en el ánodo (A) y en el cátodo (C), respectivamente.

3.4 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones **1–3** en la región de acidificación (B).

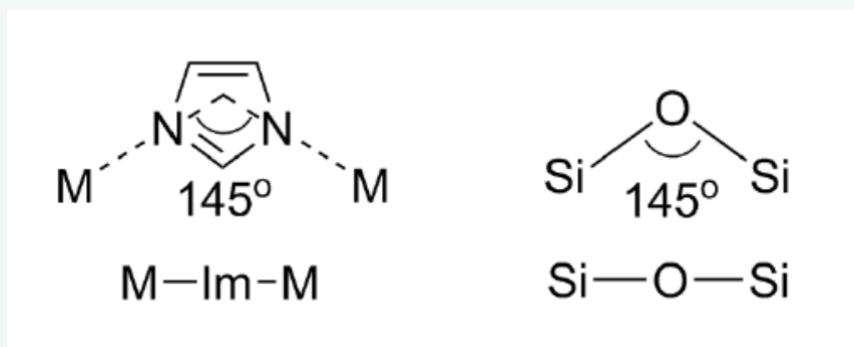
3.5 Marque todas las opciones que describan correctamente el movimiento de los cationes durante el funcionamiento del sistema.

- (a) Los iones H^+ atraviesan M1 de A a B.
- (b) Los iones H^+ atraviesan M2 de B a C.
- (c) Los iones Na^+ atraviesan M1 de B a A.
- (d) Los iones Na^+ atraviesan M2 de B a C.
- (e) Tanto los iones H^+ como los iones Na^+ pueden atravesar M1 y M2.

La celda funciona en estado estacionario cuando la corriente que la atraviesa es de 2.00 A y el caudal de la disolución ($0.050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$) que entra en la región B es de 10.0 mL min^{-1} . El pH del compartimento anódico se mantiene en 1 en el estado estacionario.

3.6 Calcule la velocidad de generación de CO_2 gaseoso (en mmol min^{-1}).

Las estructuras zeolíticas de imidazolato (ZIF), una subclase de las estructuras metalorgánicas (MOF), son materiales prometedores para la captura y utilización del CO_2 . Las estructuras de las ZIF se asemejan a las zeolitas. Forman redes tridimensionales con iones metálicos de coordinación tetraédrica (p. ej., Zn^{2+} , Co^{2+}) unidos mediante puentes de imidazolato (Im^-) y sus derivados. Como base conjugada del imidazol (HIm), el anión imidazolato se une a los cationes metálicos (M) mediante sus dos átomos de N. El hecho de que el ángulo $\text{M}-\text{Im}-\text{M}$ sea similar al ángulo $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (145°) preferido en las zeolitas (como se muestra a continuación) ha dado lugar a la síntesis de un gran número de ZIF con topologías tetraédricas de tipo zeolítico.



ZIF-8 es una de las ZIF representativas y adopta una red de sodalita (SOD), como se muestra en la Figura 3.2. ZIF-8 fue sintetizada por primera vez por los científicos chinos Xiao-Ming Chen et al. (que la denominaron MAF-4) mediante la reacción de Zn^{2+} con 2-metilimidazol ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Cristaliza en el sistema cúbico con un parámetro de celda $a = 1.632 \text{ nm}$ para una fase libre de disolvente, con un diámetro efectivo de poro (representado por la esfera virtual interior en la Figura 3.2d) de 1.16 nm .

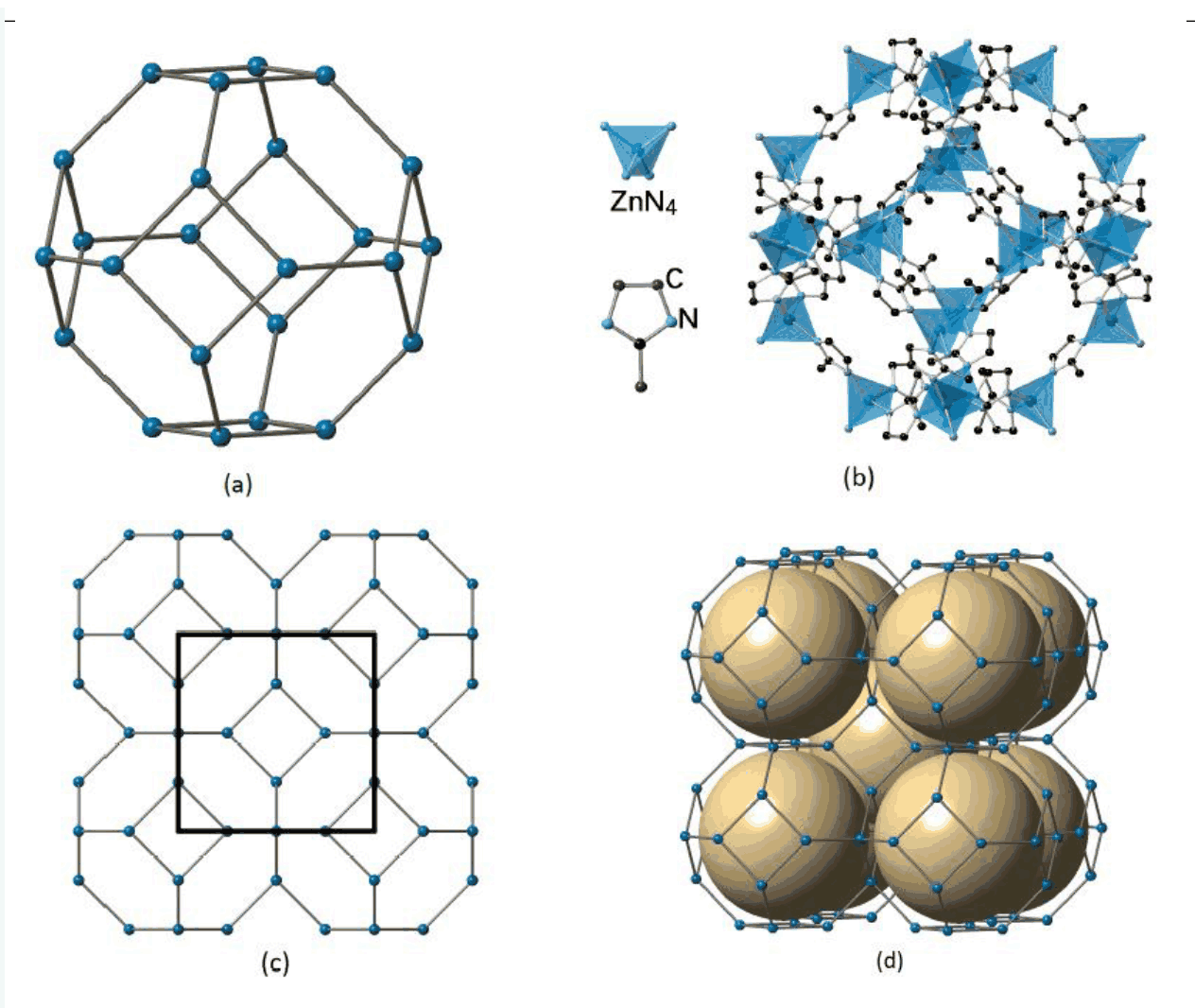


Figura 3.2 Topología de SOD y estructura de ZIF-8

(a) Topología de la jaula de SOD;

(b) Jaula de SOD en ZIF-8 formada por Zn^{2+} (en los centros de los tetraedros) e imidazolato (los átomos de H se omiten para mayor claridad);

(c) Red de SOD con la celda unidad indicada por el recuadro cuadrado;

(d) Algunos de los poros se destacan mediante esferas virtuales en ZIF-8.

Nota: Si lo desea, puede utilizar los símbolos "Hmlm" y "mlm" para representar el 2-metilimidazol y el 2-metilimidazolato, respectivamente, al resolver las siguientes preguntas.

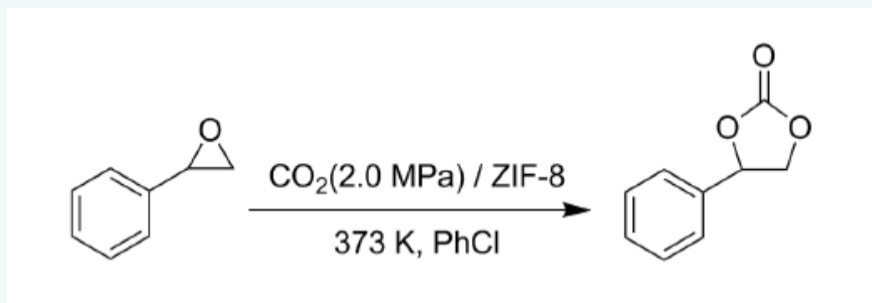
3.7 Escriba la fórmula de una sola jaula de sodalita.

3.8 Escriba la composición de la celda unidad de ZIF-8.

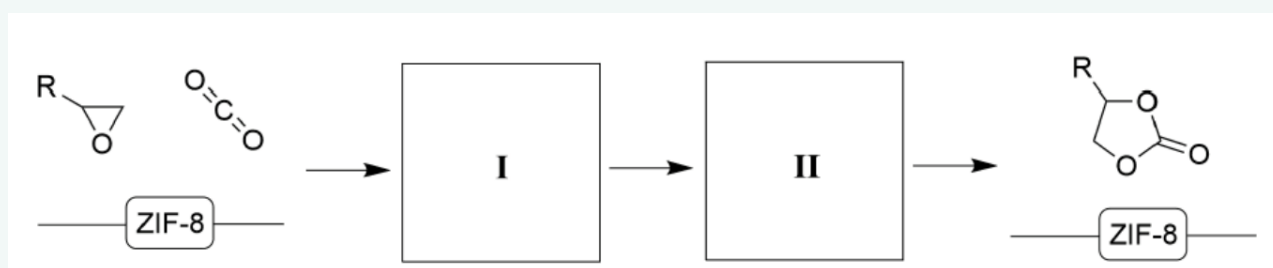
3.9 Calcule el área superficial interna (S) de los poros (modelizados mediante las esferas virtuales) de 1 g de ZIF-8 (en m^2). Si no ha obtenido la composición de la celda unidad, utilice 3500 como masa fórmula de la celda unidad.

3.10 Calcule la porosidad R de ZIF-8 (R es la relación entre el volumen de poros y el volumen real del material) y el volumen de poros de 1 g de ZIF-8 (V_p , en cm^3).

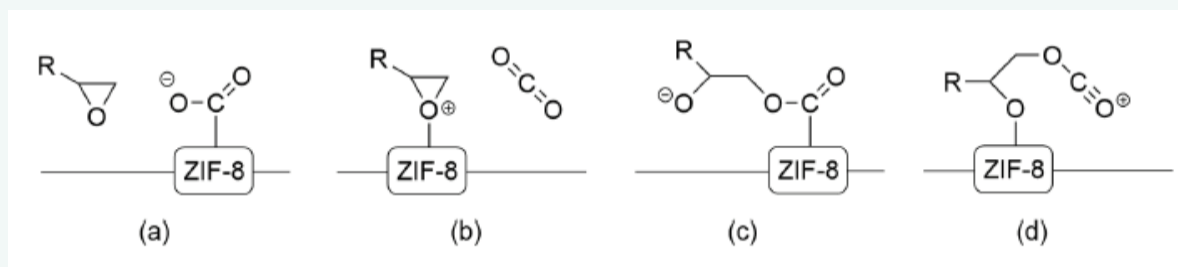
ZIF-8 también puede actuar como catalizador para favorecer la conversión de CO_2 en productos químicos de alto valor añadido. Una de las vías más prometedoras para la fijación del CO_2 es la preparación de carbonatos cíclicos mediante la cicloadición de CO_2 . A continuación se muestra un ejemplo:



Se propone un mecanismo de conversión catalítica de CO_2 en carbonato cíclico sobre el catalizador ZIF-8:



3.11 Si ZIF-8 proporciona centros ácidos en el proceso catalítico anterior, complete el mecanismo eligiendo los intermedios razonables entre las siguientes especies:



Elija los intermedios correspondientes a I y II, respectivamente.

ZIF-8 presenta una estabilidad térmica relativamente alta. Sin embargo, un estudio reciente reveló que su estructura se destruiría si se utilizara en un entorno ácido húmedo. La coexistencia de CO_2 y H_2O con ZIF-8 dio lugar a la formación de ZnCO_3 .

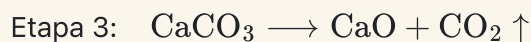
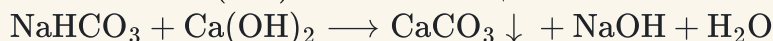
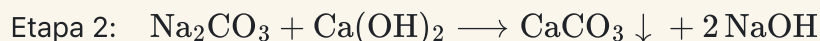
3.12 Escriba la ecuación ajustada de la reacción de ZIF-8 con CO_2 y H_2O .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

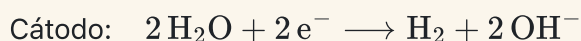
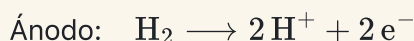
- 3.1 A:** carbonato de calcio, CaCO_3 , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. **B:** óxido de calcio, CaO , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-2]$.

- **3.2** Las reacciones principales son:

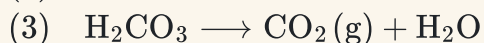


En la solución se incluyen reacciones netas equivalentes y la hidratación final.

- **3.3**



- **3.4**



- **3.5 (a) y (d)** bajo el modelo ideal de transporte previsto.

- **3.6** $\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}$, con un resultado estequiométrico sin redondear de $0.4137 \text{ mmol min}^{-1}$.

- **3.7** Una jaula geométrica contiene $[\text{Zn}_{24}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{36}]^{12+}$, que convencionalmente se escribe $[\text{Zn}_{24}(\text{m Im})_{36}]^{12+}$.

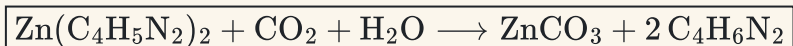
- **3.8** $[\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24}]$, o $\text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}$, por celda unidad.

- **3.9** $S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2$ para 1 g.

- **3.10** $R = 0.376 = 37.6\%$ y $V_p = 0.360 \text{ cm}^3$ para 1 g.

- **3.11** $\text{I} = (\text{b})$, $\text{II} = (\text{d})$. Los nombres y los SMILES esquemáticos se indican más adelante.

- **3.12**



El compuesto orgánico liberado es 2-metilimidazol, Cc1ncc[nH]1.

Solución

Los siguientes nombres y SMILES identifican las especies utilizadas en las ecuaciones. Los SMILES de las sales separados por puntos especifican sus iones constituyentes; no describen la red cristalina.

Especie	SMILES
Dióxido de carbono, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Agua, H_2O	<chem>O</chem>
Hidróxido de sodio, NaOH	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Especie	SMILES
Carbonato de sodio, Na_2CO_3	[Na+] . [Na+] . [O-]C(=O) [O-]
Hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3	[Na+] . O=C(O) [O-]
Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	[Ca+2] . [OH-] . [OH-]
Carbonato de calcio, CaCO_3	[Ca+2] . [O-]C(=O) [O-]
Óxido de calcio, CaO	[Ca+2] . [O-2]
Hidrógeno, H_2	[H] [H]
Protón, H^+	[H+]
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Ion carbonato, CO_3^{2-}	[O-]C(=O) [O-]
Ion hidrogenocarbonato, HCO_3^-	O=C(O) [O-]
Ácido carbónico, H_2CO_3	O=C(O)O
Ion sodio, Na^+	[Na+]
Ion zinc(II), Zn^{2+}	[Zn+2]
2-Metilimidazolato, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^-$, abreviado <i>mIm</i> ⁻	Cc1ncc[n-]1
2-Metilimidazol, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, abreviado <i>HmIm</i>	Cc1ncc[nH]1
Carbonato de zinc, ZnCO_3	[Zn+2] . [O-]C(=O) [O-]

3.1

El precipitado contiene calcio aportado por el hidróxido de calcio y carbonato obtenido del dióxido de carbono absorbido. Por tanto, **A es carbonato de calcio**, CaCO_3 .

Su descomposición térmica libera dióxido de carbono y deja **óxido de calcio**, CaO , como **B**. La hidratación de este óxido regenera el hidróxido de calcio.

3.2

A pH 10,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

Por lo tanto, deben incluirse tanto el carbonato como el hidrogenocarbonato.

En la **etapa 1**, el dióxido de carbono reacciona inicialmente con la disolución fuertemente alcalina:



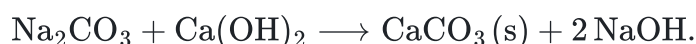
La absorción adicional produce hidrogenocarbonato:



La ecuación global correspondiente a la formación de hidrogenocarbonato es



En la **etapa 2**, precipita carbonato de calcio, regenerándose el hidróxido de sodio:



El hidrogenocarbonato también reacciona:



Aquí, el hidróxido elimina primero el protón del hidrogenocarbonato,



y el carbonato resultante precipita con el calcio.

Para una regeneración parcial con menos hidróxido de calcio, una posible reacción neta equivalente es

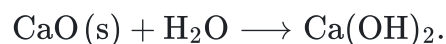


El carbonato de sodio restante puede experimentar posteriormente la primera reacción de la etapa 2.

En la **etapa 3**, el calentamiento provoca la calcinación:



Finalmente, la hidratación indicada cierra el ciclo del calcio:

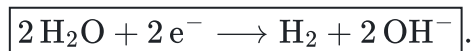


3.3

El hidrógeno se oxida en el ánodo, produciendo un protón por cada electrón transferido:

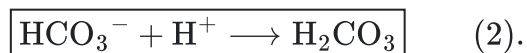
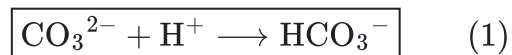


El agua se reduce en el cátodo, produciendo hidrógeno para su recirculación e hidróxido para regenerar el absorbente alcalino:

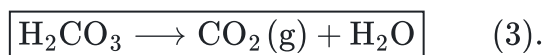


3.4

La protonación sucesiva en B da lugar a:



El ácido carbónico aporta dióxido de carbono disuelto; una vez alcanzada la saturación, el dióxido de carbono se desprende como gas:



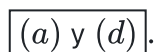
Estas reacciones representan los procesos ácido-base y de liberación de gas utilizando la convención del ácido carbónico del problema.

3.5

Los flujos iónicos que contribuyen al proceso son:

- Los protones atraviesan M1 de **A a B**, proporcionando el ácido necesario para las reacciones 1 y 2.
- Los iones sodio atraviesan M2 de **B a C**, transportando carga positiva hacia el cátodo y compensando la carga del hidróxido generado allí.

Por tanto, las opciones previstas son



3.6

Utilizamos $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. La velocidad de generación de protones es

$$\dot{n}_{\text{H}^+} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00 \text{ C s}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Los caudales molares de entrada de carbonato e hidrogenocarbonato son

$$\dot{n}_{\text{CO}_3^{2-},\text{in}} = (0.050)(0.0100) = 0.500 \text{ mmol min}^{-1},$$

$$\dot{n}_{\text{HCO}_3^-, \text{in}} = (0.10)(0.0100) = 1.00 \text{ mmol min}^{-1}.$$

En primer lugar, aproximadamente $0.500 \text{ mmol min}^{-1}$ de protones convierten el carbonato en hidrogenocarbonato. El aporte restante de protones convierte el hidrogenocarbonato en el conjunto de ácido carbónico y dióxido de carbono disuelto:

$$\dot{n}_{\text{convertido en CO}_2} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

El líquido saturado que sale de B transporta dióxido de carbono disuelto con un caudal molar de

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{aq}),\text{out}} = (0.033 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L min}^{-1}) = 0.330 \text{ mmol min}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} &= 0.7437 - 0.330 \\ &= 0.4137 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

Así, con una precisión razonable,

$$\boxed{\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}}.$$

Como comprobación de coherencia, el caudal molar de hidrogenocarbonato residual es

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563 \text{ mmol min}^{-1},$$

que corresponde a aproximadamente $0.0756 \text{ mol L}^{-1}$. La constante de acidez proporcionada da entonces

$$[\text{H}^+]_{\text{B}} \approx K_{\text{a1}} \frac{0.033}{0.0756} = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

o $\text{pH}_{\text{B}} \approx 6.71$. A este pH,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2.4 \times 10^{-4},$$

por lo que está justificado despreciar el carbonato residual. El pH 1 especificado corresponde al compartimento anódico A.

3.7

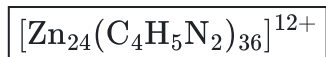
La jaula de sodalita es un octaedro truncado con seis caras cuadriláteras y ocho caras hexagonales. Cada arista pertenece a dos caras, de modo que

$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

En cada vértice se unen tres aristas de la jaula, por lo que

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

Hay un ion zinc en cada vértice y un ligando puente de 2-metilimidazolato en cada arista. Por tanto, la jaula geométrica contiene



o $[\text{Zn}_{24}(\text{m Im})_{36}]^{12+}$.

Este es un recuento de los átomos y ligandos puente que definen una jaula dentro de la red extendida. Cada zinc tiene tres conexiones a lo largo de esa jaula y una cuarta conexión que se extiende hacia la red circundante. Si únicamente los constituyentes contabilizados se trataran como un fragmento separado, su carga formal sería $24(2) - 36 = +12$; la jaula no es una molécula neutra aislada.

Los SMILES de los iones constituyentes son $[\text{Zn}+2]$ y $\text{Cc1ncc}[n-]1$. Su coordinación periódica Zn-N y su geometría tetraédrica quedan especificadas por la descripción de la red, en lugar de por un SMILES molecular con componentes desconectados.

3.8

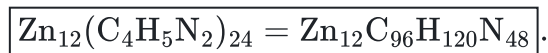
La celda unidad cúbica contiene dos centros de jaula equivalentes:

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

En la disposición de SOD que llena el espacio, cada vértice de zinc pertenece a cuatro jaulas y cada arista con un ligando puente pertenece a tres jaulas. Por tanto, el contenido de la celda unidad es

$$N_{\text{Zn}} = \frac{2(24)}{4} = 12, \quad N_{\text{mIm}} = \frac{2(36)}{3} = 24.$$

Por consiguiente,



La fórmula empírica es $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$. Su SMILES de composición iónica es $[\text{Zn}+2] \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1 \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1$; esta cadena no codifica los enlaces de coordinación periódicos.

3.9

Utilizando las masas atómicas estándar $C = 12.01$, $H = 1.008$, $N = 14.01$ y $Zn = 65.38$,

$$M_{\text{mIm}} = 4(12.01) + 5(1.008) + 2(14.01) = 81.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa molar de las celdas unidad es, por tanto,

$$M_{\text{cell}} = 12(65.38) + 24(81.10) = 2730.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Cada celda contiene dos poros esféricos. Con

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

el número de poros en 1 g es

$$N_{\text{poros}} = \frac{(1.00 \text{ g})(2N_A)}{M_{\text{cell}}} = 4.4103 \times 10^{20}.$$

El radio del poro es

$$r = \frac{1.16}{2} = 0.580 \text{ nm}.$$

Así,

$$\begin{aligned} S &= N_{\text{pores}} 4\pi r^2 \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) 4\pi (0.580 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \\ &= 1.8644 \times 10^3 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\boxed{S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ para 1 g}}.$$

3.10

El volumen de un poro esférico es

$$V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3} \pi (0.580)^3 = 0.817283 \text{ nm}^3.$$

El volumen de la celda unidad es

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708 \text{ nm}^3.$$

Como hay dos poros por celda,

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

Así,

$$\boxed{R = 0.376 = 37.6\%}.$$

Utilizando $1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$, el volumen de poros en 1 g es

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) (0.817283 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \\ &= 0.36044 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\boxed{V_p = 0.360 \text{ cm}^3 \text{ para 1 g}}.$$

3.11

Un centro ácido de Lewis acepta un par de electrones del oxígeno del epóxido. Esto activa el epóxido frente a la apertura del anillo, lo que corresponde al **intermedio (b)**.

A continuación, un átomo de oxígeno del dióxido de carbono ataca al carbono terminal del epóxido mostrado en el esquema. El enlace entre el carbono atacado y el oxígeno del epóxido se rompe, dando lugar al intermedio **(d)**, con el anillo abierto y unido al catalizador.

Finalmente, el oxígeno original del epóxido ataca al carbono procedente del dióxido de carbono. El cierre del anillo y la liberación del centro ácido producen el carbonato cíclico de cinco miembros.

Por consiguiente,

$$\boxed{\text{I} = (b), \quad \text{II} = (d)}.$$

Para precisar los SMILES esquemáticos, sea $[*:1]$ el centro ácido del catalizador y $[*:2]$ el sustituyente R:

Especie	Nombre	SMILES esquemático
Epóxido de partida	Oxirano sustituido con R	[*:2]C1CO1
I, opción (b)	Epóxido unido al centro ácido, representado como un aducto de oxonio	[*:1][O+]1C([*:2])C1
II, opción (d)	Catión alcóxicarbonilo con el anillo abierto, unido al catalizador	[*:1]OC([*:2])COC#[O+]
Producto	4-R-1,3-dioxolan-2-ona	O=C1OCC([*:2])O1

Para II, la forma resonante del catión carbonilo puede escribirse de manera equivalente como $[*:1]OC([*:2])CO[C^+]=O$.

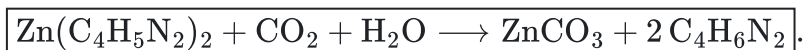
Estos SMILES codifican la conectividad esquemática y las cargas formales. El comodín que representa al catalizador no especifica un átomo concreto, y los dibujos no especifican por completo la geometría de coordinación superficial. La donación de un par de electrones, la ruptura del enlace y el cierre del anillo son las etapas de flujo electrónico descritas anteriormente.

En el ejemplo ilustrado con un sustituyente fenilo, el sustrato es **óxido de estireno (2-feniloxirano)**, c1ccccc1C1CO1, y el producto es **4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona**, O=C1OCC(c2ccccc2)O1. El problema no especifica ninguna estereoquímica absoluta.

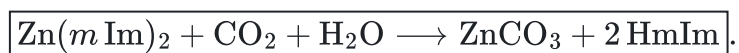
3.12

Cada unidad fórmula neutra de la red contiene un ion zinc y dos aniones 2-metilimidazolato. El dióxido de carbono y el agua aportan el grupo carbonato y los dos protones necesarios para liberar dos moléculas neutras de 2-metilimidazol.

Por unidad fórmula,



De manera equivalente, utilizando las abreviaturas permitidas para los ligandos,



El carbonato de zinc precipita, mientras que la protonación de los ligandos coordinantes rompe las conexiones Zn–N de la red.

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

Problema 4: Un nuevo viaje para el antiguo azufre



El azufre se conoce y se utiliza desde la Antigüedad. En la actualidad, el azufre se utiliza ampliamente en la producción química y en la industria farmacéutica como materia prima química de bajo coste.

La pirita (FeS_2) se utiliza habitualmente como materia prima en la producción industrial de azufre elemental. Al calentar pirita con un suministro limitado de aire, el rendimiento teórico de azufre elemental es del 100% y el otro producto es un óxido magnético negro (Fe_3O_4).

4.1 Escriba la ecuación química ajustada que describe la conversión anterior.

Además de azufre, durante el proceso real se genera una pequeña cantidad de SO_2 como subproducto. Esta reacción puede seguirse midiendo la cantidad de SO_2 . Para este seguimiento se utiliza el siguiente procedimiento:

El mineral bruto pulverizado se calienta en un horno tubular con temperatura controlada. El SO_2 generado se absorbe en una disolución de NaOH de 2 mol L^{-1} . Una vez completada la reacción, la disolución se transfiere a un matraz aforado de 500 mL y se diluye con agua destilada hasta el enrase. A continuación, se añaden 25.00 mL de esta disolución diluida a un matraz para yodometría que contiene 50.00 mL de disolución patrón de I_2 de $0.05122 \text{ mol L}^{-1}$ y 5 mL de disolución de H_2SO_4 al 20%. Tras mantener el matraz para yodometría en la oscuridad durante 5 min, se valora la disolución con una disolución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de $0.1012 \text{ mol L}^{-1}$. Cuando el color de la disolución pasa a marrón claro, se añaden 3 mL de indicador de almidón al 0.5%. Se continúa la valoración hasta que desaparece el color azul.

4.2 Escriba las ecuaciones químicas ajustadas en las que interviene I_2 en la determinación anterior.

4.3 En un ensayo de este tipo, partiendo de pirita, se recogieron 17.6 g de azufre elemental. El análisis de los gases obtenidos como subproductos según el procedimiento anterior dio lugar al consumo de 18.47 mL de disolución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Suponiendo que no se produjeron otras especies que contuvieran azufre, calcule qué porcentaje del azufre de la pirita se perdió como subproducto.

La batería de litio-azufre es un sistema de almacenamiento de energía atractivo porque su elevada densidad energética teórica supera la de las baterías convencionales de iones de litio. La reacción neta de una batería de litio-azufre puede simplificarse como: $16 \text{Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$. Durante la descarga, el azufre es el material activo del cátodo y el litio metálico es el material activo del ánodo.

4.4 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones que tienen lugar en el cátodo (a) y en el ánodo (b) durante la descarga.

4.5 Calcule la relación entre la masa del material activo del cátodo y la del material activo del ánodo, de acuerdo con la reacción neta de la batería.

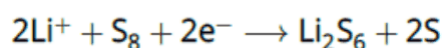
Una batería de iones de litio (LIB) que tiene una tensión media de funcionamiento de 3.8 V y una capacidad suministrable de 3110 mAh puede proporcionar energía a un teléfono móvil para reproducir vídeos de forma continua durante 22 horas tras una carga completa.

4.6 Si la LIB se sustituye por un conjunto ideal de baterías de litio-azufre, que tiene una tensión media de funcionamiento de 4.2 V y contiene 23 g de azufre como material activo del electrodo que puede reaccionar estequiométricamente durante la descarga, calcule durante cuántas horas el nuevo conjunto de baterías proporcionará energía al teléfono para reproducir vídeos de forma continua tras una carga completa.

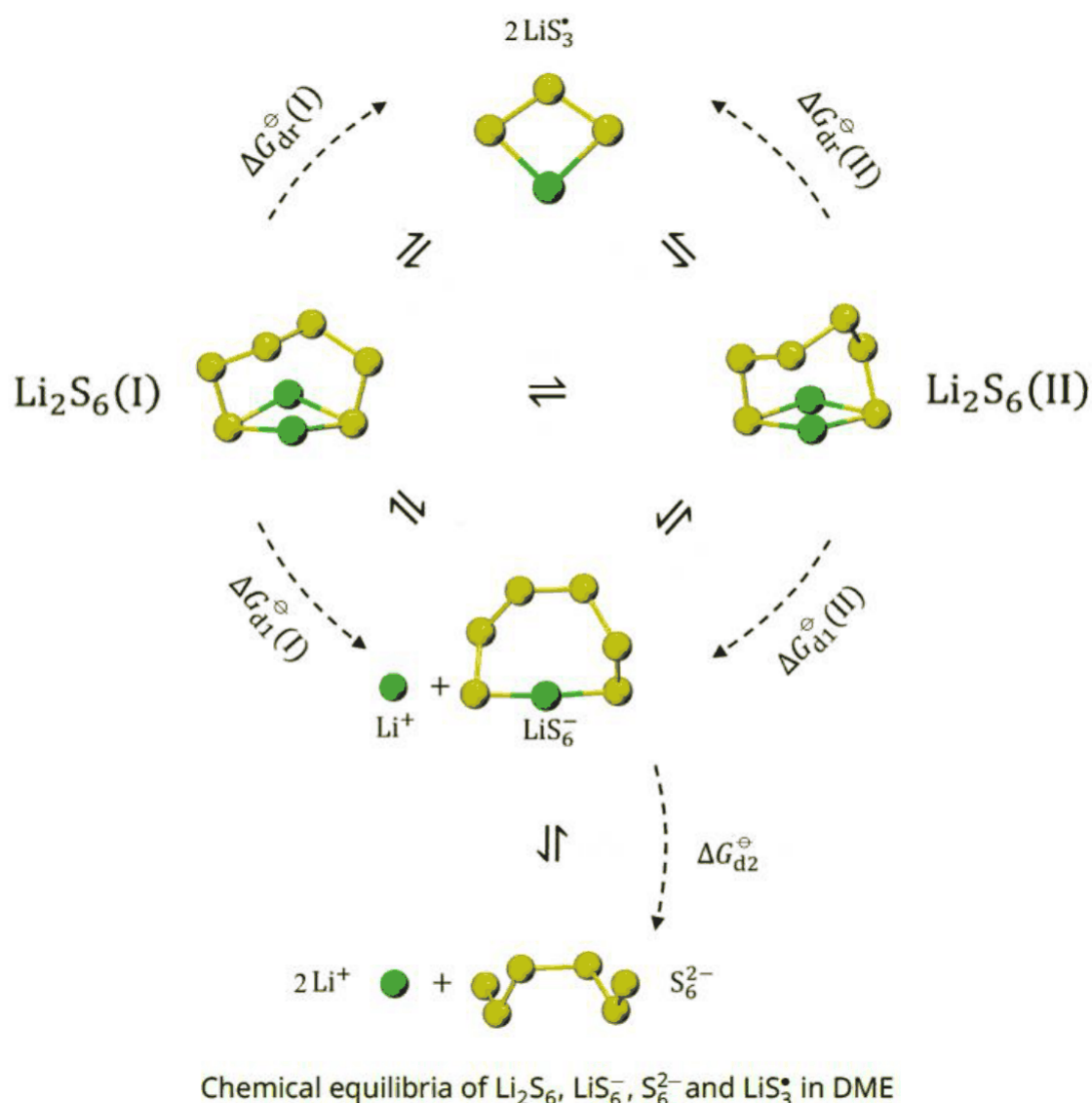
El azufre elemental existe generalmente en forma de moléculas de S_8 . En las baterías reales de litio-azufre, el S_8 no se reduce directamente a Li_2S durante la descarga, sino que experimenta reacciones sucesivas que generan distintos polisulfuros de litio solubles (Li_2S_n , $n = 3-8$). Estos polisulfuros de litio pueden difundirse hasta el ánodo y corroerlo, lo que provoca la pérdida de materiales activos de los electrodos. Este fenómeno se denomina «efecto lanzadera».

4.7 Escriba la ecuación química ajustada de la corrosión del ánodo por los polisulfuros de litio solubles (Li_2S_n) que produce Li_2S .

Con el fin de suprimir el «efecto lanzadera», se han estudiado ampliamente las formas de los polisulfuros en un electrolito. El Li_2S_6 es uno de los productos intermedios más representativos:



Un estudio teórico muestra que dos confórmeros con energías comparables, $\text{Li}_2\text{S}_6(I)$ y $\text{Li}_2\text{S}_6(II)$, coexisten en 1,2-dimetoxietano (DME), un disolvente habitual del electrolito en las baterías de litio-azufre. La disociación de Li_2S_6 en DME se muestra a continuación:



Equilibrios químicos de Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} y $\text{LiS}_3^\bullet$ en DME

Tabla 4.1 Energías de Gibbs de disociación (kJ mol^{-1}) de distintas reacciones en DME (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II)$	$\Delta G_{\text{d2}}^\ominus$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Utilizando los datos de la Tabla 4.1, calcule la relación entre las concentraciones de equilibrio de los dos confórmeros en DME (298.15 K, 1 bar), $\frac{\text{Li}_2\text{S}_6(II)}{\text{Li}_2\text{S}_6(I)}$.

4.9 Utilizando los datos de la Tabla 4.1, calcule la constante aparente de disociación de $\text{Li}_2\text{S}_6 \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ en DME (298.15 K, 1 bar).

4.10 Ordene de mayor a menor las siguientes concentraciones de equilibrio en DME: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^\bullet]$.

4.11 El potencial estándar de reducción del litio metálico en agua a 298.15 K y 1 bar es:

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Las energías de Gibbs estándar de solvatación de $\text{Li}^+(\text{g})$ gaseoso a $\text{Li}^+(\text{sol})$ en distintos disolventes son:

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Calcule el potencial estándar de reducción del electrodo de litio metálico en DME.

Los estudios han mostrado que la fuerza electromotriz de una batería de litio-azufre aumentaría al sustituir el DME por dimetilsulfóxido (DMSO). Por ello, las formas de los polisulfuros en DMSO también atraen la atención de los investigadores.

En un ensayo, se añadieron una cierta cantidad de Li_2S y 4.81 mg de azufre en polvo a 10.00 mL de DMSO y, a continuación, se calentó y agitó hasta su completa disolución (despreciando el cambio de volumen). Suponga que en el DMSO solo estaban presentes los siguientes polisulfuros: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . La relación entre las concentraciones de equilibrio de las especies que contenían azufre era:

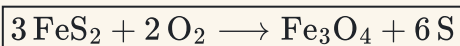
$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 Calcule la masa original m (en mg) de Li_2S añadida al DMSO.

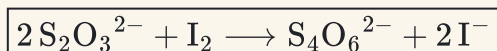
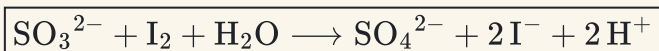
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **4.1**

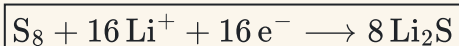


• **4.2**

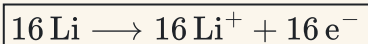


• **4.3** Se perdió el 5.59% del azufre original como SO_2 .

• **4.4** Cátodo (a):



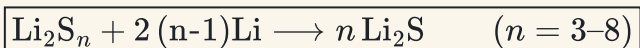
Ánodo (b):



• **4.5** $m_{\text{cathode}} : m_{\text{ánodo}} = 2.31 : 1$.

• **4.6** $t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}$, con un resultado sin redondear de 300.7 h.

• **4.7**



• 4.8

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = 0.492$$

- 4.9 $K_{\text{app}} = 1.60 \times 10^{-4}$ utilizando actividades adimensionales. El cociente de concentraciones correspondiente es $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

- 4.10 El orden esperado a concentraciones habituales es

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Los datos proporcionados no determinan un orden independiente de la concentración; véase la salvedad que se expone más adelante.

- 4.11 $E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}$, en la misma escala de referencia que el valor en medio acuoso.
- 4.12 $m(\text{Li}_2\text{S}) = 1.38 \text{ mg}$.

Los nombres y los SMILES de las especies que aparecen en estas respuestas se recopilan al final de la Solución.

Solución

En los cálculos numéricos se utilizan

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1},$$

$$M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Li}) = 6.94 \text{ g mol}^{-1}.$$

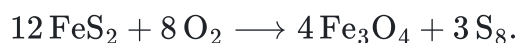
Para los cálculos de equilibrio, las actividades se aproximan mediante $a_i = [i]/c^\ominus$, donde $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1

Una unidad fórmula de magnetita contiene tres átomos de hierro y cuatro átomos de oxígeno. Por tanto, requiere tres unidades fórmula de pirita y dos moléculas de oxígeno. Los seis átomos de azufre de la pirita se convierten en azufre elemental:



Aquí, S representa el azufre elemental contabilizado por átomos de azufre. Si se utiliza su forma molecular habitual, el ciclooctaazufre, la ecuación equivalente es

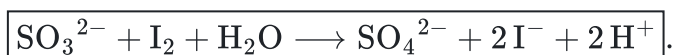


4.2

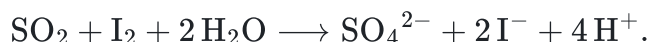
La disolución absorbente alcalina convierte el dióxido de azufre en sulfito:



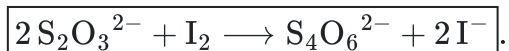
A continuación, el yodo oxida el azufre desde el estado de oxidación +4 en el sulfito hasta +6 en el sulfato. Cada átomo de azufre cede dos electrones, mientras que una molécula de yodo acepta dos electrones:



De forma equivalente, expresando la especie de azufre(IV) como dióxido de azufre en la disolución ácida,



El exceso de yodo se determina con tiosulfato, que se oxida a tetratiónato:



Así, un mol de dióxido de azufre consume un mol de yodo, y cada mol de yodo residual consume dos moles de tiosulfato.

4.3

La cantidad inicial de yodo en el matraz es

$$n_0(\text{I}_2) = (0.05000 \text{ L})(0.05122 \text{ mol L}^{-1}) = 2.5610 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad de tiosulfato utilizada es

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.01847 \text{ L})(0.1012 \text{ mol L}^{-1}) = 1.869164 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad de yodo residual es

$$n_{\text{remaining}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9.34582 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

El yodo consumido por el azufre(IV) en la alícuota de 25.00 mL es

$$n_{\text{aliquot}}(\text{SO}_2) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Al extrapolar a los 500 mL de disolución,

$$n_{\text{total}}(\text{SO}_2) = \frac{500}{25.00}(1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836 \text{ mol}.$$

La masa de azufre perdida en este dióxido de azufre es

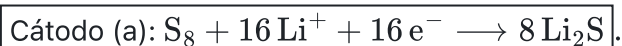
$$m_{\text{lost}}(\text{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286 \text{ g}.$$

Como el azufre elemental recogido y el dióxido de azufre representan todo el azufre original,

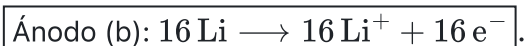
$$\text{porcentaje perdido} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

Durante la descarga, el azufre se reduce en el cátodo. Cada átomo de azufre gana dos electrones, de modo que una molécula de S_8 gana dieciséis:



El litio se oxida en el ánodo:



Al sumar estas semirreacciones, se cancelan los iones de litio y los electrones y se obtiene la reacción global indicada.

4.5

La reacción global consume un mol de S_8 por cada dieciséis moles de litio:

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\text{S})}{16M(\text{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

Por tanto,

$$m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1.$$

4.6

La batería original suministra una energía

$$E_{\text{LIB}} = (3.8 \text{ V})(3.110 \text{ Ah}) = 11.818 \text{ Wh}.$$

Por consiguiente, la potencia media consumida por el teléfono es

$$P = \frac{11.818 \text{ Wh}}{22 \text{ h}} = 0.53718 \text{ W}.$$

Cada mol de átomos de azufre acepta dos moles de electrones. Por tanto, la descarga completa de 23 g de azufre transfiere una carga

$$Q = 2F \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = 2(96485.33) \frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5 \text{ C}.$$

Utilizando $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$,

$$Q = 38.455 \text{ Ah}.$$

La batería ideal de sustitución suministra

$$E_{\text{Li-S}} = (4.2 \text{ V})(38.455 \text{ Ah}) = 161.511 \text{ Wh}.$$

Con el mismo consumo de potencia del teléfono,

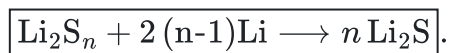
$$t = \frac{161.511 \text{ Wh}}{0.53718 \text{ W}} = 300.66 \text{ h}.$$

Así, con la precisión de los datos proporcionados,

$$t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}.$$

4.7

Los n átomos de azufre de una unidad fórmula de Li_2S_n forman n unidades fórmula de sulfuro de litio. Estos productos contienen $2n$ átomos de litio; dos ya están presentes en el polisulfuro, por lo que $2n - 2$ deben proceder del ánodo de litio:



Esta reacción consume litio metálico sin que sus electrones circulen por el circuito externo, lo que explica la pérdida de material activo.

4.8

Ambos confórmeros se disocian para dar los mismos productos, $\text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$. En consecuencia,

$$G_{II}^\ominus - G_I^\ominus = \Delta G_{\text{dl}}^\ominus(I) - \Delta G_{\text{dl}}^\ominus(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Las energías de disociación radicalaria dan la misma diferencia: $45.13 - 43.37 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para la interconversión de los confórmeros,

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left(-\frac{G_{II}^{\ominus} - G_I^{\ominus}}{RT}\right).$$

Por tanto,

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)}\right] = \boxed{0.492}.$$

El confórmero I tiene la menor energía de Gibbs estándar y, por tanto, es más abundante.

4.9

Las constantes de disociación adimensionales individuales son

$$K_I = \exp\left[-\frac{20680}{RT}\right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp\left[-\frac{18920}{RT}\right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

Sean a_I y a_{II} las actividades de los confórmeros, y sea $p = a_{\text{Li}^+} a_{\text{LiS}_6^-}$. Entonces

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \quad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

La constante aparente utiliza la población total no disociada:

$$K_{\text{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

Numéricamente,

$$\boxed{K_{\text{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}}.$$

En términos de concentraciones,

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)]} = K_{\text{app}} c^{\ominus} = \boxed{1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

4.10

Escribamos

$$C_0 = [\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)].$$

Para la segunda disociación iónica,

$$\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-},$$

$$K_{\text{d2}} = \exp\left[-\frac{100550}{RT}\right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

Así, la formación del dianión hexasulfuro libre está fuertemente desfavorecida a las concentraciones habituales de iones de litio.

Para la formación de radicales,



la constante aparente para el conjunto de ambos confórmeros es

$$K_{\text{r,app}} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

Si estas disociaciones son la única fuente de iones de litio libres, la electroneutralidad da

$$[\text{Li}^+] = [\text{LiS}_6^-] + 2[\text{S}_6^{2-}] \approx [\text{LiS}_6^-],$$

porque la segunda disociación es despreciable a concentraciones habituales. En consecuencia,

$$[\text{LiS}_6^-] \approx \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus},$$

$$[\text{LiS}_3^\bullet] = \sqrt{K_{\text{r,app}} C_0 c^\ominus}.$$

Su cociente es aproximadamente

$$\frac{[\text{LiS}_6^-]}{[\text{LiS}_3^\bullet]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

Así, el orden esperado es

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Sin embargo, la primera desigualdad requiere aproximadamente

$$C_0 > \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus} \iff C_0 > K_{\text{app}} c^\ominus = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

A una concentración suficientemente baja, la disociación iónica se hace extensa y esa desigualdad se invierte. Por tanto, el orden indicado está condicionado por la concentración; no es una consecuencia universal de las energías de Gibbs estándar por sí solas.

4.11

La transferencia de un ion de litio desde DME al agua tiene una energía de Gibbs estándar

$$\Delta G_{\text{tr}}^\ominus = \Delta G_{\text{solv,H}_2\text{O}}^\ominus - \Delta G_{\text{solv,DME}}^\ominus = -116.9 - (-114.6) = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La reducción en DME puede representarse mediante el siguiente ciclo termodinámico:

1. Transferir Li^+ desde DME al agua.
2. Reducir el ion de litio acuoso a litio metálico.

Por consiguiente,

$$\Delta G_{\text{red,DME}}^\ominus = \Delta G_{\text{tr}}^\ominus + \Delta G_{\text{red,H}_2\text{O}}^\ominus.$$

Utilizando $\Delta G^\ominus = -FE^\ominus$ para esta reacción de un electrón,

$$-FE_{\text{DME}}^\ominus = -2300 - FE_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus,$$

de modo que

$$E_{\text{DME}}^\ominus = E_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

Por tanto,

$$E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}.$$

El signo es coherente con la menor estabilización del ion de litio en DME: su reducción es ligeramente más favorable.

4.12

Sean las concentraciones las proporciones numéricas indicadas multiplicadas por un factor común x , con unidades de mol L^{-1} .

La concentración relativa de átomos de azufre es

$$3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50) + 6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.$$

Así, la cantidad total de átomos de azufre es $450xV$.

El anión radical triazufre tiene una sola carga negativa; todos los demás aniones enumerados tienen dos cargas negativas. Por tanto, su concentración total de carga negativa es

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

Sea n_0 la cantidad inicial de sulfuro de litio. Cada mol aporta dos moles de iones de litio, de modo que el balance de cargas da

$$2n_0 = 150xV, \quad n_0 = 75xV.$$

El balance de azufre da

$$n_0 + n_{\text{powder}} = 450xV.$$

Al restar el azufre aportado inicialmente por el sulfuro de litio,

$$n_{\text{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

En consecuencia,

$$\frac{n_{\text{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

El volumen común se cancela. Por tanto,

$$n_0 = \frac{1}{5} \frac{4.81 \text{ mg}}{32.06 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0.030006 \text{ mmol}.$$

Puesto que

$$M(\text{Li}_2\text{S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94 \text{ mg mmol}^{-1},$$

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38 \text{ mg}}.$$

Nombres de las especies y SMILES

Las representaciones de las sales que figuran a continuación muestran sus componentes iónicos formales. No codifican las redes cristalinas, la coordinación del disolvente ni la geometría de coordinación litio-azufre. En particular, los dos confórmeros de Li_2S_8 tienen el mismo SMILES de unidad fórmula; sus distintas disposiciones espaciales se muestran en la figura proporcionada. El SMILES de S_8 especifica un anillo de ocho miembros, pero no especifica su conformación de corona.

Especie	Nombre	SMILES
FeS_2	Pirita; disulfuro de hierro(II), representación iónica formal	[Fe+2].[S-][S-]
Fe_3O_4	Magnetita; óxido de hierro(II,III), representación iónica formal	[Fe+2].[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]
S_8	Ciclooctaazufre	S1SSSSSS1

Especie	Nombre	SMILES
O ₂	Dioxígeno	O=O
SO ₂	Dióxido de azufre	O=S=O
H ₂ O	Agua	O
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]
H ⁺	Ion hidrógeno; protón	[H+]
SO ₃ ²⁻	Ion sulfito	[O-]S(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I ₂	Yodo	II
I ⁻	Ion yoduro	[I-]
S ₂ O ₃ ²⁻	Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Ion tetratiónato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Li	Litio; representación atómica del elemento metálico	[Li]
Li ⁺	Ion litio	[Li+]
S ²⁻	Ion sulfuro	[S-2]
Li ₂ S	Sulfuro de litio	[Li+] . [Li+] . [S-2]
LiS ₆ ⁻	Monoanión hexasulfuro de litio	[Li+] . [S-]SSSS[S-]
S ₃ ^{•-}	Anión radical triazufre	[S-]S[S]
LiS ₃ [•]	Radical trisulfuro de litio	[Li+] . [S-]S[S]
DME	1,2-Dimetoxietano	COCCOC
DMSO	Dimetilsulfóxido	CS(C)=O

Los SMILES de los radicales muestran una representación localizada de la carga y del radical; no describen la deslocalización real del espín y de la carga.

Los polisulfuros de la ecuación general de corrosión y del cálculo final de equilibrio tienen las siguientes representaciones formales:

n	S_n^{2-} : nombre y SMILES	Li_2S_n : nombre y SMILES
3	Ion trisulfuro: [S-]S[S-]	Trisulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]S[S-]
4	Ion tetrasulfuro: [S-]SS[S-]	Tetrasulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]SS[S-]
5	Ion pentasulfuro: [S-]SSS[S-]	Pentasulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]SSS[S-]
6	Ion hexasulfuro: [S-]SSSS[S-]	Hexasulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]SSSS[S-]
7	Ion heptasulfuro: [S-]SSSSS[S-]	Heptasulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]SSSSS[S-]
8	Ion octasulfuro: [S-]SSSSSS[S-]	Octasulfuro de litio: [Li+] . [Li+] . [S-]SSSSSS[S-]

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Interconversión entre óxidos de nitrógeno

15% del total

Pregunta	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Puntos	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Puntuación											

Los óxidos de nitrógeno (entre ellos, N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , etc., habitualmente representados como NO_x) son uno de los principales contaminantes atmosféricos que pueden causar una serie de problemas, como el agotamiento de la capa de ozono, la lluvia ácida, el smog fotoquímico y el efecto invernadero. Por tanto, es necesario controlar la emisión y la conversión de NO_x para mejorar la calidad del aire. Aquí investigaremos la oxidación de NO a NO_2 mediante la reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$.

Parte A

Se acepta generalmente que esta reacción transcurre en la atmósfera mediante el siguiente mecanismo:



Las reacciones (1) y (2), así como la reacción inversa de (1), son reacciones elementales. La reacción (1) es un preequilibrio, y su constante de equilibrio expresada en términos de concentraciones se denota como K_{c1} . La reacción (2) es la etapa determinante de la velocidad de la reacción global, y su constante de velocidad es k_2 .

5.1 Deduzca la expresión de la velocidad de la reacción global $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ en función de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} y k_2 . **4.0 puntos**

La dependencia de K_{c1} con la temperatura puede describirse aproximadamente como $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M y N son constantes). La variación de k_2 con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius, con un factor preexponencial A_2 y una energía de activación aparente $E_{a,2}$. Suponga que $E_{a,2}$ y A_2 son independientes de la temperatura.

5.2 Deduzca las expresiones del factor preexponencial (A_+) y de la energía de activación aparente ($E_{a,+}$) de la reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ en función de M , N , A_2 y $E_{a,2}$. **4.0 puntos**

La constante de velocidad aparente (k_+) de la reacción global es $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 600 K, y su energía de activación aparente es 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Calcule la constante de velocidad (en $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) de esta reacción a 700 K. **2.0 puntos**

Las entalpías estándar de formación ($\Delta_f H_m^\ominus$) y las entropías estándar ($S_m^\ominus$) a 298.15 K son las siguientes:

	NO (g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91.3		33.1
$S_m^\ominus$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210.8	205.2	240.1

Las variaciones estándar de entalpía y entropía de la reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ pueden considerarse independientes de la temperatura. En las siguientes preguntas, todos los gases se consideran ideales.

5.4 Calcule la constante de equilibrio termodinámica ($K_p^\ominus$) de esta reacción a 600 K. **4.0 puntos**

5.5 Calcule la variación estándar de energía interna $\Delta_r U_m^\ominus$ (en kJ mol⁻¹) de esta reacción a 600 K. **3.0 puntos**

Las observaciones experimentales muestran que la velocidad de la reacción $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ es independiente de las concentraciones de NO y O₂.

5.6 Deduzca la expresión de la velocidad de esta reacción (puede utilizar directamente k_- como constante de velocidad aparente) y **calcule** el valor de la constante aparente k_- a 600 K.

(Si no ha obtenido $K_p^\ominus(600\text{ K})$ en la pregunta **5.4**, utilice $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **8.0 puntos**

Se introduce NO₂ gaseoso en un recipiente de volumen fijo que se mantiene a 600 K y se deja que alcance el equilibrio. El 20 por ciento del reactivo se convierte en NO y O₂. Todos los gases se consideran ideales.

5.7 Calcule la presión total de este sistema de reacción en el equilibrio. (Si no ha obtenido $K_p^\ominus(600\text{ K})$ en la pregunta **5.4**, utilice $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **4.0 puntos**

Parte B

Los gases de escape industriales son una fuente principal de NO_x. Uno de los métodos para reducir las emisiones de NO_x consiste en oxidar NO a NO₂ y absorber posteriormente el NO₂ formado mediante absorbentes. Sin embargo, debido a la baja concentración de NO en los gases de escape, su oxidación espontánea en la atmósfera es demasiado lenta para satisfacer las necesidades de la industria. Por lo general, se utilizan catalizadores sólidos para acelerar esta reacción. La oxidación de NO transcurre en la superficie de un catalizador específico (**CatX**) mediante el siguiente mecanismo (el sitio de adsorción se denota como Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4}[\text{NO}_2]\theta_v$$

Suponga que la adsorción de NO, NO₂ y O (procedente de la disociación de O₂) no puede superar la cobertura de una monocapa y que estas especies se adsorben en el mismo tipo de sitios superficiales. Sus coberturas fraccionarias (θ , definida como la razón entre el número de sitios de adsorción ocupados y el número total de sitios de adsorción) se denotan como θ_{NO} , θ_{NO_2} y θ_{O} , respectivamente. Por tanto, la fracción de sitios de adsorción desocupados (θ_v) es $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Suponga que todos los procesos de adsorción y desorción son mucho más rápidos que la reacción (S3).

5.8 Deduzca la expresión de θ_v en función de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ y las constantes de velocidad que intervienen en las reacciones (S1)–(S4). **6.0 puntos**

5.9 Elija la expresión correcta de la velocidad de $2\text{NO (g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$ al comienzo de la reacción. Suponga que tanto la concentración como la adsorción de NO₂ son despreciables.

4.0 puntos

- (A) $r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (B) $r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (C) $r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (D) $r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$

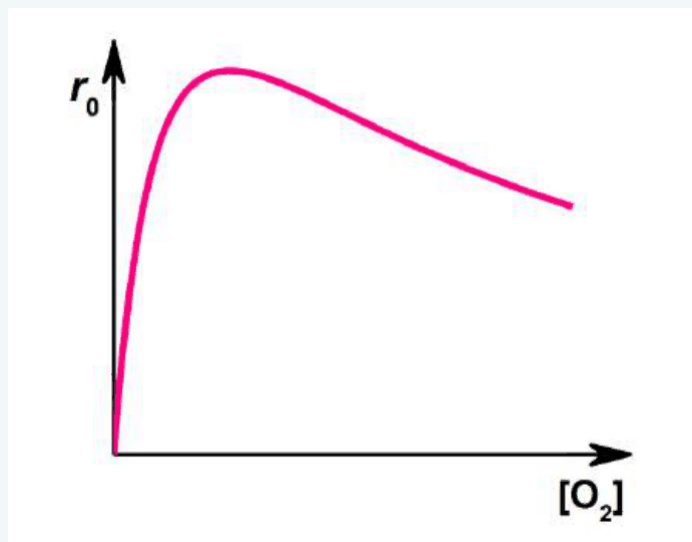
En algunos catalizadores, la reacción superficial transcurre por una vía alternativa en lugar de la reacción (S3):



$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Esta etapa también es la determinante de la velocidad de la reacción global.

Se utiliza un catalizador (**CatY**) para promover la reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. Cuando la temperatura y la concentración de NO son constantes, la velocidad inicial de reacción varía con la concentración de O_2 de la siguiente manera:



5.10 Elija un mecanismo compatible con esta curva. 6.0 puntos

- (A) S3
- (B) S5
- (C) no se puede determinar

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1:** $r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, por lo que $k_+ = k_2 K_{c1}$.
- **5.2:** $A_+ = A_2 e^M$, $E_{a+} = E_{a,2} + RN$.
- **5.3:** $k_+(700\text{ K}) = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- **5.4:** $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 2.99 \times 10^2$, adimensional.
- **5.5:** $\Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.6:** $r_- = k_- [\text{NO}_2]^2$, $k_-(600\text{ K}) = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **5.7:** $P_{\text{eq}} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$.
- **5.8:**

$$\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}} + \frac{k_{S-4}[\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \right]^{-1}$$

- **5.9: (B);** la velocidad de la reacción global es $r_{S+} = \frac{1}{2} r_{S+3}$.
- **5.10: (B), mecanismo (S5).**

Solución

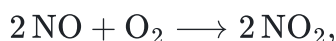
Utilice $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y la presión estándar $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Los nombres de las moléculas y los SMILES utilizados en el problema son:

Fórmula	Nombre	SMILES
NO	Óxido nítrico (monóxido de nitrógeno)	[N]=O
O ₂	Dioxígeno	O=O
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	[N+](=O)[O-]
N ₂ O ₂	Dióxido de dinitrógeno, el dímero de NO	O=NN=O
N ₂ O	Óxido nitroso (monóxido de dinitrógeno)	N#[N+][O-]
N ₂ O ₄	Tetróxido de dinitrógeno	[O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]

El SMILES del dímero indica una conectividad mediante un enlace N–N, sin especificar la conformación. La representación convencional O=O no codifica el estado de espín triplete del dióxígeno. No se especifican las geometrías de enlace a la superficie, por lo que no pueden asignarse estructuras completas de los sistemas adsorbato–catalizador.

Para la reacción global tal como está escrita,



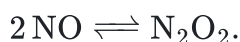
la velocidad normalizada estequiométricamente es

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}.$$

Cuando la reacción transcurre en ambos sentidos, $r = r_+ - r_-$.

5.1

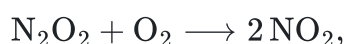
El preequilibrio es



En consecuencia,

$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}, \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K_{c1}[\text{NO}]^2.$$

La etapa elemental determinante de la velocidad es



cuya velocidad es

$$r_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2].$$

Cada vez que ocurre esta etapa se producen dos moléculas de NO₂, exactamente como en la ecuación global. Por tanto, $r_+ = r_2$, lo que da

$$r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Así, la constante de velocidad aparente es

$$k_+ = k_2 K_{c1}.$$

5.2

Las dependencias con la temperatura dadas conducen a

$$K_{c1} = e^M e^{-N/T}, \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right).$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} k_+ &= A_2 e^M \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\ &= A_2 e^M \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right]. \end{aligned}$$

Al comparar con $k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$, se obtiene

$$\boxed{A_+ = A_2 e^M}, \quad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}.$$

5.3

La relación de Arrhenius para dos temperaturas es

$$\ln \frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right).$$

Utilizando $E_{a+} = 1.20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$,

$$\ln \frac{k_+(700)}{6.63 \times 10^5} = \frac{1200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right) = 0.03437.$$

Por tanto,

$$\boxed{k_+(700 \text{ K}) = 6.63 \times 10^5 e^{0.03437} = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

5.4

Para



la entalpía estándar de formación del $\text{O}_2 \text{ (g)}$ elemental es cero. Así,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\ &= -116.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\ &= -146.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

A 600 K,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= -116.4 - 600(-0.1466) \\ &= -28.44 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Puesto que

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus,$$

obtenemos

$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234.$$

Por tanto,

$$K_p^\ominus(600\text{ K}) = 2.99 \times 10^2.$$

Esta constante de equilibrio termodinámica es adimensional.

5.5

Para gases ideales,

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n_g RT.$$

La variación estequiométrica de la cantidad de sustancia gaseosa es

$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1.$$

Por tanto,

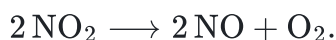
$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n_g RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Así,

$$\Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5.6

La reacción inversa es



Definimos el cociente de concentraciones en el equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}.$$

En el equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

$$r_{-, \text{eq}} = k_+ [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_+}{K_c} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2.$$

Como la velocidad de la reacción inversa depende únicamente de $[\text{NO}_2]$, la compatibilidad con esta relación para las mezclas en equilibrio da

$$r_- = k_- [\text{NO}_2]^2, \quad k_- = \frac{k_+}{K_c}.$$

La constante de equilibrio adimensional expresada en presiones es

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2 (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}.$$

Sustituyendo $p_i = [i]RT$,

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT} K_c, \quad K_c = \frac{RT}{p^\ominus} K_p^\ominus.$$

Utilizando $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1} (299.234) = 1.4927 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Considerando únicamente la contribución de la reacción inversa, la velocidad de desaparición correspondiente es

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_- = 2k_- [\text{NO}_2]^2.$$

5.7

El equilibrio es



Sea n_0 la cantidad inicial de NO_2 . Con una conversión del 20%:

Especie	Cantidad en el equilibrio	Fracción molar en el equilibrio
NO_2	$0.80n_0$	$8/11$
NO	$0.20n_0$	$2/11$
O_2	$0.10n_0$	$1/11$

La cantidad total es $1.10n_0$. Con $p_i = y_i P$, la constante de equilibrio de la oxidación en el sentido directo es

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{NO}}^2 y_{\text{O}_2}} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2 (1/11)} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= 176 \frac{p^\ominus}{P}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$P = \frac{176 p^\ominus}{K_p^\ominus} = \frac{176}{299.234} \text{ bar} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}.$$

5.8

Representamos un sitio de adsorción vacante mediante $*$ y los sitios ocupados mediante $\text{O} \cdot$, $\text{NO} \cdot$ y $\text{NO}_2 \cdot$.

Las etapas rápidas de adsorción y desorción se encuentran aproximadamente en equilibrio.

Para (S1),



por lo que

$$k_{\text{S}+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 = k_{\text{S}-1} \theta_{\text{O}}^2.$$

Tomando la raíz no negativa, que tiene sentido físico,

$$\theta_O = \sqrt{\frac{k_{S+1}[O_2]}{k_{S-1}}} \theta_v.$$

Para (S2),



por lo que

$$k_{S+2}[NO]\theta_v = k_{S-2}\theta_{NO},$$

lo que da

$$\theta_{NO} = \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}} \theta_v.$$

Para (S4),



por lo que

$$k_{S+4}\theta_{NO_2} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v,$$

lo que da

$$\theta_{NO_2} = \frac{k_{S-4}[NO_2]}{k_{S+4}} \theta_v.$$

Al sustituir en el balance de sitios

$$1 = \theta_v + \theta_O + \theta_{NO} + \theta_{NO_2}$$

se obtiene

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2} + k_{S-4}[NO_2]/k_{S+4}}.$$

5.9

Inicialmente, el término de adsorción de NO_2 es despreciable. Por tanto,

$$\theta_O = \frac{\sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}}}{1 + \sqrt{k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}.$$

La etapa lenta es



con

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O.$$

Cada vez que ocurre se produce una molécula de NO_2 adsorbida, que se desorbe rápidamente. La etapa (S3) debe ocurrir dos veces por cada vez que ocurre la reacción global



Así,

$$r_{S+} = \frac{1}{2}r_{S+3},$$

y

$$r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}.$$

La opción correcta es **(B)**.

5.10

Para la etapa lenta alternativa,



la velocidad global es

$$r_{S+} = \frac{1}{2}k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}.$$

A temperatura y $[\text{NO}]$ constantes, definimos

$$b = \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}}, \quad a = 1 + b, \quad x = \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}}.$$

Aquí, a y b son constantes, mientras que x aumenta con $[\text{O}_2]$.

Con una adsorción inicial de NO_2 despreciable,

$$\theta_v = \frac{1}{a+x}, \quad \theta_{\text{O}} = \frac{x}{a+x}, \quad \theta_{\text{NO}} = \frac{b}{a+x}.$$

Para el mecanismo (S3),

$$r_{S+}^{(S3)} = \frac{1}{2}k_{S+3}[\text{NO}] \frac{x}{a+x}.$$

Su derivada es

$$\frac{dr_{S+}^{(S3)}}{dx} = \frac{1}{2}k_{S+3}[\text{NO}] \frac{a}{(a+x)^2} > 0.$$

Así, su velocidad aumenta monótonamente hasta aproximarse a una meseta.

Para el mecanismo (S5),

$$r_{S+}^{(S5)} = \frac{1}{2}k_{S+5} \frac{bx}{(a+x)^2},$$

y

$$\frac{dr_{S+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2}k_{S+5}b \frac{a-x}{(a+x)^3}.$$

Esta derivada es positiva para $x < a$, nula en $x = a$ y negativa para $x > a$. Por tanto, la velocidad aumenta hasta un máximo y después disminuye, tal como se muestra en la figura. El máximo se alcanza cuando

$$\sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} = 1 + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}}.$$

A concentraciones elevadas de oxígeno, este ocupa la mayoría de los sitios y reduce la cobertura de NO adsorbido. Como (S5) requiere ambas especies adsorbidas, su velocidad disminuye.

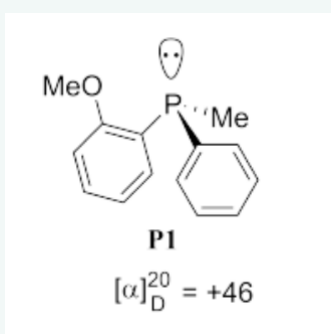
Por tanto, la opción compatible es

(B), mecanismo (S5).

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: El potencial de las fosfinas

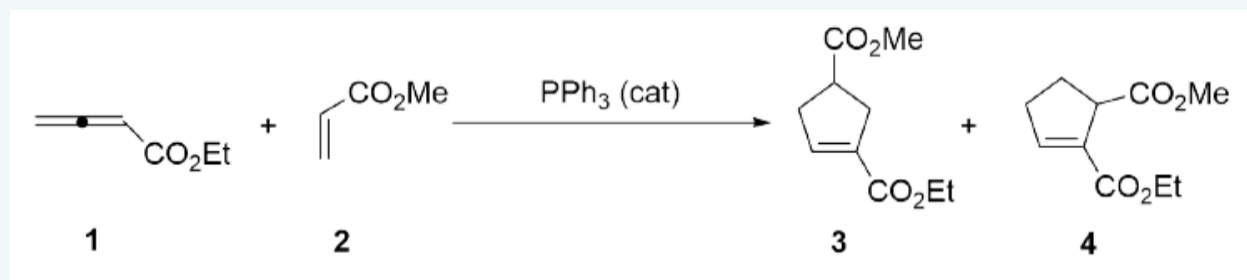
Las **fosfinas** son los análogos fosforados de las aminas. También poseen un par de electrones no compartidos en el átomo de fósforo y, por tanto, presentan basicidad de Lewis o nucleofilia. Sin embargo, a diferencia de las aminas terciarias, las fosfinas quirales como **P1**, con tres sustituyentes diferentes, pueden aislarse como enantiómeros puros. Las fosfinas quirales se utilizan a menudo como ligandos quirales en la catálisis con metales de transición.



6.1 Utilizando el símbolo R/S , asigne la configuración absoluta de **P1**.

En las dos últimas décadas, con el rápido desarrollo de la organocatálisis, han surgido numerosas reacciones sintéticas catalizadas por fosfinas nucleófilas. Entre ellas, una de las más conocidas es la reacción de cicloadición (3+2) de Lu, desarrollada por primera vez por el científico chino Xiyan Lu. Por ejemplo, bajo la catálisis de la trifenilfosfina, el alenoato de etilo **1** y el acrilato de metilo **2** producen fácilmente dos derivados del ciclopenteno, **3** (mayoritario) y **4** (minoritario).

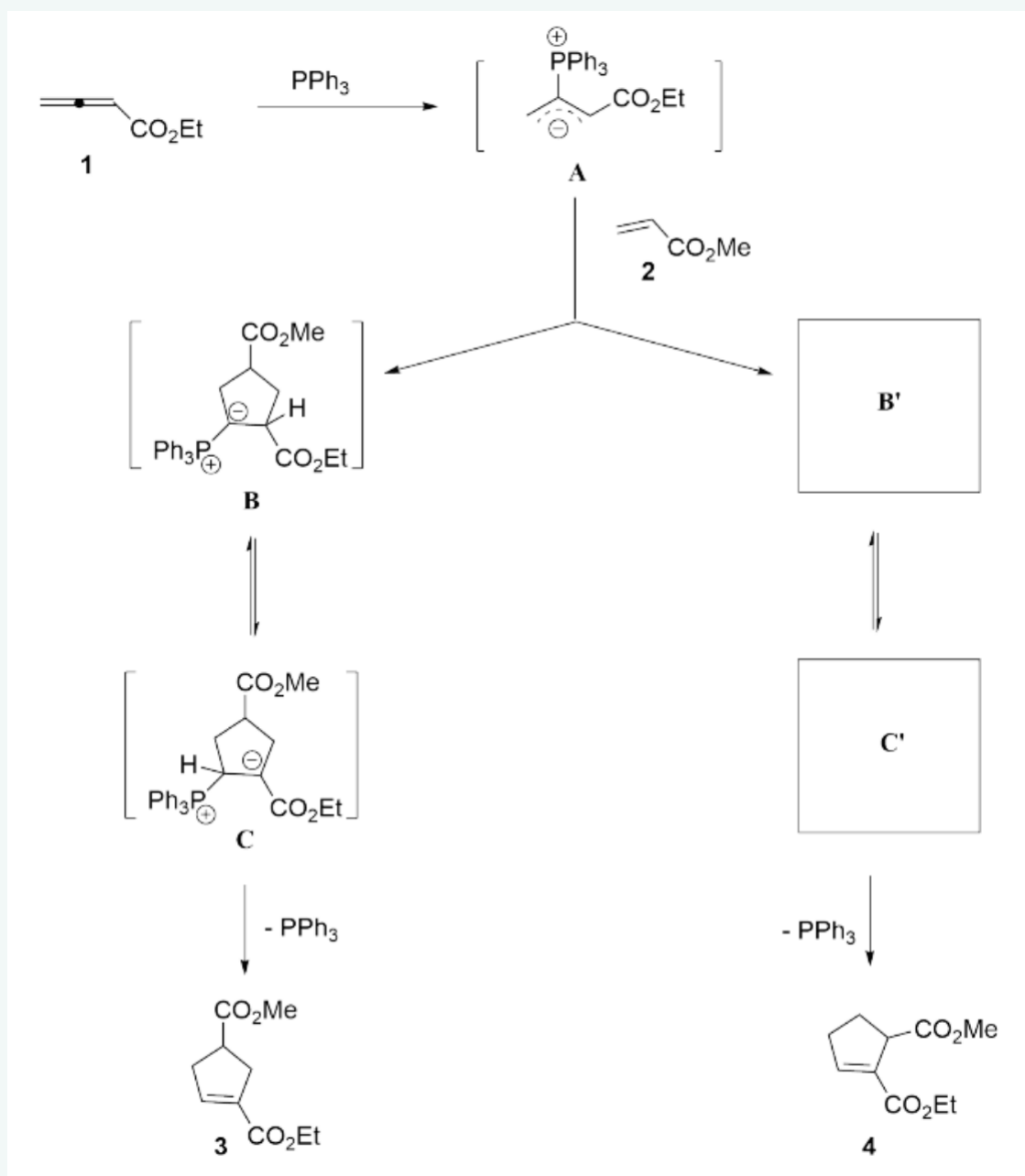
Cicloadición (3+2) de Lu:



Según un mecanismo generalmente aceptado, la reacción (3+2) de Lu es una reacción de cicloadición *formal*. Inicialmente, el catalizador trifenilfosfina experimenta una adición nucleófila al alenoato de etilo **1** para generar un intermedio zwitteriónico **A**, que posteriormente se cicla con el acrilato de metilo **2** por dos vías. En la vía que conduce al compuesto **3**, un intermedio de tipo iluro de fósforo **B**, generado *in situ*, se convierte reversiblemente en el intermedio **C** mediante una transferencia de protón; **C** experimenta una eliminación que proporciona el producto mayoritario **3** y libera el catalizador de fosfina. En la vía que conduce al compuesto **4**, se forma un intermedio de

tipo iluro de fósforo **B'**, que también se convierte reversiblemente en el intermedio **C'** mediante una transferencia de protón; **C'** experimenta una eliminación que da el producto minoritario **4** y regenera el catalizador de fosfina.

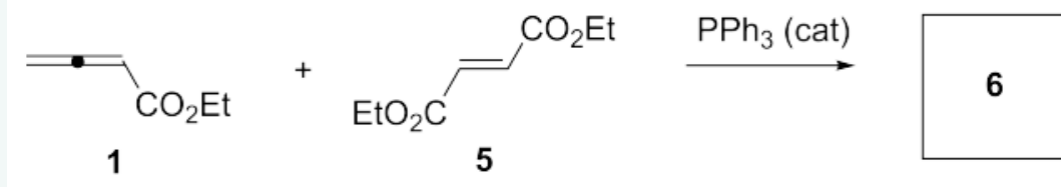
Mecanismo:



6.2 Dibuje las dos estructuras resonantes principales que contribuyen al híbrido de resonancia **A** mostrado (no se considera la participación del grupo éster y no se requiere la estereoquímica).

6.3 Dibuje las estructuras de los intermedios **B'** y **C'** (no se requiere la estereoquímica).

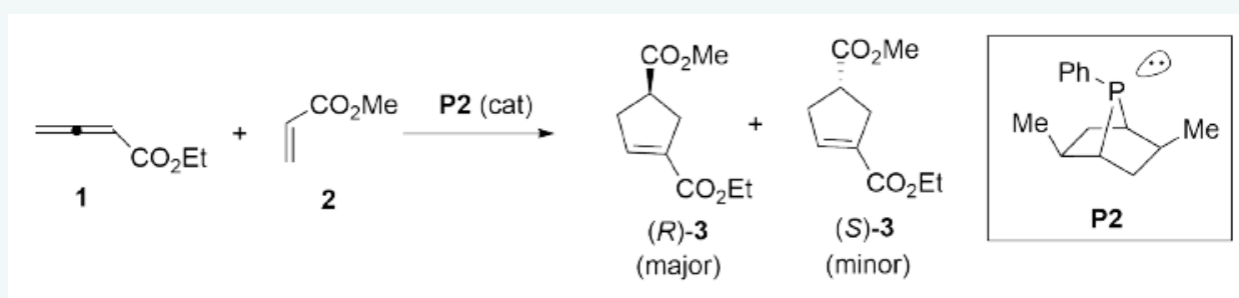
En condiciones similares, el alenoato de etilo **1** y el fumarato de dietilo **5** proporcionan fácilmente el producto de cicloadición correspondiente **6**.



6.4 Dibuje la estructura del compuesto **6** (no se requiere la estereoquímica).

La reacción de cicloadición (3+2) de Lu asimétrica puede llevarse a cabo fácilmente utilizando catalizadores de fosfina quirales. Por ejemplo, bajo la catálisis de una fosfina bicíclica quiral **P2**, el alenoato de etilo **1** y el acrilato de metilo **2** proporcionaron fácilmente un producto de cicloadición **3** enriquecido enantioméricamente, con un ee (exceso enantiomérico) del 80%.

Cicloadición (3+2) de Lu asimétrica:



Ecuación para calcular el ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

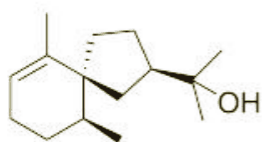
n_{major} = cantidad del enantiómero mayoritario

n_{minor} = cantidad del enantiómero minoritario

6.5 Marque con asteriscos los centros de quiralidad de la fosfina quiral **P2**. (Nota: se descontarán puntos por cada asterisco incorrecto hasta llegar a 0 puntos)

6.6 Indique la relación $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ del producto **3**.

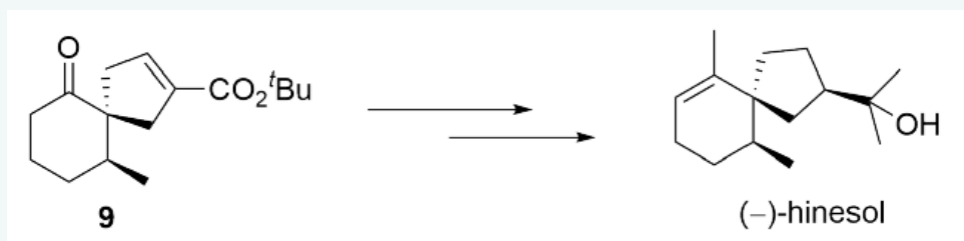
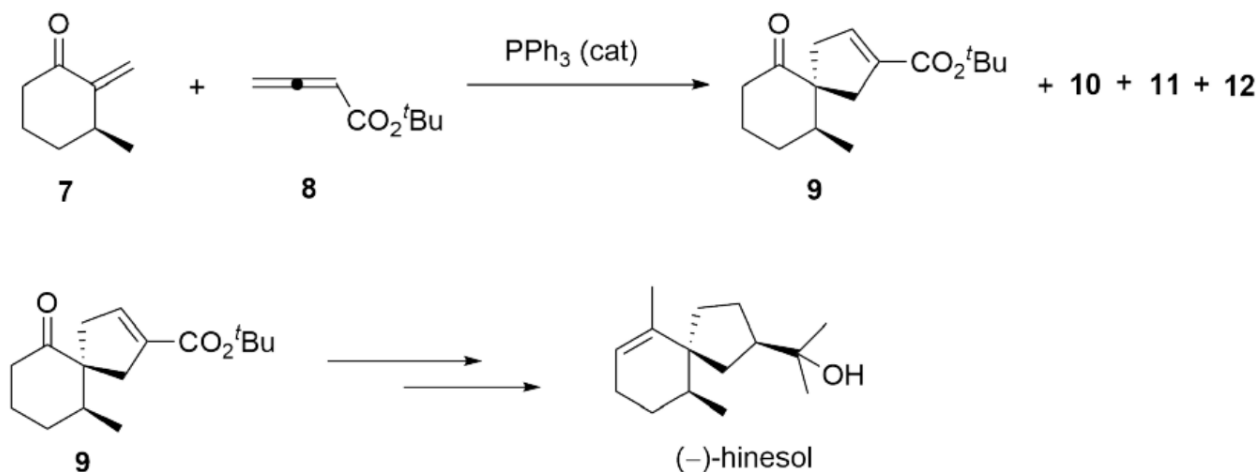
La reacción de cicloadición (3+2) de Lu es una herramienta versátil en síntesis orgánica. Por ejemplo, se utilizó con éxito para sintetizar (–)-hinesol, un componente importante de la planta medicinal china Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Bajo la catálisis de PPh_3 , una ciclohexanona quiral **7** se cicló con alenoato de terc-butilo **8**, dando un producto mayoritario **9** y tres productos minoritarios **10**, **11** y **12**. Todos los productos minoritarios **10–12** son isómeros de **9**. El compuesto **9** podía transformarse fácilmente en (–)-hinesol mediante un proceso de varias etapas.



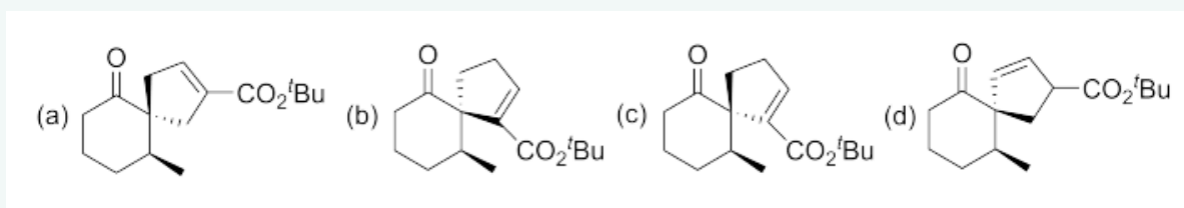
(-)-hinesol



Chang Zhu



6.7 Entre los siguientes compuestos, elija cuál no pertenece a los productos minoritarios 10–12.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** *R*. **P1** es (*R*)-metil(2-metoxifenil)(fenil)fosfina: COc1ccccc1[P@](C)(c1ccccc1).
- **6.2:** Las dos formas contribuyentes del zwitterión alílico de β -trifenilfosfonio **A** son:
- **Forma contribuyente con un carbanión en α :** C=C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)[CH-]C(=O)OCC

- **Forma contribuyente con un carbanión en y:** [CH2-]C([P+](c1cccc1)(c1cccc1)c1cccc1)=CC(=O)OCC
- **6.3:**
- **B'**, el iluro cíclico de trifenilfosfonio: [C-]1([P+](c2cccc2)(c2cccc2)c2cccc2)C(C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **C'**, el enolato de éster con un grupo fosfonio formado por transferencia de protón: C1([P+](c2cccc2)(c2cccc2)c2cccc2)[C-](C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **6.4:** **6** es ciclopent-3-eno-1,2,3-tricarboxilato de trietilo: CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OCC)C1C(=O)OCC.
- **6.5:** Marque **cuatro átomos de carbono**: los dos carbonos cabeza de puente unidos al fósforo y los dos carbonos del anillo que llevan un grupo metilo. Son **C1, C2, C4 y C5** del esqueleto de 7-fosfabiciclo[2.2.1]heptano. **No marque el fósforo.**
P2, 2,5-dimetil-7-fenil-7-fosfabiciclo[2.2.1]heptano: C[C@H]1C[C@@H]2[C@@H](C)C[C@H]1P2c1cccc1.
- **6.6:** $n_{\text{mayor}}/n_{\text{minor}} = 9$, o 9 : 1; la mezcla contiene **90% de (R)-3 y 10% de (S)-3**.
- **6.7: (d)** no pertenece a estos productos. Es (5S,6S)-6-metil-10-oxoespiro[4.5]dec-3-eno-2-carboxilato de terc-butilo, cuya configuración en C2 no se especifica: O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2.

Solución

6.1

Para un átomo de fósforo piramidal, el par de electrones no compartidos se trata como el grupo de menor prioridad. El orden CIP es

2-metoxifenil > fenil > metil > par de electrones no compartidos.

Los tres grupos orgánicos comienzan por un átomo de carbono. En la siguiente comparación, los grupos aromáticos tienen prioridad sobre el metilo, y el oxígeno en posición orto distingue el 2-metoxifenilo del fenilo.

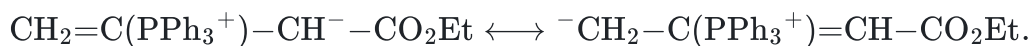
En el dibujo, el enlace al fenilo es una cuña sólida dirigida hacia el observador, mientras que el metilo queda por detrás del plano de la página. Al orientar el par de electrones no compartidos de menor prioridad alejándolo del observador, la secuencia 1 → 2 → 3 queda en sentido horario. Por tanto, **P1 es R**.

La rotación óptica positiva indicada en la figura no establece por sí sola una configuración *R*; la asignación se deriva de la geometría molecular y de las prioridades CIP.

6.2

Los reactivos de partida relevantes aquí son el buta-2,3-dienoato de etilo, o **alenoato de etilo 1**, C=CC(=O)OCC, y la **trifenilfosfina**, P(c1cccc1)(c1cccc1)c1cccc1.

Designe como α el carbono del alenoato adyacente al éster, como β el carbono central del aleno y como γ el carbono del metileno terminal. El fósforo ataca a β , y los electrones π del enlace α - β se desplazan hacia α . Esto da la primera forma contribuyente:



Para obtener la segunda forma contribuyente, desplace el par de electrones no compartidos del carbono α hacia el enlace α - β y desplace los electrones π del enlace β - γ hacia γ .

Así, en los dibujos solicitados:

- El fósforo tiene carga positiva y está unido a β en **ambas** formas contribuyentes.
- Una forma contribuyente tiene un doble enlace β - γ y una carga negativa en α .
- La otra tiene un doble enlace α - β y una carga negativa en γ .
- El grupo éster permanece inalterado.

Estas son formas resonantes de un mismo zwitterión, no especies que se interconvierten por transferencia de protón.

6.3

El alqueno que participa en la reacción es el **acrilato de metilo 2**, o prop-2-enoato de metilo, $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$.

Los dos productos son:

- **3**, 4-(metoxycarbonil)ciclopent-1-eno-1-carboxilato de etilo: $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}=\text{CCC}(\text{C}(=\text{O})\text{OC})\text{C1}$.
- **4**, 5-(metoxycarbonil)ciclopent-1-eno-1-carboxilato de etilo: $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}=\text{CCCC1C}(=\text{O})\text{OC}$.

En la vía minoritaria, el extremo γ de **A** se une al carbono terminal del acrilato de metilo. El carbanión resultante, derivado del acrilato, cierra el anillo al unirse al carbono α del alenoato, produciendo **B'**.

Para realizar un dibujo preciso, numere consecutivamente el anillo de cinco miembros de la siguiente manera:

Átomo del anillo	Origen	Sustitución en B'
1	Carbono β del alenoato	PPh_3^+ , carga negativa en el carbono, sin hidrógeno
2	Carbono α del alenoato	CO_2Et y un hidrógeno
3	Carbono del acrilato que lleva el grupo éster	CO_2Me y un hidrógeno
4	Carbono terminal del acrilato	Metileno
5	Carbono γ del alenoato	Metileno

Todos los enlaces del anillo en **B'** son simples. Las cargas formales adyacentes en el carbono 1 del anillo y en el fósforo identifican al iluro de fósforo.

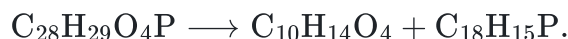
Para dibujar **C'**, transfiera el hidrógeno del carbono 2 del anillo al carbono 1:

- El carbono 1 pasa a ser neutro y lleva un hidrógeno y PPh_3^+ .
- El carbono 2 lleva la carga negativa y CO_2Et , sin hidrógeno.

- El resto de la conectividad permanece inalterado.

Finalmente, el par de electrones no compartidos del carbono 2 forma el doble enlace carbono 1–carbono 2. El enlace carbono–fósforo se rompe y sus electrones regresan al fósforo, liberando trifenilfosfina y dando **4**.

La eliminación está ajustada en cuanto al número de átomos:



La cicloadición global, para cualquiera de los dos regioisómeros, es



6.4

El **fumarato de dietilo 5**, (*E*)-but-2-enedioato de dietilo, es $\text{CCOC}(=\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$.

Cada uno de sus dos carbonos del alqueno lleva un grupo etoxicarbonilo. Ambos carbonos se incorporan al nuevo anillo de cinco miembros conservando esos sustituyentes. El alenoato aporta los otros tres carbonos del anillo y el tercer éster.

Por consiguiente, **6** tiene:

- Un grupo CO_2Et en un carbono del alqueno.
- Un grupo CO_2Et en cada uno de dos carbonos saturados adyacentes del anillo.

Las dos orientaciones posibles del fumarato dan la misma constitución porque el fumarato es simétrico. No se requiere ninguna especificación estereoquímica.

La ecuación global ajustada es



6.5

Hay **cuatro centros de quiralidad** en **P2**:

1. **Los dos carbonos del anillo que llevan un grupo metilo, C2 y C5.** Cada uno está unido a un hidrógeno, a un metilo y a dos recorridos diferentes a través del esqueleto bicíclico.
2. **Los dos carbonos cabeza de puente, C1 y C4.** Cada uno está unido a un hidrógeno, al fósforo y a dos recorridos carbonados diferentes; uno de los recorridos encuentra inmediatamente un carbono que lleva un grupo metilo, mientras que el otro encuentra un carbono de un grupo metileno.

Coloque un asterisco en cada uno de estos cuatro carbonos.

Los dos ligandos carbonados unidos al fósforo son equivalentes dentro de la estructura estereoquímica. Por tanto, el fósforo no tiene tres sustituyentes orgánicos distinguibles y **no es un centro de quiralidad adicional**.

El SMILES isomérico de la respuesta recoge las configuraciones de los cuatro carbonos; no reproduce la perspectiva particular utilizada para dibujar la estructura de jaula.

6.6

Sea

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

Utilizando el ee del 80% dado,

$$\frac{r-1}{r+1} = 0.80,$$

por lo que

$$r-1 = 0.80r + 0.80, \quad 0.20r = 1.80, \quad \boxed{r = 9}.$$

De forma equivalente,

$$x_{\text{major}} = \frac{1+0.80}{2} = 0.90, \quad x_{\text{minor}} = \frac{1-0.80}{2} = 0.10.$$

La relación es adimensional. Los enantiómeros son:

- **Mayoritario (*R*)-3:** (4*R*)-4-(metoxicarbonil)ciclopent-1-eno-1-carboxilato de etilo, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.
- **Minoritario (*S*)-3:** (4*S*)-4-(metoxicarbonil)ciclopent-1-eno-1-carboxilato de etilo, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.

6.7

Los compuestos de partida son:

- **7**, (3*S*)-3-metil-2-metilidenciclohexan-1-ona: C=C1[C@H](C)CCCC1=O.
- **8**, buta-2,3-dienoato de terc-butilo: C=C=CC(=O)OC(C)(C)C.

Su cicloadición tiene la ecuación molecular ajustada



Se conserva el estereocentro preexistente que lleva el grupo metilo. Son posibles dos conectividades regioisoméricas, y cada una puede dar cualquiera de las dos configuraciones en el nuevo centro espiránico. Estas producen **cuatro productos en total**: el producto mayoritario **9** y los tres productos minoritarios representados por **(a)**, **(b)** y **(c)**.

Sus identidades son:

Estructura	Nombre	SMILES
9	(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-6-metil-10-oxoespiro[4.5]dec-2-eno-2-carboxilato de terc-butilo	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(a)	(5 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-6-metil-10-oxoespiro[4.5]dec-2-eno-2-carboxilato de terc-butilo	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(b)	(5 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-6-metil-10-oxoespiro[4.5]dec-1-eno-1-carboxilato de terc-butilo	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>
(c)	(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-6-metil-10-oxoespiro[4.5]dec-1-eno-1-carboxilato de terc-butilo	<chem>O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>

Así, **(a)** es el epímero de **9** en el centro espiránico, mientras que **(b)** y **(c)** son las dos configuraciones en el centro espiránico del regioisómero alternativo.

En todos estos productos, la eliminación de la fosfina forma un doble enlace en el que participa el **carbono α del alenoato que lleva el grupo éster**. En consecuencia, el éster está conjugado con el doble enlace del anillo.

En **(d)**, el éster está unido a un carbono **saturado** del anillo y el doble enlace se encuentra en otra posición. Esa conectividad no resulta de ninguna de las dos vías de cicloadición/eliminación ilustradas. Por tanto,

(d) no pertenece a los productos 10–12.

La configuración del estereocentro adicional, saturado y portador del grupo éster en **(d)** no se especifica en el dibujo.

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

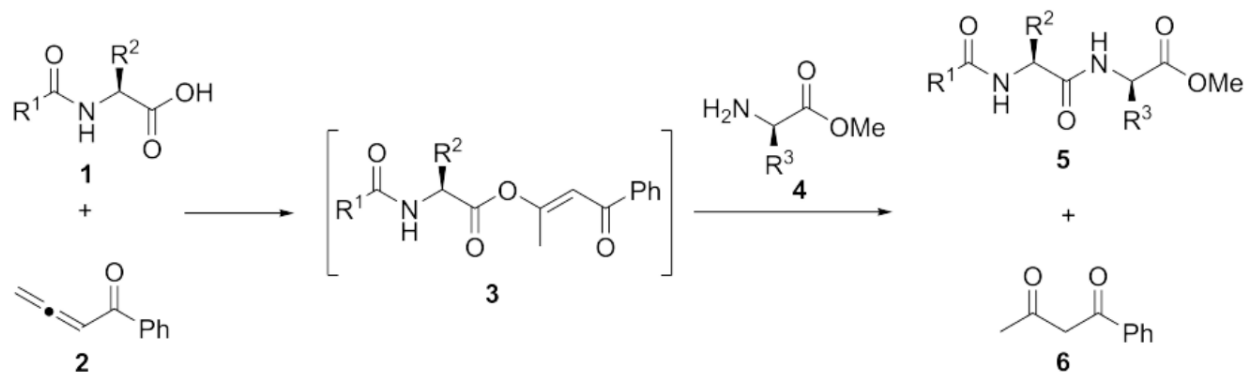
Problema 7: Moléculas orgánicas en la vida

La síntesis de péptidos y proteínas complejas es una tarea difícil. El 17 de septiembre de 1965, científicos chinos sintetizaron artificialmente insulina bovina cristalina por primera vez, lo que supuso un paso crucial en la exploración del secreto de la vida y abrió la era de la síntesis de proteínas.

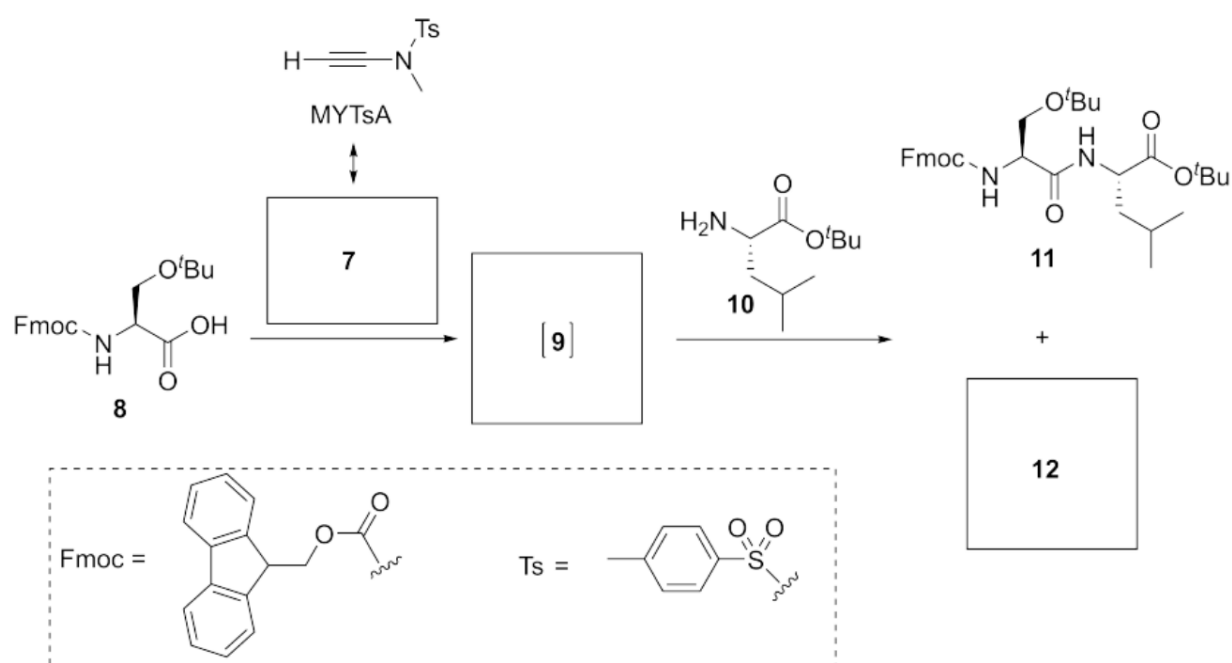


Sello emitido con motivo del 50.º aniversario (2015) de la primera síntesis de insulina bovina cristalina.

El acoplamiento de grupos de ácido carboxílico con grupos amina para formar un enlace amida es la reacción más elemental en la síntesis de péptidos y proteínas. Se ha descrito que la alenona **2** puede activar el ácido carboxílico **1** en condiciones de reacción suaves, formando el intermedio **3**. A continuación, el intermedio **3** reacciona con la amina **4** para dar la amida **5** con un alto rendimiento, junto con el subproducto **6**.

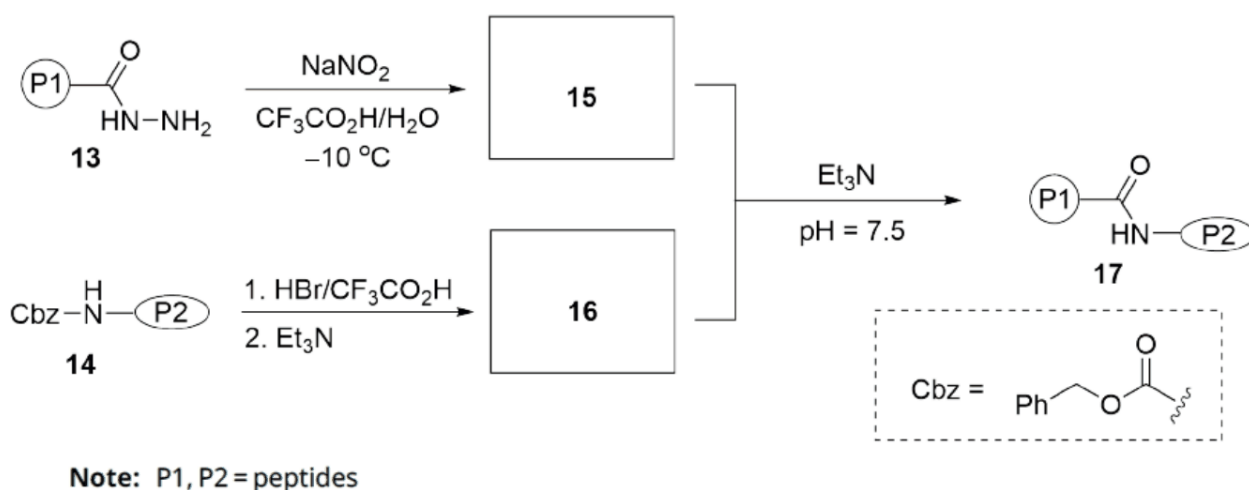


De manera similar, la *N*-etinil-*N*-metil-*p*-toluenosulfonamida (MYTsA), con su estructura de resonancia principal **7** (no se considera la participación del grupo Ts), puede activar un ácido carboxílico del mismo modo que la alenona **2**.



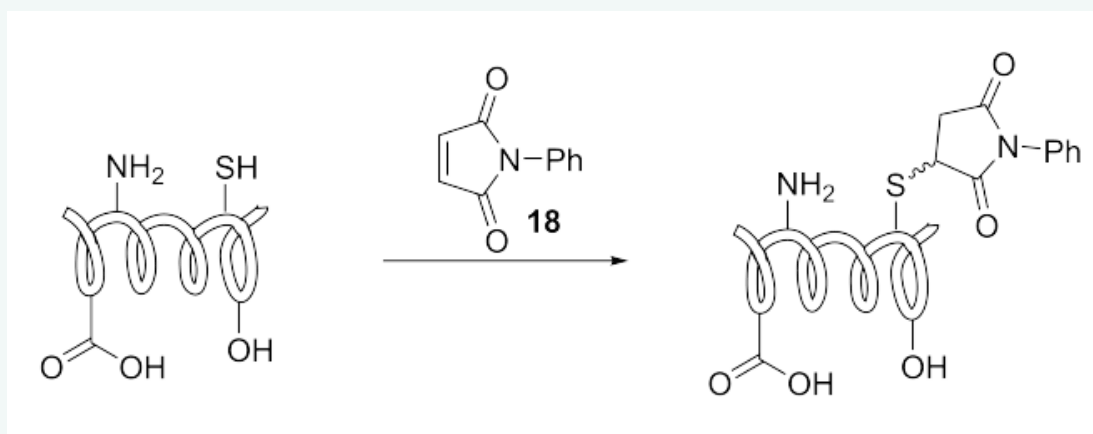
7.1 Dibuje las estructuras de **7**, del intermedio **9** y del compuesto **12**. Indique la estereoquímica de todos los centros estereogénicos.

A medida que aumenta la longitud de la cadena peptídica, la formación de enlaces amida se vuelve más difícil, y los métodos de condensación convencionales no son aplicables a la síntesis de proteínas. En la primera síntesis de insulina bovina cristalina, se desarrolló un método basado en la química de la acilhidrazina **13** para lograr el difícil acoplamiento amídico entre dos péptidos. Como muestran las siguientes ecuaciones, el compuesto **15** reacciona con **16** sin dificultad en presencia de trietilamina.

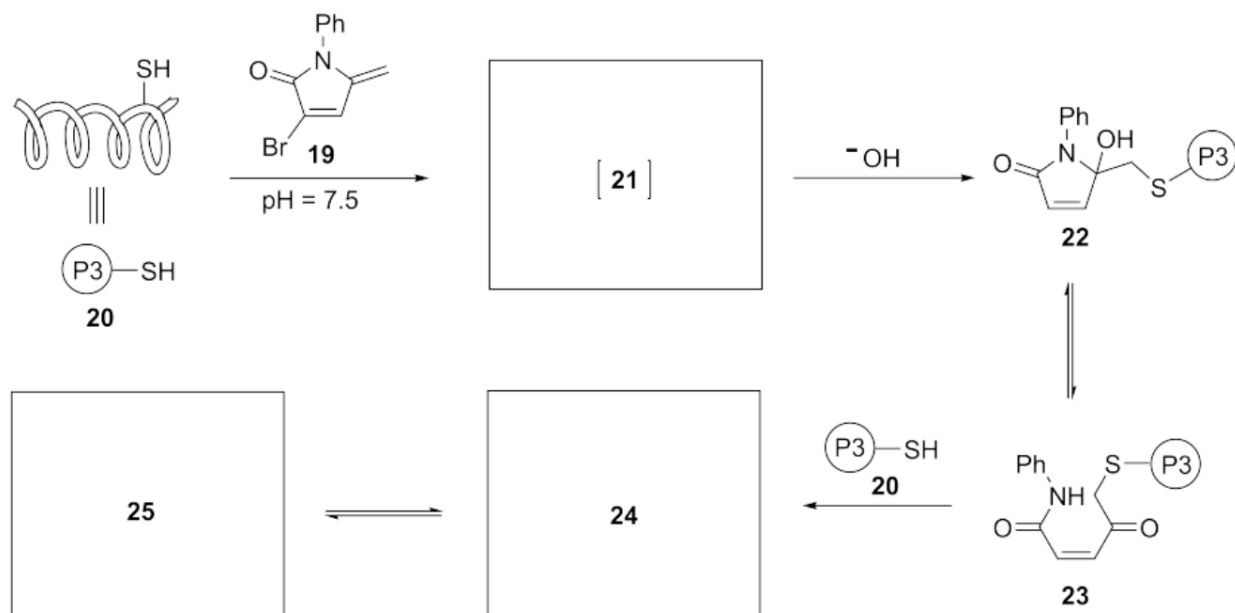


7.2 Dibuje las estructuras de los compuestos **15** y **16**.

Además de la síntesis *de novo*, los científicos pueden modificar proteínas existentes. Aunque en la superficie de una proteína hay múltiples sitios reactivos, como grupos amino, grupos tiol y grupos carboxilo, los grupos tiol, que son los más nucleófilos, son el sitio preferido cuando la proteína se trata con reactivos electrófilos como la *N*-fenilmaleimida **18** mediante una adición de Michael.



Se propuso que, en condiciones ligeramente básicas ($\text{pH} = 7.5$), el reactivo **19** reacciona con el grupo tiol de la proteína **20** para dar un intermedio neutro **21**, que es atacado por el ion hidróxido para dar el compuesto **22**. El compuesto **22** puede estar en equilibrio con una forma acíclica **23** y, posteriormente, reaccionar con otra proteína **20**. El producto mayoritario resultante puede existir tanto en la forma acíclica **24** como en la forma cíclica **25**, de manera similar al equilibrio entre **22** y **23**.



7.3 Dibuje las estructuras del intermedio **21** y de los compuestos **24** y **25**. No es necesario indicar la estereoquímica.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En los SMILES siguientes, [* : 1] y [* : 2] representan los residuos peptídicos P1 y P2 no especificados. [* : 3] y [* : 4] representan **dos copias distintas** del residuo proteico P3. Sus estructuras internas no se especifican en el problema.

- **7.1**
- **7:** La estructura contribuyente de resonancia de MYTsA de tipo ceteniminio-carbanión con separación de cargas:



SMILES: [CH-]=C=[N+] (C) S (=O) (=O) c1ccc (C) cc1

- **9: N-Fmoc-O-terc-butil-L-serinato de 1-[metil(tosil)amino]etenilo**, el éster enólico activado. El centro estereogénico de la serina conserva la configuración *S*.

SMILES: O=C (OCC1c2ccccc2-c2ccccc21) N [C@@H] (COC (C)

(C) C) C (=O) OC (=C) N (C) S (=O) (=O) c1ccc (C) cc1 - **12: N-Acetil-N-metil-4-metilbencenosulfonamida**, también denominada N-metil-N-tosilacetamida.

SMILES: CC (=O) N (C) S (=O) (=O) c1ccc (C) cc1

- **7.2**
- **15:** La **azida de acilo del péptido P1**, $\text{P}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{N}_3$.

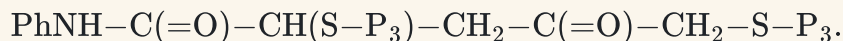
SMILES: [* : 1] C (=O) N = [N+] = [N-] - **16:** El **péptido P2 con su grupo amino terminal libre**, $\text{H}_2\text{N}-\text{P}_2$.

SMILES: N [* : 2]

- 7.3

- **21: 3-Bromo-1-fenil-5-[(P3-sulfanil)metil]-1,3-dihidro-2H-pirrol-2-ona**, una lactama enamínica bromada neutra.

SMILES: O=C1C(Br)C=C(CS[*:3])N1c1ccccc1 - **24: N-Fenil-4-oxo-2,5-bis(P3-sulfanil)pentanamida:**



SMILES: O=C(Nc1ccccc1)C(S[*:4])CC(=O)CS[*:3] - **25: 5-Hidroxi-1-fenil-3-(P3-sulfanil)-5-[(P3-sulfanil)metil]pirrolidin-2-ona**, el hemiaminal cíclico de **24**.

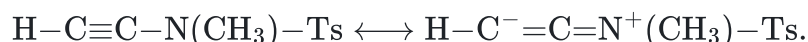
SMILES: O=C1C(S[*:4])CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1

Solución

7.1 — Activación mediante MYTsA y formación del enlace peptídico

MYTsA es **N-etinil-N-metil-4-metilbencenosulfonamida**, SMILES C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1.

La donación del par de electrones no compartido del nitrógeno al alquino adyacente, acompañada del desplazamiento de un par de electrones π del alquino hacia el carbono terminal, da lugar a la estructura contribuyente de resonancia **7**:



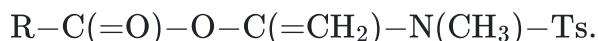
Así, el carbono terminal lleva la carga formal negativa y el nitrógeno lleva la carga formal positiva. Se trata de una relación de resonancia, no de un equilibrio entre compuestos distintos.

El ácido **8** es **N-Fmoc-O-terc-butil-L-serina**, SMILES O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)O.

Representémoslo como RCO_2H , dando por implícita su estereoquímica existente. La adición al triple enlace de la inamida sitúa el protón del ácido en el carbono terminal y su oxígeno carboxilato en el carbono adyacente al nitrógeno:



El producto es **9**. Su enlace éster recién formado es, concretamente,



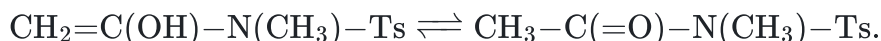
El doble enlace termina en un grupo metileno, por lo que no presenta estereoquímica E/Z .

En el centro estereogénico de la serina, el orden de prioridad es: nitrógeno del grupo amino, carbono del grupo carboxilo, carbono de la cadena lateral y, por último, hidrógeno. La configuración mostrada en **8** es S , y se conserva en **9** porque no se rompe ningún enlace en ese centro estereogénico. Por tanto, al dibujar la estructura con la misma orientación que **8**, debe conservarse la cuña sólida hacia la cadena lateral de la serina.

La amina **10** es **L-leucinato de terc-butilo**, SMILES N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C. Si la representamos como $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$, su nitrógeno ataca el **carbonilo del grupo acilo del aminoácido** de **9**. El colapso del intermedio tetraédrico da lugar al enlace peptídico:



El fragmento saliente se protona inicialmente para dar **1-[metil(tosil)amino]eten-1-ol**, SMILES C=C(O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1. Este se tautomeriza a **12**:



El producto **11** es el **éster terc-butílico de N-Fmoc-O-terc-butyl-L-seril-L-leucina**, SMILES O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C.

Ambos centros estereogénicos de los aminoácidos conservan sus configuraciones *S*. Las dos ecuaciones de acoplamiento anteriores están ajustadas en cuanto a los átomos; no se libera ninguna molécula de agua independiente en estas etapas.

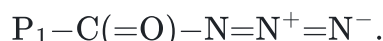
7.2 — Acoplamiento de fragmentos peptídicos mediante azidas de acilo

El compuesto **13** es la **hidrazida de acilo del péptido P1**, SMILES [*:1]C(=O)NN.

El nitrito en medio ácido convierte su grupo hidrazida en una azida de acilo mediante nitrosación y deshidratación. La ecuación iónica neta ajustada es



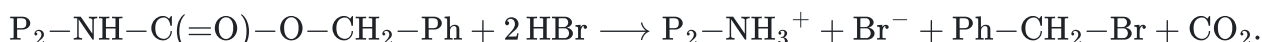
Por tanto, **15** es la azida de acilo identificada anteriormente. Una representación válida de su grupo azida con las cargas explícitas es



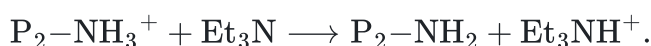
La baja temperatura, -10°C , permite utilizar la azida de acilo en el acoplamiento posterior.

El compuesto **14** es el **péptido P2 protegido con N-Cbz**, SMILES O=C(OCc1ccccc1)N[*:2].

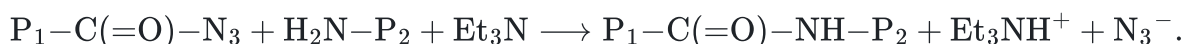
El bromuro de hidrógeno escinde el grupo protector bencilo, y el carbamato restante se descarboxila. Escrita con bromuro como contraión del amonio, la reacción ajustada es



El **ion amonio del péptido P2** formado inicialmente tiene el SMILES [NH3+][*:2]. La trietilamina libera la amina libre **16**:



A continuación, la amina **16** ataca el carbonilo del grupo acilo de **15**. La eliminación de azida y la pérdida de un protón dan lugar al nuevo enlace peptídico. Incluyendo la base, el acoplamiento ajustado es



El producto, **17**, es el **péptido P1-P2 unido mediante un enlace amida**, SMILES [*:1]C(=O)N[*:2].

Las especies pequeñas utilizadas en estas ecuaciones son nitrito, [O-]N=O; protón, [H+]; agua, O; bromuro de hidrógeno, [H]Br; bromuro, [Br-]; bromuro de bencilo, BrCc1ccccc1; dióxido de carbono, O=C=O; trietilamina, CCN(CC)CC; trietilamonio, CC[NH+](CC)CC; y azida, [N-]=[N+]=[N-].

7.3 — Formación del conjugado de dos proteínas

En el anillo de cinco miembros, numere el nitrógeno como **1**, el carbono carbonílico como **2** y los demás carbonos del anillo como **3**, **4** y **5**, consecutivamente.

El reactivo **19** es **3-bromo-5-metilen-1-fenil-1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona**, SMILES

C=C1C=C(Br)C(=O)N1c1ccccc1.

La proteína **20** es el **tiol P3**, SMILES [*:3]S; su forma reactiva de **tiolato** tiene el SMILES [*:3][S-].

El tiolato ataca el carbono metilénico exocíclico terminal en una **adición conjugada 1,6**. El desplazamiento de electrones a través del sistema conjugado da lugar a un enolato, y la protonación en la posición 3 del anillo produce **21** neutro. Utilizando los números en negrita de los compuestos como etiquetas moleculares, la estequiometría es



Una representación precisa de **21** presenta:

- un nitrógeno N-fenilado en la posición 1;
- un carbonilo en la posición 2;
- un grupo CHBr en la posición 3;
- un doble enlace entre las posiciones 4 y 5;
- un sustituyente -CH2-S-P3 en la posición 5.

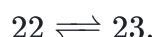
En particular, **el bromo permanece unido en 21**.

A continuación, el hidróxido provoca una sustitución alílica con migración del doble enlace: el oxígeno se une a la posición 5, el doble enlace se desplaza a las posiciones 3-4 y el bromuro sale de la posición 3. La ecuación ajustada es



El hidróxido tiene el SMILES [OH-]. El producto **22** es **5-hidroxi-1-fenil-5-[(P3-sulfanil)metil]-1,5-dihidro-2H-pirrol-2-ona**, SMILES O=C1C=CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1.

El compuesto **22** es un hemiaminal cíclico. La ruptura de su enlace entre el nitrógeno y la posición 5, la formación de un carbonilo en la posición 5 y la transferencia del protón del hidroxilo al nitrógeno dan lugar a **23**. No se incorpora ni se pierde agua:

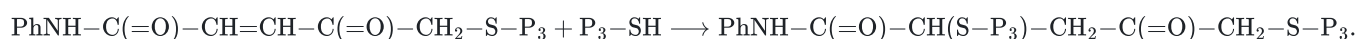


El compuesto **23** es **N-fenil-4-oxo-5-(P3-sulfanil)pent-2-enamida**, SMILES

O=C(Nc1ccccc1)C=CC(=O)CS[*:3]. Su conectividad es



El alqueno está conjugado tanto con un carbonilo de amida como con un carbonilo de cetona. La cetona proporciona una mayor activación como aceptor de Michael porque la donación electrónica del nitrógeno reduce el efecto atractor de electrones del carbonilo de la amida. En consecuencia, el segundo tiol se adiciona predominantemente al carbono del alqueno situado **en posición beta respecto a la cetona**, que es el carbono contiguo al carbonilo de la amida:



Esto identifica **24**, con la segunda proteína unida a través del azufre al carbono adyacente al carbonilo de la amida.

Por último, el nitrógeno de la amida ataca la cetona de forma intramolecular. La transferencia de un protón da lugar al hemiaminal cíclico **25**:

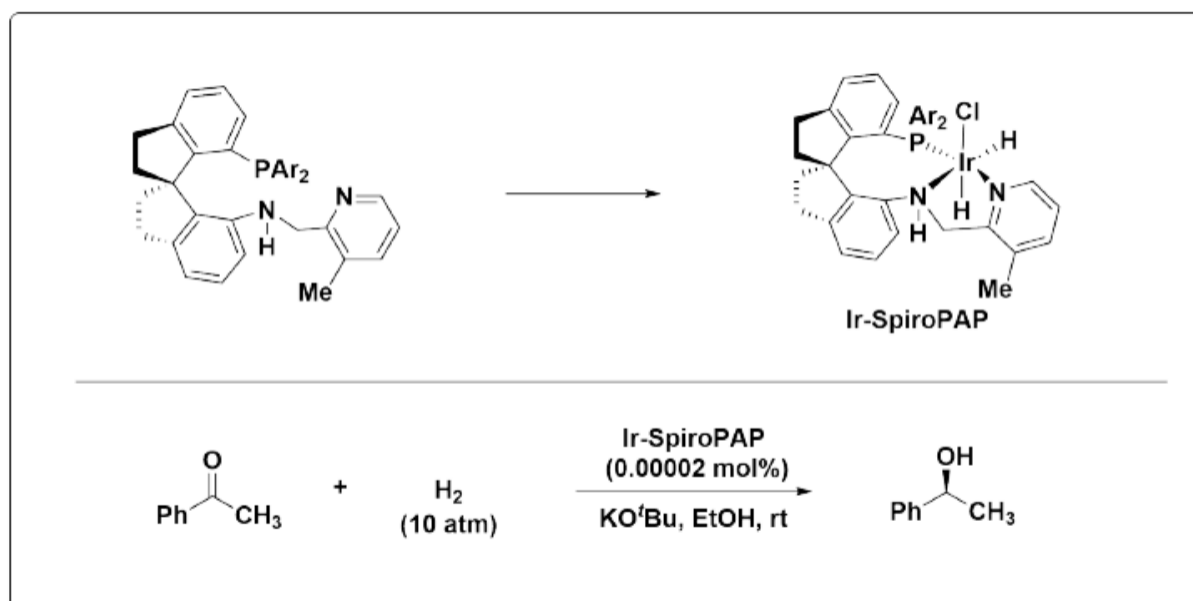


Una representación precisa de **25** es un anillo de cinco miembros que contiene un nitrógeno N-fenilado en la posición 1, un carbonilo en la posición 2, $\text{CH}(\text{S}-\text{P}_3)$ en la posición 3, un metileno en la posición 4 y un carbono que lleva tanto $-\text{OH}$ como $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$ en la posición 5. Los dos grupos P_3 son moléculas de proteína distintas. No se elimina agua durante este cierre del anillo y no es necesario especificar la estereoquímica.

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

Problema 8: Un asombroso catalizador espiro quiral

Los compuestos quirales son importantes para la salud humana; por ejemplo, más del 50% de los medicamentos que se utilizan actualmente en la práctica clínica son enantiómeros únicos de moléculas quirales. Sin embargo, sintetizar moléculas quirales en forma enantioméricamente enriquecida supone un gran desafío. El equipo del profesor Qilin Zhou, de la Universidad de Nankai, en China, desarrolló una serie de catalizadores espiro quirales de elevada actividad, que han llevado la eficiencia de la síntesis asimétrica a un nuevo nivel y se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica. Estos catalizadores pueden proporcionar hasta (alcanzar hasta) un 99.9% de ee y pueden utilizarse con una carga de tan solo 0.00002 mol%. Este resultado de investigación recibió el primer premio del Premio Nacional de Ciencias Naturales de China de 2019.

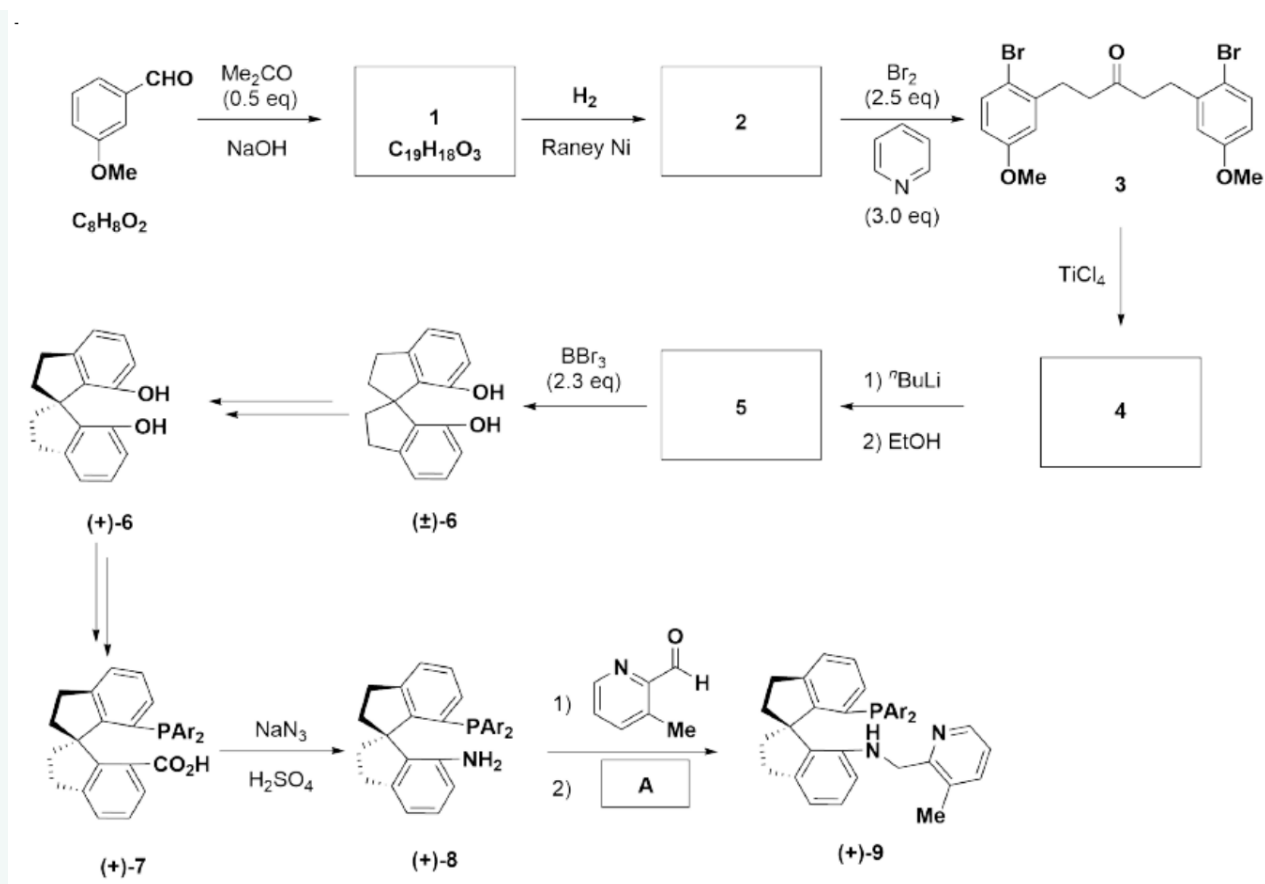


Nota:

$\text{Ar} = 3, 5-(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Parte A

La ruta de síntesis del ligando quiral SpiroPAP se muestra en el siguiente esquema.



Nota:

eq = equivalente

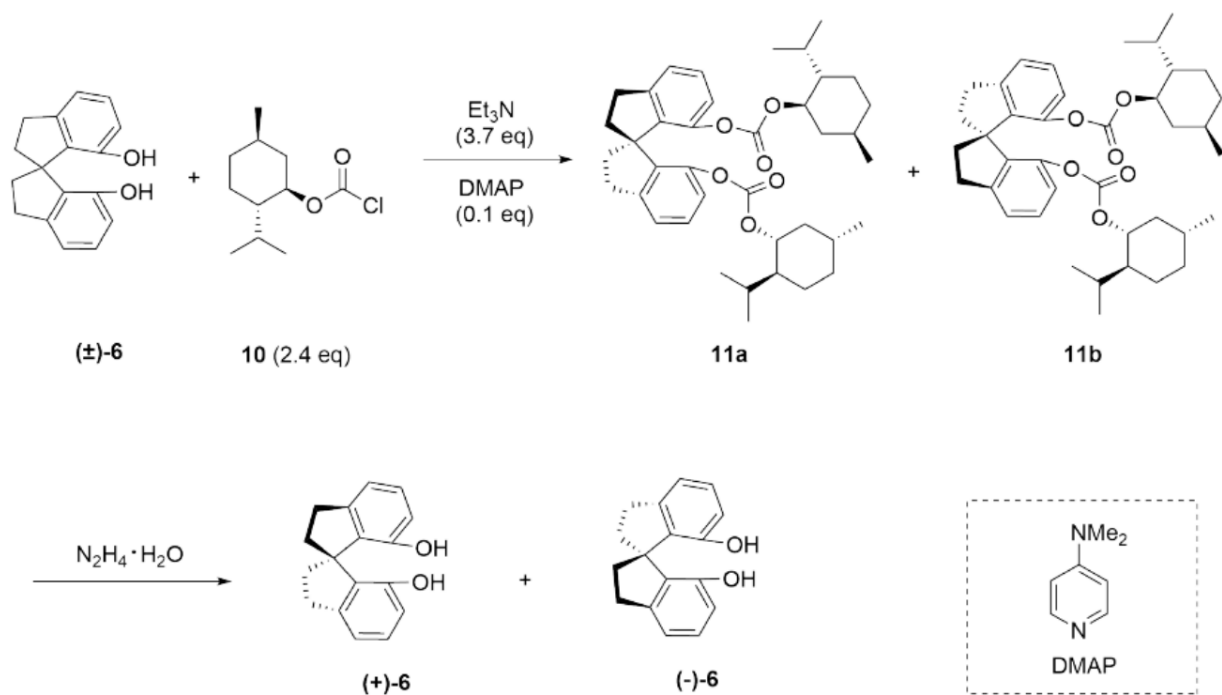
$\text{Ar} = 3, 5-(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.1 Dibuje las estructuras de **1**, **2**, **4**, **5**. (No se considera la estereoquímica).

8.2 De los siguientes reactivos, ¿qué reactivo **A** NO puede utilizarse para la transformación de **8** en **9**?

- (a) $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$
- (b) NaBH_3CN
- (c) NH_2NH_2 , NaOH
- (d) NaBH_4

El compuesto espiro racémico **6** reacciona con cloroformiato de (−)-mentilo (**10**) para generar los compuestos **11a** y **11b**, que pueden separarse mediante cromatografía en columna y someterse posteriormente a hidrazinólisis para obtener (+)-**6** y (−)-**6** ópticamente puros.



Nota:

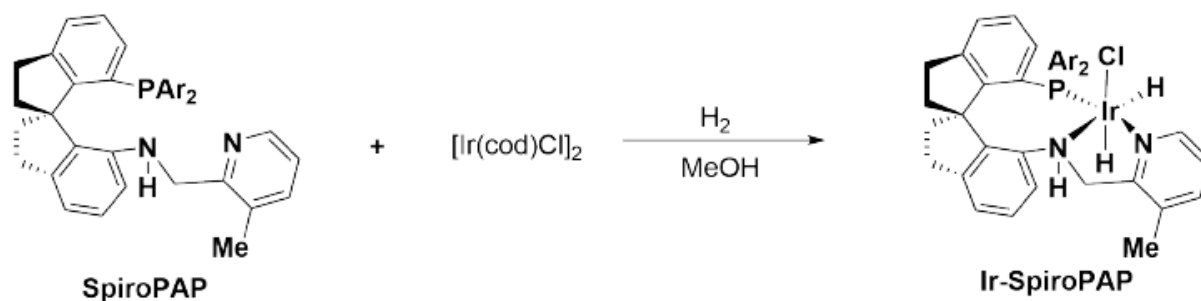
eq = equivalente

8.3 Elija la afirmación correcta de entre las siguientes.

- (a) Los compuestos **11a** y **11b** son un par de enantiómeros.
- (b) Los compuestos **11a** y **11b** son un par de diastereómeros.
- (c) Los compuestos **11a** y **11b** son un par de isómeros *cis-trans*.
- (d) Los compuestos **11a** y **11b** son un par de isómeros conformacionales.

Parte B

El Ir-SpiroPAP se preparó mediante la reacción de SpiroPAP con $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod es cicloocta-1,5-dieno) en MeOH bajo una atmósfera de hidrógeno, como se muestra a continuación.



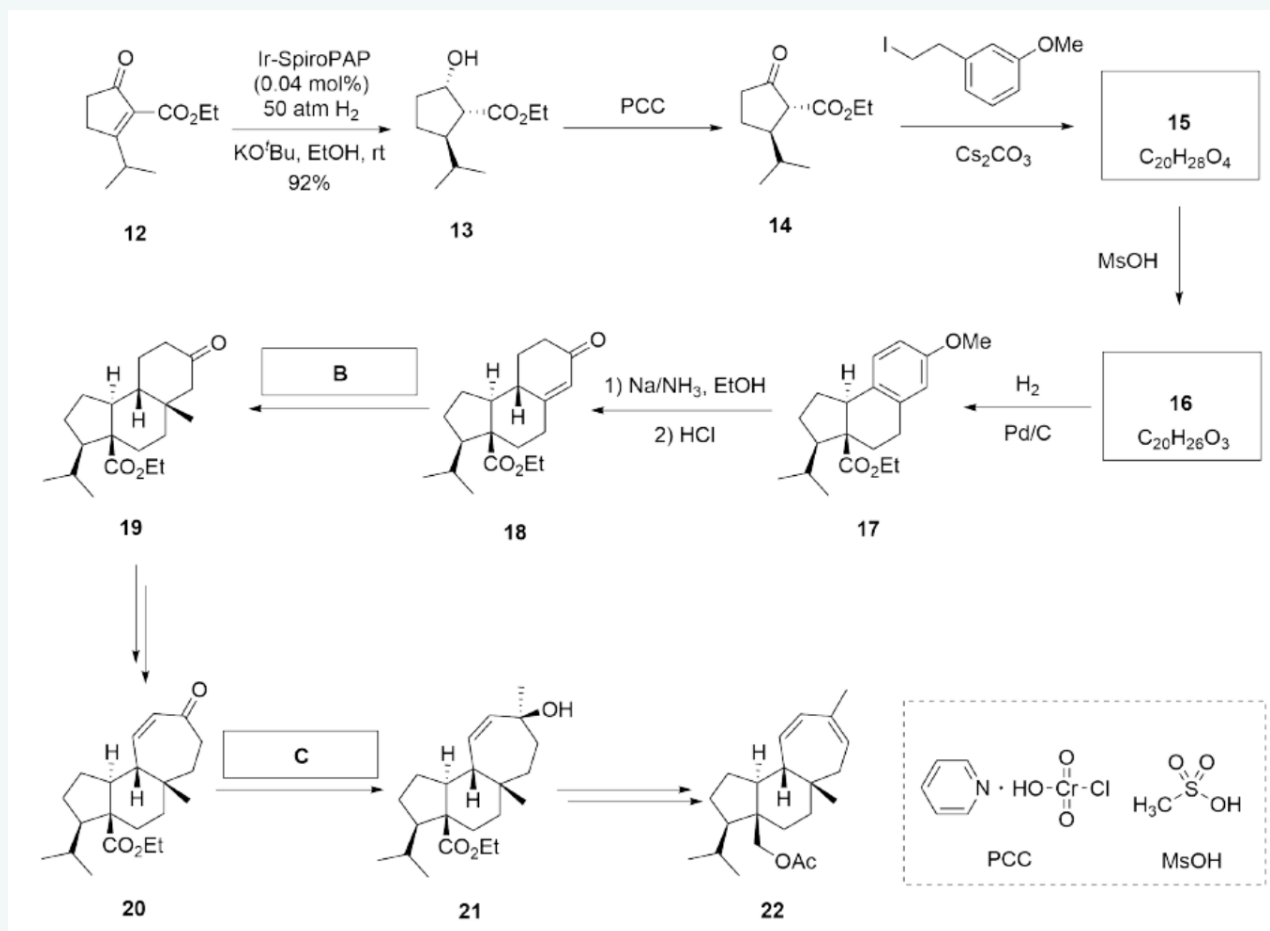
Nota:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-(}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.4 Escriba el número de oxidación del Ir en el catalizador Ir-SpiroPAP.

8.5 Escriba el número de electrones de valencia en los orbitales d del metal Ir en el catalizador Ir-SpiroPAP.

El catalizador espiro quiral Ir-SpiroPAP se utilizó en la síntesis total asimétrica del diterpeno de tipo mulinano **22**, como se muestra a continuación.



8.6 Dibuje las estructuras de **15** y **16**, incluida la estereoquímica apropiada.

8.7 De los siguientes reactivos, elija el mejor para **B**.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

8.8 De los siguientes reactivos, elija el mejor para **C**.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

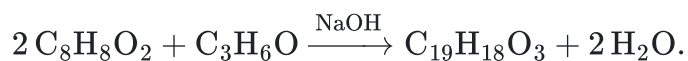
- **8.1**
- **1:** 1,5-Bis(3-metoxifenil)penta-1,4-dien-3-ona.
SMILES: COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1
- **2:** 1,5-Bis(3-metoxifenil)pentan-3-ona.
SMILES: COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1
- **4:** 4,4'-Dibromo-7,7'-dimetoxi-1,1'-espirobiindano.
SMILES: COc1ccc(Br)c2c1C1(CCc3c(Br)ccc(OC)c31)CC2
- **5:** 7,7'-Dimetoxi-1,1'-espirobiindano.
SMILES: COc1cccc2c1C1(CCc3cccc(OC)c31)CC2
- **8.2: (c)** Hidrazina, NN , con hidróxido de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.
- **8.3: (b)** Diastereómeros.
- **8.4:** El número de oxidación del Ir es +3.
- **8.5: Seis electrones d** , es decir, $5d^6$.
- **8.6**
- **15:** (1S,5R)-1-[2-(3-metoxifenil)etil]-2-oxo-5-(propan-2-il)ciclopentano-1-carboxilato de etilo.
SMILES: CCOC(=O)[C@]1(CCc2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C
- **16:** (3R,3aS)-7-Metoxi-3-(propan-2-il)-2,3,4,5-tetrahidro-3aH-ciclopenta[a]naftaleno-3a-carboxilato de etilo.
SMILES: CCOC(=O)[C@]12CCC3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C
Tanto en **15** como en **16**, los grupos etoxycarbonilo e isopropilo son **cis**. En **16**, el doble enlace no aromático se encuentra en el anillo de cinco miembros.
- **8.7: (b)** Metililitio, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, con yoduro de cobre(I), $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$.
- **8.8: (a)** Metililitio, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{CH}_3^-]$, con cloruro de cerio(III), $[\text{Ce}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Solución

8.1 — Estructuras de 1, 2, 4 y 5

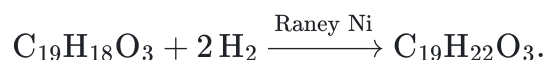
El aldehído de partida es **3-metoxibenzaldehído**, COc1cccc(C=O)c1, y el reactivo cetónico es **acetona**, CC(=O)C.

Formación de 1. La acetona tiene dos grupos metilo enolizables. Por tanto, los 0.5 equivalentes de acetona indicados permiten que dos moléculas de aldehído se condensen con una molécula de acetona. Dos adiciones aldólicas, cada una seguida de deshidratación, dan la dienona conjugada **1**:



Por tanto, dibuje una cetona central con un grupo $-\text{CH}=\text{CH}-(3\text{-methoxyphenyl})$ a cada lado. Su fórmula concuerda con la fórmula proporcionada, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Se omite la estereoquímica de los alquenos, tal como se indica.

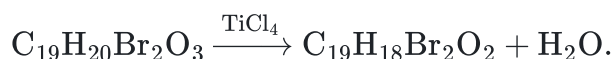
Formación de 2. La hidrogenación reduce ambos dobles enlaces carbono-carbono. La cetona se conserva, como confirma la estructura de **3**:



Por tanto, **2** tiene una cetona central con dos grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$.

Formación de 4. En la cetona dibromada **3** proporcionada, el bromo bloquea una posición orto de cada anillo arílico. El tetracloruro de titanio activa el grupo carbonilo, lo que permite ciclaciones intramoleculares sucesivas de Friedel-Crafts en las dos posiciones orto no bloqueadas.

El carbono carbonílico original se convierte en el carbono espiro común a dos anillos de cinco miembros. El balance orgánico neto es:



Dibuje dos unidades de indano que compartan únicamente su átomo C1. Cada anillo aromático lleva bromo en C4 y metoxi en C7. Así se obtiene **4**, 4,4'-dibromo-7,7'-dimetoxi-1,1'-espirobiindano.

Formación de 5. El butillitio provoca un intercambio bromo-litio en ambos bromuros de arilo. A continuación, el etanol protona los dos sitios carbono-litio, sustituyendo ambos bromos por hidrógeno. Una ecuación global ajustada es:

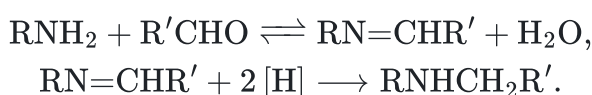


El esqueleto espiro y ambos grupos metoxi permanecen intactos, dando **5**. La posterior escisión de sus éteres metílicos con tribromuro de boro produce los dos grupos fenólicos de **6**, lo que confirma las posiciones de los grupos metoxi.

8.2 — Reactivo A que no puede utilizarse

La transformación es una **aminación reductora**. El grupo amino primario de **8** se condensa primero con **3-metilpiridina-2-carbaldehído**, Cc1ccncc1C=O, formando una imina. La reducción da después la amina secundaria **9**.

Si se utiliza R para representar la porción espiroarílica y R' para el grupo 3-metilpiridin-2-ilo:



Aquí, $2[\text{H}]$ representa los equivalentes formales de hidrógeno aportados por la reducción y la protonación.

Los siguientes reactivos pueden reducir la imina:

- **Triacetoxiborohidruro de sodio:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}-] (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) \text{OC}(\text{C})=\text{O}$
- **Cianoborohidruro de sodio:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3-] \text{C}\equiv\text{N}$
- **Borohidruro de sodio:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4-]$

El borohidruro de sodio es adecuado porque el esquema especifica primero la condensación y después la reducción.

La hidrazina con hidróxido de sodio proporciona las **condiciones de Wolff-Kishner**. Estas convierten un grupo carbonilo en un grupo metileno a través de una hidrazona; no efectúan la reducción requerida de la imina conservando el enlace con el grupo amino de **8**.

Por tanto, **A no puede ser (c).**

8.3 — Relación entre 11a y 11b

Los dos derivados tienen:

- Configuraciones opuestas del esqueleto espiro.
- Las mismas configuraciones en todos los estereocentros de sus grupos mentilo.

Una imagen especular invertiría tanto la configuración espiro como todos los estereocentros de los grupos mentilo. Puesto que solo difiere la configuración espiro, **11a y 11b son diastereómeros.**

Sus diferentes propiedades físicas permiten la separación cromatográfica. La eliminación de los grupos carbonato derivados del mentilo libera después los enantiómeros separados de **6**.

Por tanto, **(b)** es correcta.

8.4 — Número de oxidación del Ir

El complejo representado es neutro. Sus ligandos comprenden:

- Un ligando neutro tridentado fosfina–amina–piridina.
- Un **ligando cloruro**, $[\text{Cl}^-]$, de carga -1 .
- Dos **ligandos hidruro**, $[\text{H}^-]$, cada uno de carga -1 .

El hidrógeno unido al nitrógeno de la amina pertenece a la amina neutra; no es un ligando hidruro adicional.

Si el número de oxidación del Ir es x ,

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

entonces

$$\boxed{x = +3}.$$

Los tres átomos dadores de SpiroPAP, el cloruro y los dos hidruros dan un complejo de número de coordinación seis, aproximadamente octaédrico.

8.5 — Número de electrones d del metal

El iridio pertenece al grupo 9. Por tanto, el recuento formal de electrones d es

$$n_d = 9 - \text{número de oxidación} = 9 - 3 = 6.$$

Por consiguiente, el metal tiene la configuración

$$\boxed{5d^6}.$$

Como comprobación de coherencia, los seis electrones d más los doce electrones aportados por los seis sitios dadores dan un complejo de 18 electrones.

8.6 — Estructuras y estereoquímica de 15 y 16

Para seguir los átomos, numere el anillo de ciclopentanona de **14** de la siguiente manera:

- **C1:** el carbono que lleva el grupo etoxicarbonilo.

- **C2:** el carbono carbonílico de la cetona.
- **C3 y C4:** los dos carbonos metilénicos.
- **C5:** el carbono que lleva el grupo isopropilo.

En el anillo aromático que se incorpora, sea C1' el carbono que lleva la cadena de enlace de dos carbonos y C3' el que lleva el grupo metoxi.

Formación de 15. El reactivo alquilante es **1-(2-yodoetil)-3-metoxibenceno**, COc1cccc(CCI)c1.

El hidrógeno de C1 de **14** se encuentra entre los grupos carbonilo de la cetona y del éster. La formación del enolato favorecida por el carbonato, seguida de una alquilación S_N2 , introduce un grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ en C1.

Un balance global que incluye la neutralización del carbonato es:



La fórmula resultante es la proporcionada, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

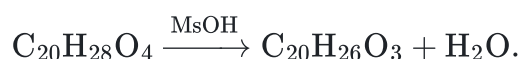
Estereoquímica de 15. La formación del enolato elimina la configuración original en C1; ese estereocentro se establece de nuevo durante la alquilación. La configuración en C5 se conserva.

La estructura posterior **17** fija la configuración relativa requerida: tanto su grupo etoxicarbonilo como su grupo isopropilo se representan mediante cuñas sólidas. Por tanto, estos grupos ya deben ser **cis** en **15**. El nuevo sustituyente fenetilo es **trans** respecto al grupo isopropilo.

Para dibujar **15** con la orientación de **14**, mantenga el grupo isopropilo con cuña sólida y represente el grupo etoxicarbonilo en la misma cara, con el nuevo grupo fenetilo en la cara opuesta. La configuración absoluta es **(1S,5R)**, tal como se codifica en el SMILES de la respuesta.

Formación de 16. El ácido metanosulfónico activa la cetona para un ataque intramolecular de Friedel-Crafts. El carbono aromático C6' ataca al carbono carbonílico C2, formando un nuevo anillo de seis miembros. C6' está en posición orto respecto a la cadena de enlace y para respecto al grupo metoxi.

El alcohol resultante pierde agua. C1 no tiene hidrógeno después de la alquilación, por lo que la deshidratación forma el **doble enlace C2=C3 en el anillo de cinco miembros**:



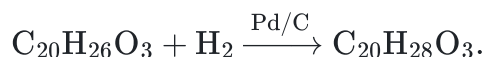
Esto coincide con la fórmula proporcionada para **16**.

Las configuraciones en los C1 y C5 originales permanecen inalteradas. En la nomenclatura de anillos fusionados utilizada en la respuesta, corresponden a **3aS** y **3R**, respectivamente.

Una forma precisa de dibujar **16** consiste en partir de la estructura **17** proporcionada:

1. Conserve su esqueleto carbonado completo, el grupo metoxi, el éster y el grupo isopropilo.
2. Conserve los sustituyentes éster e isopropilo representados con cuñas sólidas.
3. Elimine el hidrógeno representado con cuña discontinua de la unión superior entre los anillos de cinco y seis miembros.
4. Convierta en doble enlace el enlace entre esa unión y el carbono adyacente del anillo de cinco miembros que no pertenece a la unión de los anillos.

La hidrogenación de este alqueno da después **17**:



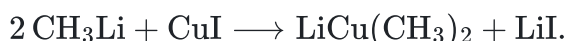
8.7 — Mejor reactivo para B

Al comparar **18** con **19**, la transformación requerida:

- Añade un grupo metilo al **carbono β** de la enona.
- Consume el doble enlace carbono-carbono de la enona.
- Conserva la cetona.

Se trata de una **adición conjugada 1,4**.

El metililitio con yoduro de cobre(I) proporciona un reactivo organocúprico de metilo. Una especie representativa es el **dimetilcuprato de litio**, $[\text{Li}^+]\cdot\text{C}[\text{Cu}^-]\text{C}$, formado formalmente mediante:



El balance formal de la adición conjugada, incluida la protonación, es:



Los organocupratos favorecen esta adición conjugada, produciendo la cetona saturada con un sustituyente metilo **19**.

Por tanto, **B es (b)**, MeLi/CuI .

8.8 — Mejor reactivo para C

Al comparar **20** con **21**, la transformación requerida:

- Añade metilo directamente al carbono carbonílico de la cetona.
- Convierte ese carbonilo en un alcohol terciario.
- Conserva el doble enlace carbono-carbono preexistente.

Se trata de una **adición 1,2 al carbonilo**, con el balance formal:



El metililitio con cloruro de cerio(III) genera un reactivo organocérico que favorece la adición al carbonilo y reduce las reacciones competitivas debidas a un comportamiento fuertemente básico. La protonación del alcóxido da **21**.

El reactivo que contiene cobre, en cambio, favorece la adición conjugada. Las opciones con iluros de fósforo y de azufre no dan el alcohol terciario con un sustituyente metilo requerido.

Por tanto, **C es (a)**, $\text{MeLi}/\text{CeCl}_3$.

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

Problema 9: Síntesis total de la capitulactona

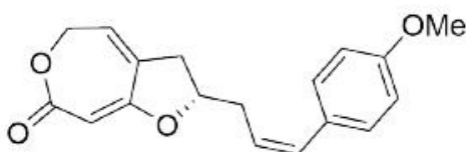
La planta *Curculigo capitulata* crece en el sur de China y se utiliza desde hace mucho tiempo en la fitoterapia tradicional china para tratar numerosas enfermedades. La capitulactona (**1**) se aisló de las raíces de *Curculigo capitulata*. Su estructura, incluida su configuración absoluta, se estableció

inequívocamente mediante una combinación de datos espectroscópicos y síntesis total.



Curculigo capitulata

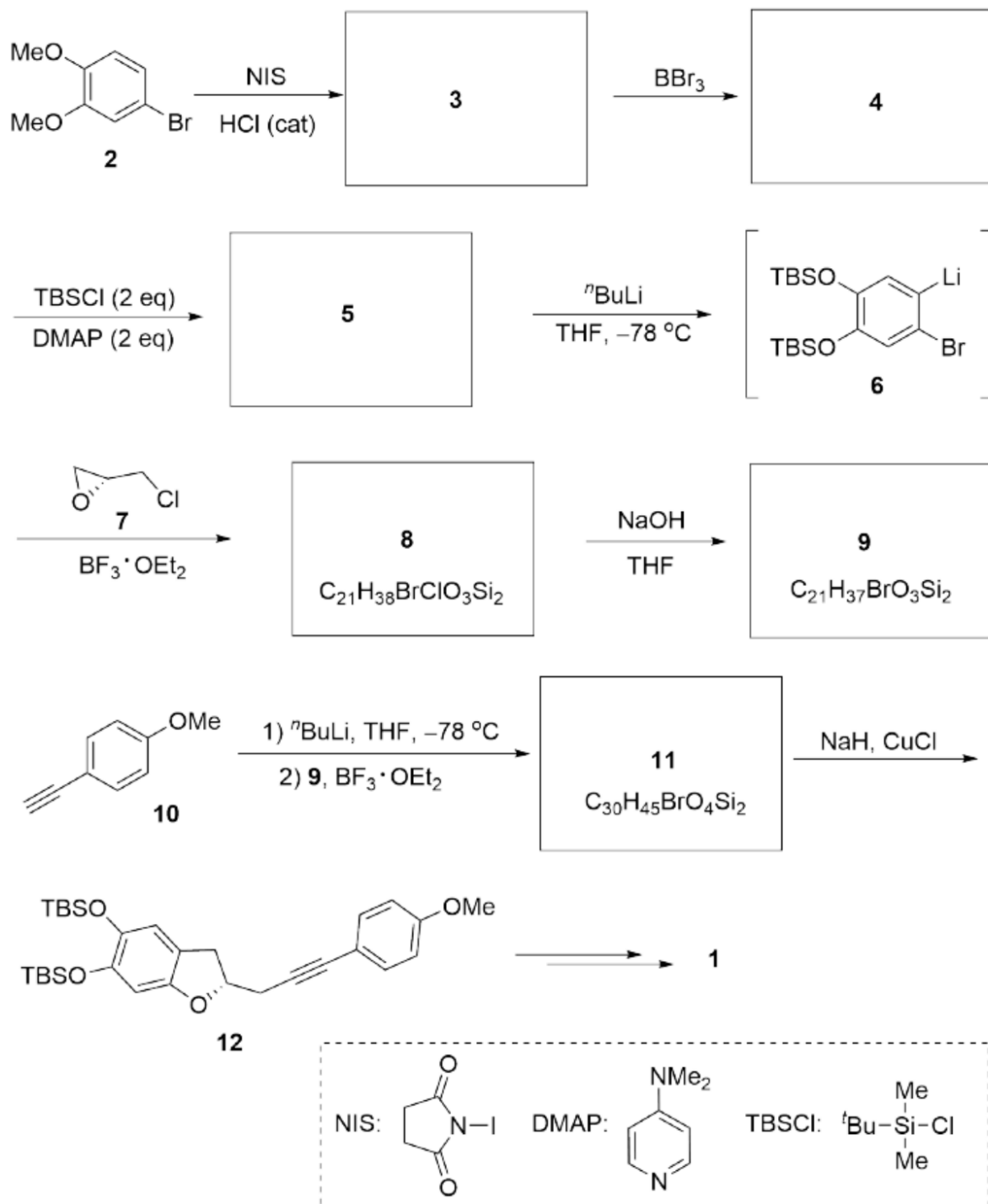
Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Capitulactona (**1**)

La síntesis total de **1** comenzó con la yodación del 4-bromoveratrol **2**, disponible comercialmente, y pasó por el intermedio clave **12**, como se muestra en el siguiente esquema.



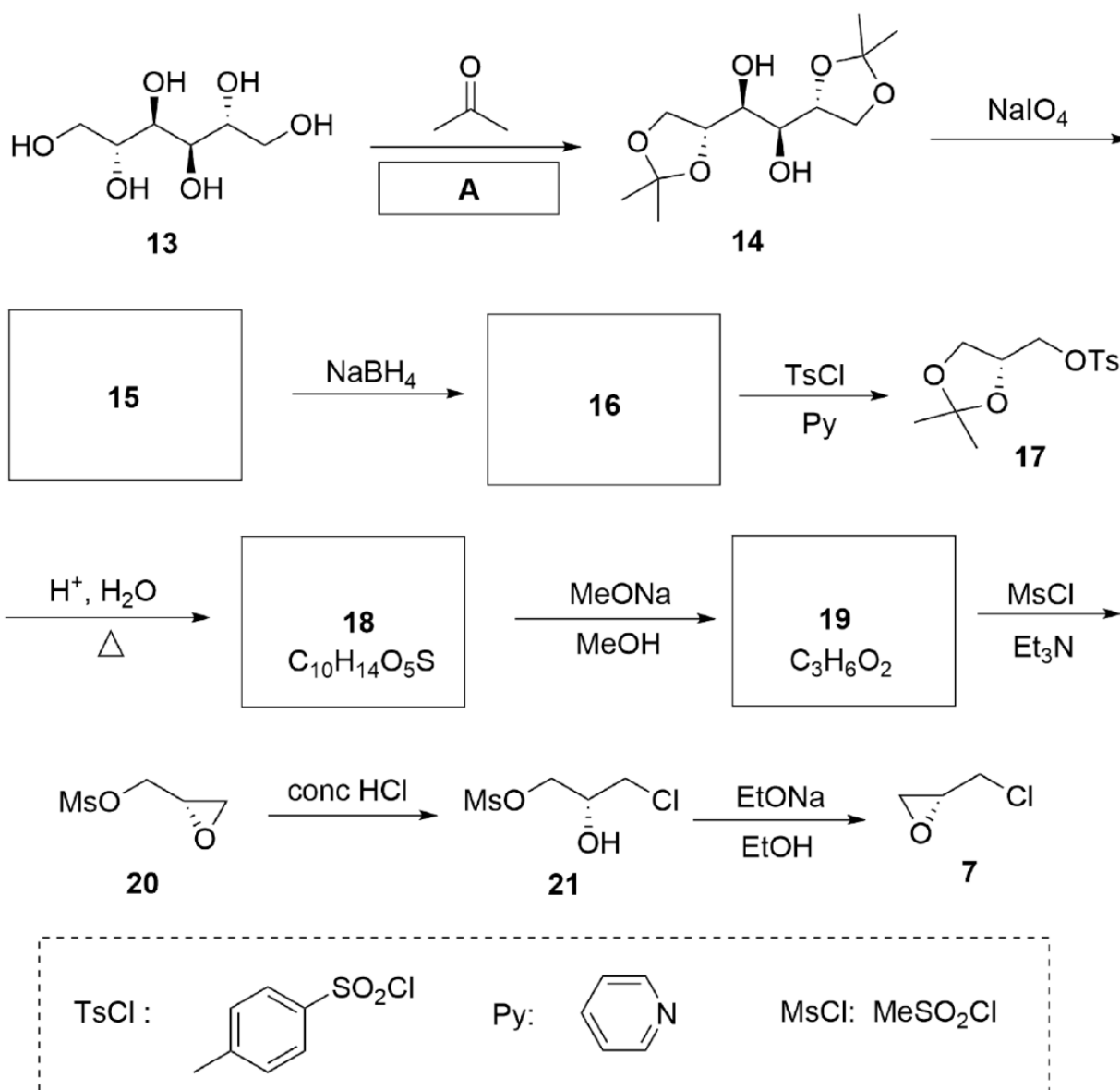
Nota:

cat = catalizador

eq = equivalente

9.1 Dibuje las estructuras de los compuestos **3-5**, **8**, **9** y **11** e indique la estereoquímica de todos los estereocentros que presenten.

La (*R*)-epiclorhidrina (**7**) se preparó a partir de (+)-manitol (**13**) mediante la ruta que se muestra a continuación.



Nota:

eq = equivalente

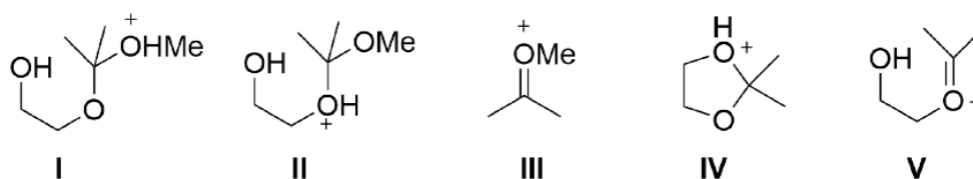
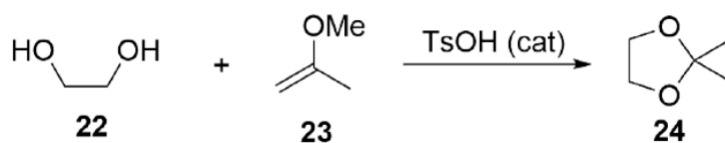
conc = concentrado

9.2 De entre las siguientes condiciones, elija la más adecuada para **A**.

- (a) Piridina
- (b) KOH/H₂O al 5%
- (c) HCl/H₂O al 1%
- (d) ZnCl₂ anhidro

9.3 Dibuje las estructuras de los productos intermedios **15**, **16**, **18** y **19** e indique la estereoquímica de todos los estereocentros que presenten.

El dicetal **14** también puede prepararse tratando (+)-manitol (**13**) con 2-metoxipropeno (**23**) en presencia de una cantidad catalítica de ácido toluenosulfónico (TsOH) en tolueno anhidro. La reacción modelo se muestra a continuación.



9.4 El mecanismo propuesto para esta reacción implica los intermedios clave (**I-V**) que se muestran arriba; elija el orden correcto de formación de los intermedios clave durante el proceso de reacción.

- (a) **I, II, III, IV, V**
- (b) **III, II, I, V, IV**
- (c) **III, I, II, IV, V**
- (d) **III, I, II, V, IV**

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **9.1.** Las estructuras son:

Compuesto	Nombre y configuración absoluta	SMILES
3	4-Bromo-5-yodo-1,2-dimetoxibenceno	<chem>COc1cc(I)c(Br)cc1OC</chem>
4	4-Bromo-5-yodobenceno-1,2-diol	<chem>Oc1cc(I)c(Br)cc1O</chem>
5	1-Bromo-2-yodo-4,5-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]benceno	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
8	(2R)-1-Cloro-3-{2-bromo-4,5-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]fenil}propan-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CCl)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
9	(2R)-2-[(2-Bromo-4,5-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]fenil)metil]oxirano	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
11	(2S)-1-{2-Bromo-4,5-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]fenil}-5-(4-metoxifenil)pent-4-in-2-ol	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>

Los compuestos **3-5** no tienen estereocentros. Los compuestos **8, 9** y **11** tienen uno cada uno.

- **9.2. (d) Cloruro de zinc anhidro, ZnCl_2 , $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.**

- **9.3.** Las estructuras son:

Compuesto	Nombre y configuración absoluta	SMILES
15	(4R)-2,2-Dimetil-1,3-dioxolano-4-carbaldehído	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
16	[(4S)-2,2-Dimetil-1,3-dioxolan-4-il]metanol, también llamado (S)-solketal	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
18	4-Metilbencenosulfonato de (2R)-2,3-dihidroxipropilo	<chem>OC[C@@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
19	[(2R)-Oxiran-2-il]metanol, también llamado (R)-glicidol	<chem>OC[C@@H]1CO1</chem>

- **9.4. (b):** III → II → I → V → IV.

Solución

9.1 — Identificación de los compuestos 3–5, 8, 9 y 11

En las explicaciones siguientes:

- Ar representa el grupo **2-bromo-4,5-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]fenilo**.
- An representa el grupo **4-metoxifenilo**.

Las estructuras moleculares completas, incluidos todos los grupos protectores, se especifican mediante los SMILES de la sección Respuestas.

Formación de 3: yodación aromática electrófila.

El material de partida, el 4-bromoveratrol (**2**), es el 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno, COc1ccc(Br)cc1OC.

Los grupos metoxi activan el anillo frente a la sustitución aromática electrófila. La N-yodosuccinimida aporta yodo electrófilo. La yodación tiene lugar en la posición adyacente al bromo y en para respecto a uno de los grupos metoxi. Esta posición también queda fijada inequívocamente por el carbono que lleva el litio en la estructura proporcionada de **6**.

Por tanto, **3** es **4-bromo-5-yodo-1,2-dimetoxibenceno**.

La N-yodosuccinimida, O=C1CCC(=O)N1I, se convierte en succinimida, O=C1CCC(=O)N1. La ecuación neta ajustada es



Formación de 4: escisión de ambos éteres metílicos.

El tribromuro de boro se coordina a los oxígenos de los éteres y promueve la escisión de los enlaces oxígeno–metilo. El tratamiento hidrolítico posterior da lugar a los dos grupos fenólicos. Los enlaces arilo–oxígeno y ambos enlaces arilo–halógeno permanecen intactos.

Por lo tanto, **4** es **4-bromo-5-yodobenceno-1,2-diol**.

Una representación ajustada que incluye el tratamiento hidrolítico posterior es

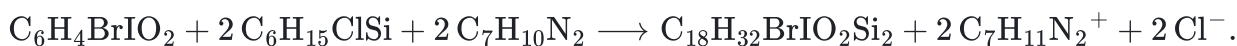


Formación de 5: protección de ambos grupos fenólicos.

Los dos equivalentes de cloruro de terc-butildimetilsililo convierten ambos grupos fenólicos en éteres TBS. La DMAP facilita la sililación y acepta los protones liberados.

En consecuencia, **5** tiene el mismo anillo aromático sustituido que **4**, con cada OH reemplazado por $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Utilizando las fórmulas moleculares de TBSCl y DMAP, la ecuación neta ajustada es

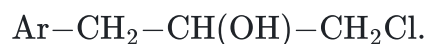


Formación de 8: apertura de la (R)-epiclorhidrina.

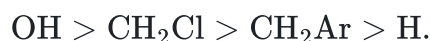
El intercambio yodo-litio convierte **5** en el arillitio **6** representado, conservando el bromuro de arilo.

El electrófilo **7** es **(R)-epiclorhidrina**, o (2R)-2-(clorometil)oxirano, $\text{C1C}[\text{C@H}]\text{1CO1}$.

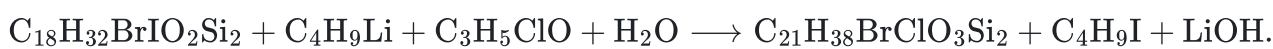
El nucleófilo arílico ataca al **carbono menos sustituido del epóxido**, el CH_2 terminal del anillo. El enlace carbono-oxígeno del carbono estereogénico no se rompe. La protonación del alcóxido resultante da



Este es **8**, con configuración **R**. Sus prioridades en el estereocentro son



Una ecuación neta ajustada que combina el intercambio litio-yodo, la apertura del epóxido y el tratamiento acuoso posterior es



La fórmula del producto coincide con la proporcionada, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrClO}_3\text{Si}_2$.

Formación de 9: formación intramolecular de un epóxido.

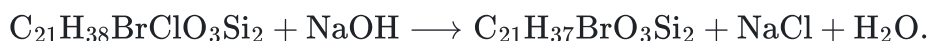
El hidróxido convierte el alcohol en un alcóxido. El alcóxido ataca al carbono primario vecino que lleva el cloro mediante una reacción S_N2 intramolecular.

Por tanto, el nuevo epóxido contiene el carbono que originalmente llevaba el grupo alcohol y el carbono que antes pertenecía a CH_2Cl . Su sustituyente es $\text{Ar}-\text{CH}_2-$.

El carbono atacado no es el estereocentro, por lo que se conserva la disposición espacial existente. La configuración de **9** es **R**:



La ecuación ajustada es

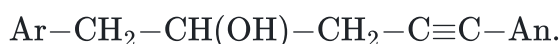


Así, la fórmula cambia por pérdida de HCl , exactamente como se muestra en el enunciado.

Formación de 11: apertura del epóxido 9 por un acetiluro.

El compuesto **10** es **1-etinil-4-metoxibenceno**, $\text{COc1ccc}(\text{C}\equiv\text{C})\text{cc1}$.

Su alquino terminal es desprotonado por el *n*-butillitio. El acetiluro resultante ataca al carbono menos sustituido del epóxido **9**, dando, tras la protonación,



Esto identifica a **11**.

De nuevo, se conserva el enlace carbono–oxígeno del estereocentro existente. Sin embargo, su descriptor pasa a ser **S**, porque ahora las prioridades son



Las dos cadenas carbonadas empatan inicialmente en la comparación CIP; la trayectoria que pasa por el anillo aromático bromado en orto acaba alcanzando el bromo y tiene prioridad sobre la cadena alquínica.

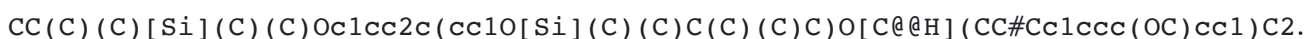
La ecuación neta ajustada, incluidas la desprotonación y el tratamiento acuoso posterior, es



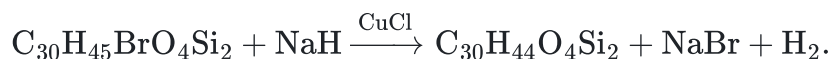
Esto da la fórmula indicada, $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BrO}_4\text{Si}_2$.

Como comprobación estructural, el alcohol de **11** puede experimentar la formación intramolecular de un éter arílico mediada por NaH/CuCl que se indica, en el bromuro de arilo adyacente. Esto produce el anillo de cinco miembros de **12**:

(2S)-5,6-bis[(terc-butildimetilsilil)oxi]-2-[3-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-il]-2,3-dihidrobenzofurano,

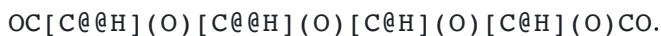


La ciclación neta es



9.2 — Selección de la condición A

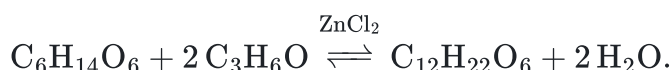
El material de partida **13** es **D-(+)-manitol**,



La reacción con acetona, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, protege los **pares de grupos diol terminales 1,2 y 5,6** como cetales cíclicos. El producto **14** es **1,2:5,6-di-O-isopropiliden-D-manitol**,



El equilibrio ajustado es



El ZnCl_2 anhidro, opción (d), es la condición más adecuada. Actúa como ácido de Lewis para activar la acetona, y las condiciones anhidras favorecen la formación de cetales.

La piridina y el KOH acuoso no proporcionan la activación ácida necesaria. El HCl acuoso aporta ácido, pero la gran cantidad de agua desfavorece la formación de cetales y favorece su hidrólisis.

9.3 — Identificación de 15, 16, 18 y 19

Formación de 15: escisión del diol central con peryodato.

En **14**, los dos dioles terminales están protegidos, de modo que solo quedan disponibles para la oxidación con peryodato los grupos hidroxilo situados en los carbonos 3 y 4 del manitol original.

El peryodato forma un intermedio cíclico con este diol vecinal y rompe el enlace entre esos dos carbonos. Cada uno se convierte en un carbono aldehídico. Las dos mitades son idénticas y dan **dos moléculas del acetónido del (R)-gliceraldehído, 15**.

La ecuación ajustada es



Para dibujar **15**, conserve el anillo del acetónido y la disposición estereoquímica mostrados en **17**, pero sustituya su sustituyente CH_2OTs por CHO . El estereocentro del anillo es **R**.

Formación de **16**: reducción del aldehído.

El borohidruro de sodio reduce el grupo aldehído de **15** a un alcohol primario. No altera el estereocentro existente ni el acetónido.

Por tanto, **16** es **(S)-solketal**. Para dibujarlo, sustituya el grupo CH_2OTs de **17** por CH_2OH , manteniendo la geometría representada.

Una ecuación formal de reducción ajustada que incluye el tratamiento acuoso posterior es



El cambio de **R** en **15** a **S** en **16** se debe a un cambio de prioridades, no a una inversión:

Compuesto	Orden de prioridad CIP en el estereocentro existente
15	O del anillo > CHO > CH_2O del anillo > H
16	O del anillo > CH_2O del anillo > CH_2OH > H

En **15**, el carbono del aldehído se compara como (O, O, H), que tiene mayor prioridad que (O, H, H) del carbono metilénico del anillo. Tras la reducción, las dos ramas metilénicas empatan inicialmente, pero el oxígeno del anillo está unido a un carbono, mientras que el oxígeno del hidroxilo está unido a un hidrógeno.

Formación de **18**: tosilación seguida de hidrólisis del acetónido.

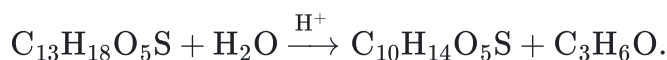
La tosilación del único alcohol libre de **16** da el compuesto **17** proporcionado, **4-metilbencenosulfonato de [(4R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il]metilo**,
CC1(C)OC[C@H](COS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)O1.

La hidrólisis ácida elimina el acetónido y regenera los grupos hidroxilo primario y secundario, conservando el tosilato terminal. Por tanto, **18** tiene la conectividad



y configuración **R**.

La hidrólisis ajustada es



Su fórmula es, por tanto, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$, como se requiere.

Formación de **19**: desplazamiento intramolecular del tosilato.

El metóxido desprotona el alcohol secundario de **18**. El alcóxido resultante ataca al carbono primario adyacente de CH_2OTs , expulsando tosilato y formando un epóxido.

El producto es **(R)-glicidol**, **19**: un epóxido con un sustituyente hidroximetilo. La sustitución tiene lugar en un carbono primario, por lo que el estereocentro existente conserva su disposición espacial.

La ecuación neta ajustada es



Para dibujar **19**, utilice la geometría del epóxido mostrada para **20**, sustituyendo MsO por HO. Esto da la fórmula requerida, $C_3H_6O_2$.

Las transformaciones posteriores proporcionadas permiten comprobar la coherencia:

- **20, metanosulfonato de [(2S)-oxiran-2-il]metilo**, CS(=O)(=O)OC[C@H]1CO1, resulta de la mesilación del alcohol primario.
- La apertura del epóxido en el carbono terminal da **21, metanosulfonato de (2R)-3-cloro-2-hidroxiopropilo**, CS(=O)(=O)OC[C@H](O)CC1.
- El desplazamiento intramolecular del mesilato da entonces la **(R)-epiclorhidrina**, **7** proporcionada.

Estos pasos conservan la geometría del carbono estereogénico; los cambios de descriptor se deben a cambios en las prioridades de los sustituyentes.

9.4 — Orden de los intermedios de la cetalización

Los reactivos son **etilenglicol (22)**, OCCO, y **2-metoxiprop-1-eno (23)**, C=C(C)OC.

La secuencia correcta es **III** → **II** → **I** → **V** → **IV**, por las siguientes razones.

1. **III: ion oxocarbenio isopropílico estabilizado por un grupo metoxi**, C[O+]=C(C)C.

El alqueno se protona en su carbono terminal, convirtiendo ese carbono en un grupo metilo. La donación electrónica del oxígeno del grupo metoxi estabiliza el catión resultante. El dibujo representa su contribuyente de resonancia con carga positiva en el oxígeno y un doble enlace carbono-oxígeno.

2. **II: el cetal mixto protonado en el oxígeno del etilenglicol entrante**, COC(C)(C)[OH+]CCO.

Uno de los oxígenos de los grupos hidroxilo del etilenglicol ataca al carbono electrófilo de **III**. Los electrones π del enlace carbono-oxígeno se desplazan hacia el oxígeno del grupo metoxi. El oxígeno atacante tiene ahora tres enlaces y lleva la carga positiva.

3. **I: el cetal mixto protonado en el oxígeno del grupo metoxi**, C[OH+]C(C)(C)OCCO.

Una transferencia de protón, que puede estar mediada por otras moléculas de la mezcla de reacción, desplaza el protón desde el oxígeno del glicol entrante hasta el oxígeno del grupo metoxi. Esto convierte al grupo metoxi en un grupo saliente neutro adecuado al romperse el enlace.

4. **V: ion oxocarbenio isopropílico estabilizado por un grupo 2-hidroxietoxi**, CC(C)=[O+]CCO.

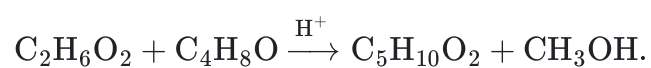
Se desprende metanol, CO. La donación electrónica del oxígeno etéreo restante produce la forma de resonancia del oxocarbenio mostrada como **V**.

5. **IV: 2,2-dimetil-1,3-dioxolano O-protonado**, CC1(C)OCC[OH+]1.

El grupo hidroxilo restante ataca intramolecularmente al carbono electrófilo. Esto cierra el anillo de cinco miembros, mientras que los electrones π del enlace carbono-oxígeno se desplazan hacia el otro oxígeno.

Por último, la desprotonación de **IV** regenera el catalizador ácido y da **2,2-dimetil-1,3-dioxolano (24)**, CC1(C)OCCO1.

La reacción global ajustada es



Los SMILES de **III** y **V** codifican los contribuyentes de resonancia representados en el enunciado; la carga positiva real está deslocalizada sobre la unidad oxígeno-carbono.

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