

IChO 2024

Problemas teóricos y soluciones · Riad, Arabia Saudí · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2024/

Problema 1: Amoníaco

El proceso Haber–Bosch para producir amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno es uno de los procesos industriales de mayor impacto de la historia y se estima que permite alimentar a aproximadamente la mitad de la población actual. El proceso suele llevarse a cabo a temperatura y presión constantes, de 400 °C y 100 bar, respectivamente. El equilibrio entre los reactivos y el producto se establece sobre catalizadores basados en Fe en el reactor.

Los datos termoquímicos estándar en fase gaseosa de N_2 , H_2 y NH_3 se muestran a continuación. Suponga que la entalpía y la entropía de la reacción son independientes de la temperatura.

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	191.6	130.7	192.8

1.1 — 7 pt

Determine la conversión molar de nitrógeno (en porcentaje) en amoníaco en las condiciones de producción a partir de una mezcla estequiométrica de nitrógeno e hidrógeno. Muestre sus cálculos para obtener puntuación parcial. *Si no obtiene un resultado, utilice 66% en los cálculos posteriores.*

Uno de los reactivos del proceso Haber–Bosch es el hidrógeno, que se produce principalmente mediante el reformado de metano con vapor de agua. El proceso, que consta de dos etapas, comienza con la reacción de CH_4 con agua para producir H_2 y CO . En una etapa posterior, el CO reacciona con agua para formar CO_2 e hidrógeno adicional.

1.2 — 2 pt

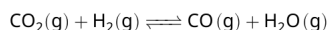
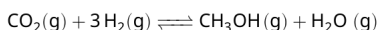
Escriba la ecuación de la reacción global del proceso combinado. **Indique** la masa de CO_2 producida en la reacción por cada 1.0 kg de H_2 (m_{CO_2}).

En la práctica, el reformado con vapor de agua produce 7.0 kg de dióxido de carbono por cada 1.0 kg de hidrógeno. El amoníaco generado se clasifica según la gestión del CO_2 . En el caso del amoníaco «gris», el CO_2 se libera a la atmósfera; en el caso del amoníaco «azul», se captura y almacena. El amoníaco «verde» se obtiene a partir de hidrógeno producido sin emisiones de carbono.

1.3 — 3 pt

Calcule la masa de dióxido de carbono ($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$) que debe capturarse para producir 40,000 kg de amoníaco «azul». Suponga que el dióxido de carbono procede únicamente de un proceso real de reformado con vapor de agua. Suponga además que el amoníaco se produce en el equilibrio a partir de una mezcla estequiométrica de nitrógeno e hidrógeno.

La posibilidad de convertir hidrógeno renovable de bajo coste en metanol mediante su reacción con CO_2 capturado resulta prometedora. Sin embargo, en este procedimiento hay una reacción competitiva que produce CO :



Se introduce en un reactor mantenido a 250 °C y 50 bar una mezcla que contiene $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ en una proporción molar de 1 : 4. Se ha observado que la conversión de CO_2 es del 30% y la de H_2 es del 18.5% cuando estas dos reacciones están en equilibrio. No es necesario considerar ningún otro proceso.

1.4 — 5 pt

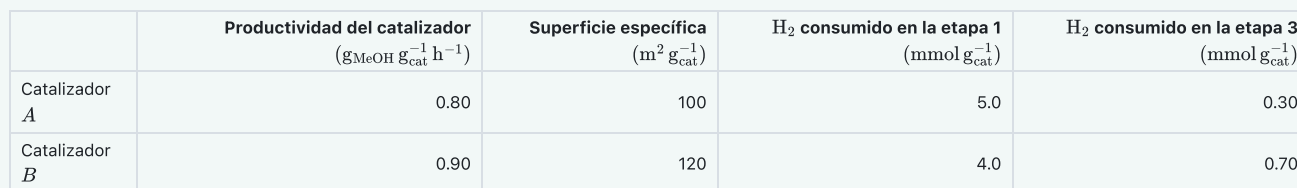
Calcule las constantes de equilibrio termodinámicas (a 250 °C) de las dos reacciones.

Los catalizadores heterogéneos que contienen cobre se utilizan habitualmente para la hidrogenación de CO_2 . Dos catalizadores específicos que contienen Cu (*A* y *B*) mostraron resultados prometedores para convertir CO_2 en metanol. Estos catalizadores difieren no solo en sus velocidades catalíticas, sino también en su superficie, su contenido de Cu y su dispersión de Cu (la relación entre el Cu superficial y el Cu total del catalizador).

La dispersión de Cu es importante, porque solo las especies de Cu presentes en la superficie son activas en la hidrogenación de CO_2 . Bajo este supuesto, 1 mol de sitios activos corresponde a 1 mol de Cu superficial. La eficiencia de estos sitios activos se expresa mediante sus frecuencias de recambio (*TOF*, moles de producto formado por mol de sitios activos en un tiempo determinado).

La **tabla** siguiente presenta la productividad (expresada como masa de metanol producido por masa total de catalizador en un tiempo determinado) y las superficies específicas de los dos catalizadores. El contenido y la dispersión de Cu de los catalizadores también se midieron y se presentan a continuación:

- Al comienzo, todo el cobre de los catalizadores (previamente oxidados) está presente como Cu(II) ; este se redujo por completo a Cu(0) con hidrógeno. Ninguna otra especie de los catalizadores reaccionó con el hidrógeno, aparte de los óxidos de cobre.
- Se introdujo N_2O en las muestras reducidas a temperatura ambiente. A esta temperatura, el N_2O solo oxida los sitios activos superficiales a Cu(I) .
- Los sitios activos superficiales de Cu(I) se redujeron de nuevo a Cu(0) con hidrógeno.



Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Constante de los gases:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Producto iónico del agua a 298.15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Cero de la escala Celsius:	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Constante de Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Presión estándar:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ley de los gases ideales:	$pV = nRT$	Ley de Beer-Lambert:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpía:	$H = U + pV$	Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		Ecuación de Henderson-Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Ecuación de Arrhenius:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	Ley de velocidad integrada de orden cero:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Superficie de una esfera:	$A = 4\pi R^2$	Ley de velocidad integrada de primer orden:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Volumen de una esfera:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad \text{para } r < 1$	

1																	18
1 H 1.008	2																2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

Respuestas

- **1.1:** Conversión de nitrógeno = 51.0%.
- **1.2:** $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$; $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$ por cada 1.0 kg de hidrógeno. Las especies son metano C , agua O , dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ e hidrógeno $[\text{H}][\text{H}]$.
- **1.3:** $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$.
- **1.4:** Síntesis de metanol: $K = 2.26 \times 10^{-5}$. Formación de monóxido de carbono: $K = 1.05 \times 10^{-2}$. Ambas son adimensionales y son válidas a 250 °C.
- **1.5:** Catalizador A : 2.52; catalizador B : 3.54, en $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$, o 2.5 y 3.5 con dos cifras significativas.
- **1.6:** $\text{TOF}_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$ y $\text{TOF}_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$, o 42 y 20 h^{-1} con dos cifras significativas.
- **1.7:** a. El catalizador A tiene sitios activos más eficientes.

Solución

Las especies moleculares utilizadas en la solución tienen los siguientes nombres y SMILES:

Fórmula	Nombre	SMILES
N_2	Nitrógeno	$\text{N}\#\text{N}$
H_2	Hidrógeno	$[\text{H}][\text{H}]$
NH_3	Amoníaco	N
CH_4	Metano	C
H_2O	Agua	O
CO	Monóxido de carbono	$[\text{C}-]\#[\text{O}+]$
CO_2	Dióxido de carbono	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
CH_3OH	Metanol	CO
N_2O	Óxido nitroso	$\text{N}\#[\text{N}+][\text{O}-]$

El cobre metálico tiene el SMILES atómico $[\text{Cu}]$. El óxido de cobre(II), CuO , y el óxido de cobre(I), Cu_2O , pueden codificarse como unidades fórmula iónicas formales $[\text{Cu}+2][\text{O}-2]$ y $[\text{Cu}+][\text{Cu}+][\text{O}-2]$, respectivamente. Estos sólidos tienen estructuras extendidas; las codificaciones no especifican sus redes cristalinas ni la coordinación superficial.

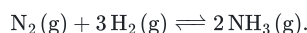
Para los equilibrios gaseosos, utilice actividades de gas ideal,

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

De este modo, las constantes de equilibrio termodinámicas son adimensionales.

1.1 — Conversión de nitrógeno en el equilibrio

La reacción ajustada de síntesis de amoníaco es



A partir de los datos termoquímicos proporcionados,

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

y

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

$$A \text{ } T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K},$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

Considere una mezcla inicial de 1 mol de nitrógeno y 3 mol de hidrógeno. Sea x la fracción de nitrógeno convertida.

Especie	Cantidad inicial / mol	Cantidad en el equilibrio / mol
N_2	1	$1 - x$
H_2	3	$3(1 - x)$
NH_3	0	$2x$
Total	4	$4 - 2x$

Como $p_i = y_i P$,

$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} = \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.$$

Con $P/p^\circ = 100$, al tomar la raíz cuadrada positiva se obtiene

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

Utilizando $x(2-x) = 1 - (1-x)^2$,

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

por lo que la raíz físicamente admisible es

$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

Así,

$$\boxed{\text{Conversión de nitrógeno} = 100x = 51.0\%}.$$

1.2 — Dióxido de carbono procedente del proceso combinado de reformado

Las dos etapas ajustadas son el reformado con vapor de agua,



y la reacción de desplazamiento del gas de agua,



Al sumarlas y cancelar el monóxido de carbono intermedio se obtiene



Las masas atómicas proporcionadas dan

$$M_{\text{H}_2} = 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M_{\text{CO}_2} = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por cada cuatro moles de hidrógeno se produce un mol de dióxido de carbono. Por consiguiente,

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2} &= (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)} \\ &= 5.4576 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} \approx 5.5 \text{ kg por cada } 1.0 \text{ kg of hydrogen.}}$$

1.3 — Captura de dióxido de carbono para el amoníaco azul

Considere una única pasada de la alimentación estequiométrica hasta alcanzar el equilibrio. Tanto el nitrógeno como el hidrógeno tienen la misma conversión fraccional x , porque se suministran y consumen en la proporción 1 : 3.

Por cada $2x$ mol de amoníaco formado, la alimentación inicial contiene 3 mol de hidrógeno. Por tanto,

$$n_{\text{H}_2, \text{feed}} = \frac{3}{2x} n_{\text{NH}_3}.$$

La masa molar del amoníaco es

$$M_{\text{NH}_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Así,

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2, \text{feed}} &= m_{\text{NH}_3} \frac{3M_{\text{H}_2}}{2xM_{\text{NH}_3}} \\ &= (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)} \\ &= 13911.1 \text{ kg}. \end{aligned}$$

El proceso real de reformado produce 7.0 kg de dióxido de carbono por kilogramo de hidrógeno suministrado. En consecuencia,

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2, \text{blue}} &= 7.0 m_{\text{H}_2, \text{feed}} \\ &= 97377.9 \text{ kg}. \end{aligned}$$

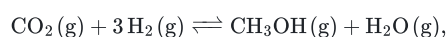
Todo este dióxido de carbono debe capturarse:

$$\boxed{m_{\text{CO}_2, \text{blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg.}}$$

El factor de conversión es necesario porque parte del hidrógeno suministrado permanece sin reaccionar en el equilibrio.

1.4 — Constantes de equilibrio de la formación de metanol y monóxido de carbono

Las dos reacciones son la síntesis de metanol,



y la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua,



Considere una alimentación que contiene 1.000 mol de dióxido de carbono y 4.000 mol de hidrógeno. Sean ξ_{M} y ξ_{CO} los avances de reacción de la síntesis de metanol y la formación de monóxido de carbono.

La conversión de dióxido de carbono da

$$\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = 0.300 \text{ mol.}$$

La conversión de hidrógeno da

$$3\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol.}$$

Restando,

$$2\xi_{\text{M}} = 0.440 \text{ mol,}$$

por lo que

$$\xi_{\text{M}} = 0.220 \text{ mol,} \quad \xi_{\text{CO}} = 0.080 \text{ mol.}$$

La composición en el equilibrio y las presiones parciales a $P = 50 \text{ bar}$ son:

Especie	Cantidad en el equilibrio / mol	Presión parcial / bar
CO ₂	$1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$	7.6754
H ₂	$4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$	35.7456
CH ₃ OH	0.220	2.4123
H ₂ O	$0.220 + 0.080 = 0.300$	3.2895
CO	0.080	0.87719
Total	4.560	50.000

Para la síntesis de metanol, $\Delta\nu = -2$. Por tanto,

$$K_{\text{M}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2}a_{\text{H}_2}^3}.$$

Sustituyendo $a_i = (n_i/n_{\text{tot}})(P/p^\circ)$,

$$K_{\text{M}} = \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left(\frac{1}{50} \right)^2 = 2.26351 \times 10^{-5}.$$

Así,

$$\boxed{K_{\text{M}} = 2.26 \times 10^{-5}}.$$

Para la formación de monóxido de carbono, $\Delta\nu = 0$, por lo que la presión total y la cantidad total se cancelan:

$$K_{\text{CO}} = \frac{a_{\text{CO}}a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2}a_{\text{H}_2}} = \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)} = 0.0105171.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{K_{\text{CO}} = 1.05 \times 10^{-2}}.$$

Ambas constantes son adimensionales y corresponden a $250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$.

1.5 — Producción de metanol por masa total de cobre

En la etapa 1, el óxido de cobre(II) se reduce por completo:



Un mol de hidrógeno reduce un mol de cobre. Así,

$$n_{\text{Cu,total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

Utilizando $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$, los contenidos de cobre son

$$\left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_A = (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1},$$

$$\left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_B = (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}.$$

Divida cada velocidad de producción indicada entre su fracción másica de cobre:

$$r_{A,\text{Cu}} = \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1},$$

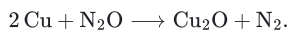
$$r_{B,\text{Cu}} = \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}.$$

Por tanto, con dos cifras significativas,

$$\boxed{r_{A,\text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B,\text{Cu}} = 3.5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}}.$$

1.6 — Frecuencias de recambio

La oxidación selectiva del cobre superficial en la etapa 2 es



En la etapa 3, el óxido de cobre(I) resultante se reduce:



Así, un mol de hidrógeno consumido en la etapa 3 corresponde a **dos moles de cobre superficial** y, por tanto, a dos moles de sitios activos:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step 3}}.$$

Por gramo de catalizador,

$$\begin{aligned} n_{\text{sites},A} &= 2(0.30) = 0.60 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ n_{\text{sites},B} &= 2(0.70) = 1.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

Estas cantidades corresponden a dispersiones de cobre de

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

La masa molar del metanol es

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por definición,

$$TOF = \frac{\text{moles de metanol producidos por hora}}{\text{moles de sitios activos}}.$$

Para el catalizador A ,

$$\begin{aligned} TOF_A &= \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} \\ &= 41.612 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Para el catalizador B ,

$$\begin{aligned} TOF_B &= \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} \\ &= 20.063 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

Las superficies específicas no son necesarias para este cálculo porque el consumo de hidrógeno mide directamente la cantidad de cobre superficial activo.

1.7 — Eficiencia de los sitios activos

La eficiencia de los sitios activos se mide mediante la frecuencia de recambio. En este caso,

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

Por tanto, cada sitio activo del catalizador A produce aproximadamente el doble de metanol por unidad de tiempo que un sitio activo del catalizador B .

Seleccione:

a. El catalizador A tiene sitios activos más eficientes.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Nariz electrónica

Los sensores resistivos de gases, especialmente los que utilizan óxidos metálicos semiconductores (SMOX), son cada vez más populares. Pueden detectar cantidades ínfimas de impurezas, son pequeños y estables, y son fáciles de fabricar y utilizar. Estas características hacen que los sensores SMOX destaquen entre los numerosos tipos de sensores de gases que funcionan según distintos principios físicos y químicos.

El óxido mixto $\mathbf{X}$, que presenta la estructura cristalina de espinela normal, $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, es un ejemplo de estos materiales SMOX. $\mathbf{X}$ puede obtenerse mediante la descomposición en aire del oxalato metálico hidratado cristalino $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ del metal $\mathbf{Z}$. Al calentarse a 140°C , el hidrato cristalino pierde el 19.7% de su masa. El calentamiento posterior en aire da lugar a la formación de 2.407 g de $\mathbf{X}$ de color negro a 500°C y de 3.8 dm^3 de dióxido de carbono a 101325 Pa.

2.1 Determine la fórmula de $\mathbf{X}$ y el valor de k en $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$. **4 pt**

En las estructuras de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cúbica centrada en las caras (FCC). En las espinelas normales, los cationes A^{2+} ocupan parte de los sitios tetraédricos de la red, y los cationes B^{3+} ocupan parte de los sitios octaédricos.

2.2 Calcule el porcentaje de los sitios tetraédricos que está ocupado en el caso de una espinela normal $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$. **2 pt**

Además de las espinelas normales, la fórmula general $\text{MM}'_2\text{O}_4$ también describe las estructuras de espinela inversa y mixta. Aquí, M representa los cationes con coordinación tetraédrica y M' los cationes con coordinación octaédrica, pero, a diferencia de las espinelas normales, cada tipo de catión no está restringido a un único sitio de la red. Una característica de las estructuras de espinela inversa es que la configuración electrónica de los cationes de los sitios M' es d^0 , d^5 o d^{10} .

2.3 Seleccione en la hoja de respuestas dos de las fórmulas dadas que correspondan a la estructura de espinela inversa: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Mn_3O_4 , FeCr_2O_4 . **1 pt**

Los semiconductores son materiales cuyos orbitales contienen un pequeño exceso o déficit de electrones, lo que da lugar a cargas negativas o positivas (huecos), respectivamente. Estas cargas pueden desplazarse a través del semiconductor y permitir que conduzca la electricidad. Las reacciones químicas pueden aumentar o disminuir la carga de un semiconductor, modificando su conductividad.

X es un ejemplo de semiconductor en el que la electricidad es transportada por cargas positivas (huecos). En un sensor resistivo de gases basado en **X**, se mide la resistencia R a lo largo del tiempo t , mientras se hace pasar un gas sobre el sensor. Esto permite que se produzcan reacciones redox entre el gas y la superficie del semiconductor, que modificarán la resistencia del sensor en función de las propiedades donadoras oceptoras del gas. La **Figura 1** muestra los dos tipos distintos de señal obtenidos de esta manera.

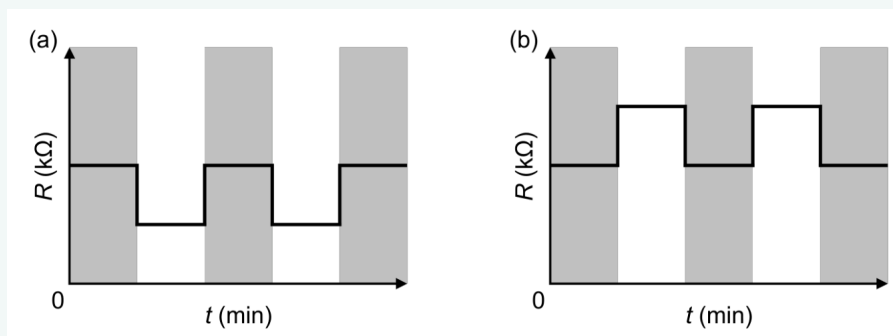


Figura 1: gráfica de la resistencia frente al tiempo para dos tipos posibles de señal, (a) y (b).

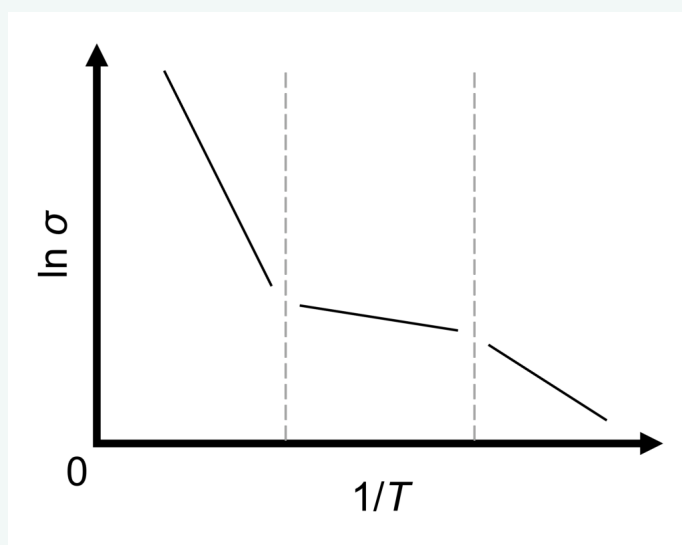
Barras grises = aire, barras blancas = aire + gas analito.

2.4 Relacione el tipo de señal (a o b) obtenido con el sensor basado en **X** con los gases analitos (H_2S , O_3 , NO_2 , NH_3) durante su detección a bajas concentraciones. **2 pt**

La dependencia de la conductividad específica (σ) de **X** con la temperatura se describe mediante la ley de Arrhenius: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$, donde E_a es la energía de activación de la conductividad. Se pueden distinguir tres tipos de conductividad en distintos intervalos de temperatura:

Ionización (I): 444–570 K, Impurezas (II): 585–765 K e Intrínseca (III): 800–905 K.

El esquema siguiente ilustra la relación entre la conductividad y la temperatura para los tres intervalos de temperatura.



2.5 A partir del esquema anterior, ordene de mayor a menor las energías de activación asociadas a los distintos tipos de conductividad, $E_a(I)$, $E_a(II)$ y $E_a(III)$. **3 pt**

Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Constante de los gases:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Producto iónico del agua a 298.15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Cero de la escala Celsius:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Constante de Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Presión estándar:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ley de los gases ideales:	$pV = nRT$	Ley de Beer-Lambert:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpía:	$H = U + pV$	Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$		Ecuación de Henderson-Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Ecuación de Arrhenius:	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	Ley de velocidad integrada de orden cero:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Superficie de una esfera:	$A = 4\pi R^2$	Ley de velocidad integrada de primer orden:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Volumen de una esfera:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$		$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \text{ para } r < 1$

Tabla periódica

1																		18																											
1 H 1.008																		2 He 4.003																											
3 Li 6.94		4 Be 9.01																13 B 10.81		14 C 12.01		15 N 14.01		16 O 16.00		17 F 19.00		18 Ne 20.18																	
11 Na 22.99		12 Mg 24.30		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95											
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80											
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3											
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -											
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -											
57 La 138.9																		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0	
89 Ac -																		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -	

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1: $X = \text{Co}_3\text{O}_4$, $k = 2$. X es óxido de cobalto(II,III); el precursor es oxalato de cobalto(II) dihidrato, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2.2: 12.5% de los sitios tetraédricos.
- 2.3: Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 : magnetita y ferrita de níquel(II).
- 2.4: (a) ozono, O_3 , $[\text{O}-][\text{O}^+]=\text{O}$, y dióxido de nitrógeno, NO_2 , $[\text{O}-][\text{N}^+]=\text{O}$; (b) sulfuro de hidrógeno, H_2S , s, y amoníaco, NH_3 , n.
- 2.5: $E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II})$.

Solución

2.1 — Identificación del óxido y del hidrato

Como el precursor contiene un solo metal, la espinela debe contener ese metal en dos estados de oxidación y tener la fórmula Z_3O_4 . La oxidación global del oxalato anhidro en aire es



Por consiguiente,

$$n(\text{Z}_3\text{O}_4) = \frac{n(\text{CO}_2)}{6}.$$

Tomando como temperatura del gas la temperatura de descomposición indicada,

$$T = 500 + 273.15 = 773.15 \text{ K}, \quad V = 3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

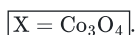
La ley de los gases ideales da, conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773.15 \text{ K})} \\ &= 0.0598999 \dots \text{ mol} \approx 0.060 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Por tanto, la masa molar del metal es

$$\begin{aligned} M(\text{Z}) &= \frac{M(\text{Z}_3\text{O}_4) - 4M(\text{O})}{3} \\ &= \frac{1}{3} \left[\frac{6(2.407 \text{ g})}{0.0598999 \dots \text{ mol}} - 4(16.00 \text{ g mol}^{-1}) \right] \\ &\approx 59 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Esto es compatible con el cobalto, cuya masa molar proporcionada es 58.93 g mol^{-1} , y con su óxido negro de estructura de espinela normal, el óxido de cobalto(II,III):



Su masa molar es

$$M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 3(58.93) + 4(16.00) = 240.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

En la espinela normal, los iones cobalto(II), Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$, ocupan sitios tetraédricos; los iones cobalto(III), Co^{3+} , $[\text{Co}+3]$, ocupan sitios octaédricos. La red aniónica está formada por iones óxido, O^{2-} , $[\text{O}-2]$. Estas representaciones SMILES de iones aislados no codifican la red cristalina extendida ni sus geometrías de coordinación.

La masa perdida a 140°C corresponde al agua de cristalización. Utilizando

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{y } M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

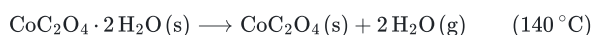
Por tanto,

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

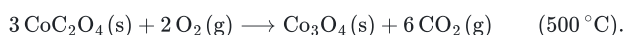
de modo que

$$\boxed{k = 2}.$$

Las etapas ajustadas son



y



Para el dihidrato, el contenido de agua calculado es

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

Las especies moleculares de estas ecuaciones son agua O , dióxigeno $\text{O}=\text{O}$ y dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. El ion oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, tiene la representación SMILES $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. Una representación SMILES iónica del oxalato de cobalto(II) dihidrato que solo indica su composición es $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O}$; no especifica la estructura de coordinación del sólido. La representación SMILES del dióxigeno no especifica su estado fundamental triplete.

2.2 — Ocupación de los sitios tetraédricos

Una disposición FCC que contiene N iones óxido tiene $2N$ huecos tetraédricos.

Cada unidad fórmula de una espinela normal contiene cuatro iones óxido, que corresponden a

$$2 \times 4 = 8$$

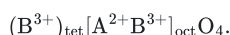
huecos tetraédricos. Solo su único catión A^{2+} ocupa un hueco tetraédrico; los dos cationes B^{3+} ocupan huecos octaédricos.

Por tanto,

$$\boxed{\text{Ocupación de los sitios tetraédricos} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%}.$$

2.3 — Selección de las espinelas inversas

En una espinela normal, el catión divalente se sitúa en los sitios tetraédricos y los cationes trivalentes en los sitios octaédricos. Una espinela inversa, en cambio, presenta la distribución



Los iones pertinentes son hierro(II) $[\text{Fe}+2]$, hierro(III) $[\text{Fe}+3]$, níquel(II) $[\text{Ni}+2]$, manganeso(II) $[\text{Mn}+2]$, manganeso(III) $[\text{Mn}+3]$ y cromo(III) $[\text{Cr}+3]$.

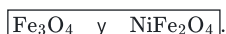
Sus distribuciones en los cuatro óxidos candidatos son:

Óxido	Cationes tetraédricos por unidad fórmula	Cationes octaédricos por unidad fórmula	Tipo
Fe_3O_4 , óxido de hierro(II,III) (magnetita)	Fe^{3+}, d^5	Fe^{2+}, d^6 , y Fe^{3+}, d^5	Inversa
NiFe_2O_4 , ferrita de níquel(II)	Fe^{3+}, d^5	Ni^{2+}, d^8 , y Fe^{3+}, d^5	Inversa
Mn_3O_4 , óxido de manganeso(II,III)	Mn^{2+}, d^5	Dos Mn^{3+} , cada uno d^4	Normal
FeCr_2O_4 , cromita de hierro(II)	Fe^{2+}, d^6	Dos Cr^{3+} , cada uno d^3	Normal

El Fe^{3+} de alto espín, con configuración d^5 , tiene una energía de estabilización del campo cristalino nula tanto en coordinación tetraédrica como octaédrica. Por ello, las preferencias de Fe^{2+} y, especialmente, de Ni^{2+} por la coordinación octaédrica favorecen las disposiciones inversas de las dos ferritas.

En los otros candidatos, Mn^{3+} y Cr^{3+} prefieren la coordinación octaédrica, lo que favorece las disposiciones normales.

Por tanto, las dos fórmulas que deben seleccionarse son



El criterio del enunciado según el cual los cationes M' (octaédricos) de una espinela inversa son d^0 , d^5 o d^{10} parece contener un error en la designación de los sitios: en ambas espinelas inversas seleccionadas, los sitios octaédricos contienen $d^6 \text{Fe}^{2+}$ o $d^8 \text{Ni}^{2+}$ junto con $d^5 \text{Fe}^{3+}$, mientras que los sitios tetraédricos contienen únicamente $d^5 \text{Fe}^{3+}$.

2.4 — Respuesta del sensor a los gases

El óxido es un **semiconductor de tipo p**: sus portadores de carga móviles son huecos.

Un gas oxidante, aceptor de electrones, retira electrones de la superficie del semiconductor, aumentando la concentración de huecos. La conductividad aumenta y la resistencia disminuye, lo que produce la **señal (a)** durante los intervalos blancos.

Un gas reductor, donador de electrones, aporta electrones que se recombinan con los huecos. La conductividad disminuye y la resistencia aumenta, lo que produce la **señal (b)**.

Analito	Comportamiento redox	Efecto sobre la concentración de huecos	Resistencia durante la exposición	Señal
Sulfuro de hidrógeno, H ₂ S, s	Reductor; donador de electrones	Disminuye	Aumenta	b
Ozono, O ₃ , [O-][O+]=0	Oxidante; aceptor de electrones	Aumenta	Disminuye	a
Dióxido de nitrógeno, NO ₂ , [O-][N+]=0	Oxidante; aceptor de electrones	Aumenta	Disminuye	a
Amoníaco, NH ₃ , N	Reductor; donador de electrones	Disminuye	Aumenta	b

Las representaciones SMILES del ozono y del dióxido de nitrógeno muestran formas de resonancia individuales. Ambas moléculas son angulares, y el dióxido de nitrógeno es un radical. La transferencia electrónica superficial y los cambios resultantes en la concentración de portadores se describen más arriba; las representaciones SMILES moleculares por sí solas no los muestran.

2.5 — Ordenación de las energías de activación

Tomando logaritmos de la expresión de Arrhenius,

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Por tanto, la pendiente de una gráfica de $\ln \sigma$ frente a $1/T$ es

pendiente = $-\frac{E_a}{R}$.

Un mayor valor absoluto de la pendiente negativa corresponde a una mayor energía de activación.

Como la coordenada horizontal es $1/T$, la temperatura disminuye de izquierda a derecha. Por tanto, los tres tramos representan:

Posición en la gráfica	Intervalo de temperatura	Tipo de conductividad	Valor absoluto de la pendiente
Izquierda	800–905 K	Intrínseca, III	Mayor
Centro	585–765 K	Impurezas, II	Menor
Derecha	444–570 K	Ionización, I	Intermedio

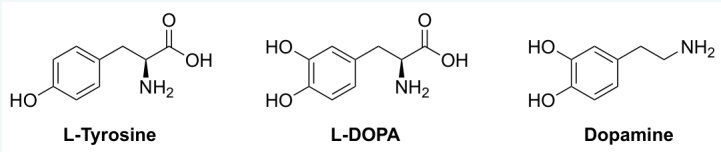
Por tanto,

$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Tirosinasa

La enzima tirosina 3-monooxigenasa desempeña una función biológica importante porque cataliza la etapa inicial y limitante de la velocidad en la biosíntesis del neurotransmisor dopamina. En esta primera etapa, se produce L-DOPA a partir del aminoácido L-tirosina (Tyr) en presencia de oxígeno disuelto, ácido tetrahidrofólico e iones ferrosos. En una etapa posterior, otra enzima transforma la L-DOPA en dopamina.

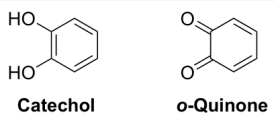


La actividad de la enzima tirosina 3-monooxigenasa se describe bien mediante el modelo más sencillo de acción enzimática, la ecuación de Michaelis-Menten. Esta expresa la velocidad de formación (r) de L-DOPA en función de las concentraciones de enzima (E) y del sustrato Tyr (S) de la siguiente manera:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

En esta tarea pueden utilizarse, cuando sea necesario, los siguientes valores de la frecuencia de recambio enzimático ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) y de la constante de Michaelis ($K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$).

El catecol (1,2-dihidroxibenceno) inactiva irreversiblemente la enzima tirosina 3-monooxigenasa al convertirla en una forma inactiva. Cuando se mezcla una muestra de catecol cuidadosamente purificada con la enzima en ausencia de oxígeno disuelto, no se observa ningún cambio. Por tanto, la reacción del catecol con el oxígeno disuelto, que produce o-quinona, debe ser importante.



Este proceso puede estudiarse en ausencia de la enzima. Un experimento de prueba en un reactor sin contacto con el aire ambiente a 37 °C y a pH 7.5 proporcionó los siguientes datos cinéticos:

tiempo (min)	concentración de catecol (mmol dm^{-3})	concentración de oxígeno (mmol dm^{-3})	concentración de o-quinona ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 — 5.0 pt

Identifique el único subproducto (que no es ninguna de las moléculas mostradas en la tabla anterior) y **escriba** la ecuación ajustada del proceso con fórmulas moleculares a partir de los datos cinéticos.

3.2 — 2.0 pt

Calcule la velocidad inicial (r_0) de formación de o-quinona en este experimento con una unidad apropiada.

La ley de velocidad del proceso se determinó variando las concentraciones iniciales de los reactivos. La modificación de la concentración de oxígeno no influyó en la velocidad inicial del proceso. Al utilizar distintas concentraciones de catecol se obtuvieron las siguientes velocidades iniciales de formación de o-quinona:

concentración de catecol (mmol dm^{-3})	velocidad inicial de formación de o-quinona ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 — 5.0 pt

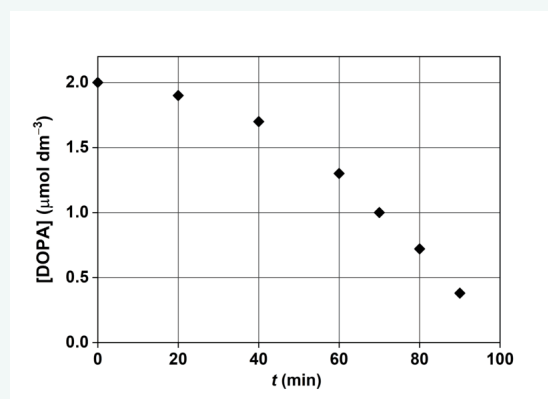
Determine la ley de velocidad de la reacción entre el catecol y el oxígeno que produce o-quinona. **Calcule** la constante de velocidad de este proceso (k_{catechol}) con una unidad apropiada.

En experimentos separados, se confirmó que ni la o-quinona ni el subproducto inactivan la enzima por sí solos, ni siquiera en combinación.

Sin embargo, un experimento en el que se hace reaccionar la enzima con catecol en presencia de oxígeno disuelto sí mostró inactivación.

El experimento se realizó en un recipiente abierto para que el oxígeno consumido en el proceso pudiera reponerse continuamente a partir del aire. La concentración inicial de la enzima era de 4.2 nmol dm^{-3} , y la concentración inicial de catecol era de $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$, a 37 °C y a pH 7.5.

Se tomaron muestras periódicamente de la mezcla de reacción enzima-catecol y se determinó la actividad de la enzima mediante la adición de L-tirosina, ácido tetrahidrofólico e iones ferrosos. Durante las mediciones de actividad enzimática, la concentración de L-tirosina añadida era de $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ y se midió la concentración de L-DOPA en cada muestra de ensayo al cabo de 2.0 minutos. Se obtuvieron los siguientes resultados:



tiempo de reacción de inactivación t (min)	concentración de L-DOPA transcurridos 2.0 minutos desde el inicio del ensayo [DOPA] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 — 4.0 pt

Deduzca una fórmula que permita calcular la concentración real de enzima activa ($[E]$) a partir de los datos de estos experimentos en función de k ($= 250 \text{ min}^{-1}$), K_M ($= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) y/o de las concentraciones de los reactivos.

La variación de la concentración de enzima activa en función del tiempo se describe bien mediante una parábola ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$), donde k_{obs} es una constante de velocidad observada (es decir, una que puede expresarse posteriormente como una combinación de constantes de velocidad elementales y concentraciones iniciales), y $[E]_0$ es la concentración inicial de la enzima.

3.5 — 3.0 pt

Indique el valor de k_{obs} con una unidad apropiada.

3.6 — 3.0 pt

Determine el primer tiempo de semirreacción de la reacción de inactivación enzimática. **Deduzca** una fórmula que exprese el primer tiempo de semirreacción en función de la concentración inicial de enzima y de k_{obs} .

Se determinaron los primeros tiempos de semirreacción de la inactivación enzimática utilizando otras concentraciones iniciales de catecol. En estos casos, la dependencia de las concentraciones de enzima activa con el tiempo también se describía muy bien mediante parábolas.

concentración de catecol (mmol dm^{-3})	primer tiempo de semirreacción (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14

3.7 — 6.0 pt

Deduzca una ecuación de velocidad del proceso de inactivación enzimática compatible con todas las observaciones experimentales.

3.8 — 3.0 pt

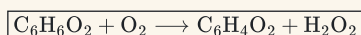
¿Cuáles son los reactivos de la etapa determinante de la velocidad del proceso de inactivación enzimática? **Seleccione** la ÚNICA opción correcta en la hoja de respuestas.

- A) catecol + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- B) catecol + o-quinona $\longrightarrow \dots$
- C) o-quinona + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- D) enzima + 2 catecol $\longrightarrow \dots$
- E) enzima + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- F) 2 catecol + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- G) enzima + catecol $\longrightarrow \dots$
- H) enzima + subproducto $\longrightarrow \dots$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1: Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , SMILES oo.



- 3.2: $r_0 = 1.5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

- 3.3: $r = k_{\text{catechol}}[\text{catecol}]$, de primer orden respecto al catecol y de orden cero respecto al oxígeno en el intervalo investigado, con

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

- 3.4: Para una duración del ensayo de $\tau = 2.0 \text{ min}$,

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- 3.5:

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

- 3.6: Aproximadamente 70 min, con

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- 3.7: Si se escribe $C = [\text{catecol}]$, $Q = [\text{o-quinona}]$ y $C_0 = C(0)$, una ecuación de velocidad compatible es

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- **3.8: B — catecol + o-quinona.** Catecol: Oc1ccccc1O; o-quinona: O=C1C=CC=CC1=O.

Solución

3.1 — Identificación del subproducto y reacción ajustada

Las moléculas pertinentes son el catecol (benceno-1,2-diol), Oc1ccccc1O, de fórmula $C_6H_6O_2$; el dióxígeno, $O=O$; y la o-quinona (1,2-benzoquinona), O=C1C=CC=CC1=O, de fórmula $C_6H_4O_2$.

Durante los primeros 20.0 min,

$$-\Delta[\text{catecol}] = 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

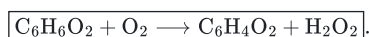
$$-\Delta[O_2] = 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

y

$$\Delta[o\text{-quinona}] = 30 \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Por tanto, el consumo de catecol, el consumo de oxígeno y la formación de quinona se producen en una proporción molar de 1 : 1 : 1.

La conversión de una molécula de catecol en una molécula de quinona elimina dos átomos de hidrógeno. Al consumirse una molécula de oxígeno, el balance de átomos exige que el producto restante sea peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , oo:



Ambos miembros contienen seis átomos de carbono, seis átomos de hidrógeno y cuatro átomos de oxígeno.

3.2 — Velocidad inicial de formación de quinona

El primer intervalo proporciona la pendiente inicial:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{quinona}]_{20} - [\text{quinona}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

Por tanto,

$$r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

El siguiente intervalo proporciona la misma pendiente dentro de la precisión de los datos.

3.3 — Ley de velocidad y constante de velocidad de oxidación del catecol

Escribimos la ley de velocidad empírica como

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{catecol}]^a[O_2]^b.$$

La modificación de la concentración de oxígeno no altera la velocidad inicial, por lo que $b = 0$ en el intervalo de concentraciones investigado.

Al aumentar la concentración de catecol de 1.0 a 4.0 mmol dm^{-3} , la velocidad aumenta de 0.75 a 3.0 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, también por un factor de cuatro. Todas las demás mediciones muestran la misma proporcionalidad. Por consiguiente, $a = 1$, y

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{catecol}].$$

Al convertir el numerador y el denominador a las mismas unidades de concentración,

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

El orden cero respecto al oxígeno se aplica mientras haya oxígeno disponible en las condiciones experimentales; no implica que la oxidación pueda transcurrir sin oxígeno.

3.4 — Concentración de enzima activa a partir del ensayo

El sustrato del ensayo es la L-tirosina, N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O, y el producto que se mide es la L-DOPA, N[C@@H](Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O. Estos SMILES representan las estructuras neutras mostradas en el enunciado, con la configuración *S* de ambos L-aminoácidos.

Sea $\tau = 2.0 \text{ min}$ la duración del ensayo, distinta del tiempo de inactivación t . La concentración máxima de producto es de solo 2.0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, frente a 10.0 mmol dm^{-3} de sustrato. Por tanto, la disminución de sustrato es, como máximo,

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

y $[S]$ puede considerarse constante.

Bajo la aproximación de ensayo breve, según la cual la concentración de enzima activa de la muestra permanece prácticamente constante,

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

Al reordenar se obtiene

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right).$$

Numéricamente,

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

cuando ambas concentraciones se expresan en las mismas unidades. De forma equivalente,

$$\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}.$$

Para la muestra inicial, esto da $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$, en concordancia con el valor indicado de 4.2 nmol dm^{-3} .

3.5 — Constante de velocidad observada

A partir de

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

obtenemos

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

A $t = 90.0 \text{ min}$,

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Con una precisión razonable,

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

Un ajuste que utiliza todas las mediciones da aproximadamente 4.20×10^{-4} en las mismas unidades. Sus unidades son concentración dividida por tiempo al cuadrado, como exige la ecuación parabólica.

3.6 — Primer tiempo de semirreacción

La concentración de DOPA medida es proporcional a la concentración de enzima activa. Disminuye de 2.0 a $1.00 \mu\text{mol dm}^{-3}$ a $t = 70.0 \text{ min}$, por lo que el primer tiempo de semirreacción experimental es aproximadamente

$$t_{1/2} \approx 70 \text{ min}.$$

En general, al sustituir $[E](t_{1/2}) = [E]_0/2$ se obtiene

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

Así,

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

Utilizando el coeficiente de 3.5 se obtiene

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

en concordancia con los aproximadamente 70 min obtenidos a partir de los datos experimentales redondeados.

3.7 — Ecuación de velocidad de la inactivación enzimática

Sean

$$C = [\text{catecol}], \quad Q = [o\text{-quinona}], \quad C_0 = C(0).$$

En primer lugar, al derivar la parábola observada se obtiene

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}} t.$$

Por tanto, la velocidad de pérdida de enzima aumenta aproximadamente de forma lineal con el tiempo.

A continuación, los datos de los tiempos de semirreacción muestran que

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Por ejemplo, $1.0(140) = 4.0(35) = 8.0(17.5) = 10.0(14) = 140$; el dato correspondiente a 6.0 da 138, compatible con el redondeo. Por tanto,

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

Para una concentración inicial de enzima fija, la relación de 3.6 exige entonces que

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

Si se escribe $k_{\text{obs}} = aC_0^2$, la ecuación de velocidad dependiente del tiempo que se infiere directamente es

$$r_I = 2aC_0^2 t.$$

Para expresarla en función de las especies que reaccionan, utilizamos la formación de quinona:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}} C.$$

Para el modelo parabólico aproximado, tomamos $C \simeq C_0$. Esto es razonable durante el experimento descrito: la oxidación independiente del catecol modifica su concentración en solo alrededor de un 6.5% en 90 min. Con una cantidad inicialmente despreciable de quinona,

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}} C_0 t.$$

Por tanto, una ley de velocidad de primer orden tanto respecto al catecol como respecto a la quinona da

$$r_I = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

que presenta exactamente las dependencias requeridas respecto al tiempo y a la concentración inicial de catecol. En consecuencia, una ecuación de velocidad compatible es

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{catecol}] [o\text{-quinona}].$$

Al integrar bajo las mismas aproximaciones,

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

de modo que

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

Aquí, k_I se define para la velocidad de pérdida de enzima activa e incluye cualquier rendimiento fijo de inactivación por cada evento de la reacción lenta. Su valor ajustado es

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Este modelo explica las observaciones mediante la generación lenta de una especie inactivante a partir del catecol y la quinona, seguida de una reacción rápida con la enzima. El oxígeno es necesario para generar quinona; la quinona y el peróxido de hidrógeno sin catecol no permiten esta vía. La concentración de enzima no aparece en la velocidad limitante mientras quede suficiente enzima activa para capturar la especie generada.

3.8 — Reactivos de la etapa determinante de la velocidad

La ley de velocidad deducida anteriormente es proporcional a la concentración de catecol multiplicada por la concentración de quinona. Por tanto, los reactivos correspondientes entre los enumerados son

B: catecol + o-quinona.

El catecol es Oc1ccccc1O, y la o-quinona es O=C1C=CC=CC1=O.

La quinona se acumula aproximadamente de forma lineal con el tiempo, por lo que su reacción lenta con el catecol, cuya concentración es casi constante, genera la especie inactivante a una velocidad creciente. Esto produce la pérdida cuadrática de enzima activa observada.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Potasio

El potasio elemental fue el primer metal sintetizado mediante electrólisis (1807). Humphry Davy utilizó pilas voltaicas y electrodos sumergidos en KOH fundido.

4.1 Indique las ecuaciones ajustadas de los procesos que tienen lugar en el cátodo (1) y en el ánodo (2). **2 pt**

Es poco conocido que, tan solo un año después de Davy, unos químicos franceses produjeron potasio mediante una reducción química. Uno de los métodos empleaba una mezcla de carbonato de potasio y carbono finamente pulverizado. Esta mezcla se calentaba a temperaturas muy elevadas en el cañón de un arma de fuego. Por el extremo del cañón salían monóxido de carbono y vapores de potasio, y allí el metal podía condensarse en forma sólida.

4.2 Escriba la ecuación ajustada de la reacción que da únicamente estos dos productos. **1 pt**

La producción química de potasio tenía un rendimiento bajo. Según las circunstancias, quedaba una cantidad considerable de pasta rojiza en el cañón del arma. En 1825, Gmelin aisló de este residuo un compuesto interesante (**X**) mediante recristalización en agua. La estructura exacta del subproducto **X** se determinó más de un siglo y medio después.

X es una sal hidratada (2 mol de agua : 1 mol de sal) que forma cristales de color amarillo dorado. Su anión tiene una estructura cíclica plana excepcionalmente simétrica (como muestran los espectros vibracionales) y estable.

El ácido diprótico (**Y**) que puede formarse a partir de la sal **X** tiene valores de pK_a sorprendentemente bajos (al menos para un observador superficial): 0.8 y 2.2.

4.3 Indique el pH al que el 95% de todo el ácido **Y** disuelto se encuentra en la forma de ácido neutro. **3 pt**

4.4 Calcule el pH de una disolución de la sal **X** de 0.01 mol dm^{-3} en agua pura. **4 pt**

La etapa clave en la identificación de la estructura de **X** fue el tratamiento de la sal anhidra con yoduro de metilo. La sal reaccionó con dos equivalentes de yoduro de metilo. El compuesto algo volátil que se obtuvo tenía una masa molar de 170.12 g/mol (medida en un espectrómetro de masas).

También se identificaron varias sales análogas en la mezcla, en cantidades menores. Las correspondientes sales de potasio, al tratarse con dos equivalentes de MeI, dieron derivados con masas molares de: 142.11 g/mol , 114.10 g/mol , 198.13 g/mol .

4.5 Indique la fórmula empírica del compuesto **X** de Gmelin. **4 pt**

4.6 Dibuje la estructura del ácido libre **Y**. **3 pt**

4.7 Dibuje una estructura de resonancia con una contribución significativa para el anión de cada una de las cuatro sales. **4 pt**

Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Constante de los gases:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Producto iónico del agua a 298,15 K:	$K_w = 10^{-14}$	Cero de la escala Celsius:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Constante de Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Presión estándar:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Ley de los gases ideales:	$pV = nRT$	Ley de Beer-Lambert:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpía:	$H = U + pV$	Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		Ecuación de Henderson-Hasselbalch:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Ecuación de Arrhenius:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	Ley integrada de velocidad de orden cero:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Superficie de una esfera:	$A = 4\pi R^2$	Ley integrada de velocidad de primer orden:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Volumen de una esfera:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad \text{para } r < 1$	

Tabla periódica

[illegible]

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

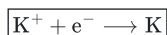
- **4.1** Cátodo (1): $\boxed{\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}}$. Ánodo (2): $\boxed{4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-}$.
- **4.2** $\boxed{\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C} \longrightarrow 2 \text{K}(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g})}$.
- **4.3** $\boxed{\text{pH} = -0.48}$.
- **4.4** $\boxed{\text{pH} = 7.21}$, incluyendo la autoionización del agua a 298.15 K.
- **4.5 X es croconato de potasio dihidrato**, $\boxed{\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}$, o $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$ como fórmula empírica elemental. SMILES: $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{C1}=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$.
- **4.6 Y es ácido crocónico**, $\boxed{\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5}$, también denominado 4,5-dihidroxiciclopent-4-eno-1,2,3-triona. SMILES: $\text{OC1}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}$.
- **4.7** A continuación se especifica una estructura resonante con una contribución significativa para cada anión. Cada una tiene dos átomos de oxígeno adyacentes con carga negativa unidos mediante enlaces simples, un doble enlace entre los carbonos del anillo a los que están unidos y grupos carbonilo en todos los demás carbonos del anillo.

Anión	Fórmula	SMILES de una estructura resonante
Croconato	$C_5O_5^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O</chem>
Escaruato	$C_4O_4^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C1=O</chem>
Deltato	$C_3O_3^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C1=O</chem>
Rodizonato	$C_6O_6^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C(=O)C1=O</chem>

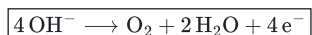
Solución

4.1

En el hidróxido de potasio fundido, los cationes potasio ganan electrones en el cátodo:



Los iones hidróxido pierden electrones en el ánodo, formando oxígeno y agua:



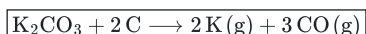
Tanto los átomos como la carga están equilibrados. Al multiplicar la ecuación del cátodo por cuatro y sumar ambas ecuaciones, se obtiene la reacción global:



Las especies son hidróxido de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$; catión potasio, $[\text{K}^+]$; potasio, $[\text{K}]$; ion hidróxido, $[\text{OH}^-]$; dióxígeno, $\text{O}=\text{O}$; y agua, O . El SMILES del átomo de potasio no describe el enlace metálico en el material macroscópico.

4.2

Una unidad fórmula de carbonato de potasio aporta dos átomos de potasio y tres átomos de oxígeno. Como el monóxido de carbono es el único producto que contiene oxígeno, deben formarse tres moléculas de monóxido de carbono. Estas requieren dos átomos de carbono además del carbono del carbonato:



El carbonato de potasio tiene el SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$; el monóxido de carbono tiene el SMILES $[\text{C}] \# [\text{O}]$. El carbono elemental es un sólido de estructura extendida y no tiene un SMILES molecular único.

4.3

Representemos el ácido diprótico como H_2A , con los equilibrios



Aquí, H^+ , cuyo SMILES de protón es $[\text{H}^+]$, es la abreviatura convencional en los equilibrios ácido-base acuosos. El ácido y los aniones concretos se identifican más adelante.

Utilizando el tratamiento habitual basado en concentraciones para una disolución ideal,

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

Sea $h = [\text{H}^+]$, con las concentraciones expresadas en mol dm^{-3} . Las relaciones en el equilibrio son

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

Por consiguiente, la fracción presente como ácido neutro es

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

Al imponer $\alpha_0 = 0.95$, se obtiene

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

La raíz positiva es

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48}.$$

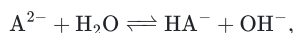
Las fracciones correspondientes son 0.950000, 0.049896 y 0.000104 para el ácido neutro, el monoanión y el dianión. Un pH negativo es posible.

4.4

La sal dipotásica aporta el dianión a una concentración analítica de

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{K}^+] = 2C.$$

Su principal equilibrio de hidrólisis es



con

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

La estimación $\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ es comparable a la concentración de hidróxido en agua pura. **Por tanto, debe tenerse en cuenta la autoionización del agua.**

Los balances de materia y de carga son

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

y

$$2C + h = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Al eliminar C ,

$$[\text{OH}^-] = h + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}].$$

A un pH aproximadamente neutro, ambas constantes de disociación ácida son mucho mayores que h . Así, casi toda la materia derivada del ácido permanece como dianión:

$$[\text{A}^{2-}] \simeq C, \quad [\text{HA}^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-].$$

Utilizando $[\text{OH}^-] = K_w/h$,

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

por lo que

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

Como comprobación,

$$[\text{OH}^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{HA}^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Solo una fracción de aproximadamente 9.86×10^{-6} de la concentración analítica del ácido se encuentra como monoanión, lo que valida la aproximación $[\text{A}^{2-}] \simeq C$. La resolución del conjunto completo de equilibrios y del balance de carga da el mismo pH con la precisión indicada.

4.5

La reacción con dos equivalentes de yoduro de metilo introduce dos grupos metilo en el dianión. Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa del esqueleto aniónico de **X** es, por tanto,

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las masas de los derivados difieren en múltiplos de

$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

la masa de una unidad carbono–oxígeno. Al restar los dos grupos metilo de cada derivado, se obtiene:

Masa molar del derivado / g mol^{-1}	Masa molar del esqueleto / g mol^{-1}	Número de unidades carbono–oxígeno	Anión
170.12	140.05	5	Croconato, $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$
142.11	112.04	4	Escuarato, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$
114.10	84.03	3	Deltato, $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$
198.13	168.06	6	Rodizonato, $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$

Junto con la simetría cíclica plana indicada, estas masas permiten identificar los dianiones oxocarbónicos cíclicos: anillos de átomos de carbono con un oxígeno exocíclico por cada carbono.

Para **X**, el esqueleto es $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$. Dos cationes potasio compensan su carga, y la hidratación indicada añade dos moléculas de agua:

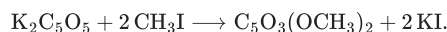


Su fórmula empírica elemental es, de forma equivalente,



El compuesto es **croconato de potasio dihidrato**, SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. Esta notación especifica los componentes y una estructura resonante del anión; no especifica la red cristalina ni la coordinación del agua.

La metilación es



El producto orgánico es **croconato de dimetilo**, SMILES $\text{COC}1=\text{C}(\text{OC})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$. El yoduro de metilo es CI , y el yoduro de potasio es $[\text{K}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

La masa calculada del producto es

$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

que, al redondear, da el valor proporcionado de $170.12 \text{ g mol}^{-1}$.

4.6

La protonación de los dos átomos de oxígeno con carga negativa de una estructura resonante del croconato da **ácido crocónico**, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$:



Su nombre es **4,5-dihidroxíciclopent-4-eno-1,2,3-triona**, y su SMILES es:

$\text{OC}1=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$

Para dibujarlo con precisión:

1. Dibuje un anillo de cinco carbonos numerados consecutivamente del 1 al 5.
2. Coloque un oxígeno carbonílico exocíclico en cada uno de los carbonos 1, 2 y 3.

- Coloque un doble enlace entre los carbonos 4 y 5.
- Una un grupo hidroxilo al carbono 4 y otro al carbono 5.
- Todos los demás enlaces del anillo son simples; ningún hidrógeno está unido directamente a un carbono del anillo.

Las especies ácido-base utilizadas en 4.3–4.4 son, por tanto, ácido crocónico, hidrogenocroconato y croconato. El **hidrogenocroconato**, C_5HO_5^- , tiene el SMILES representativo [O-]C1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O.

Los valores bajos de pK_a son coherentes con la estabilización de las bases conjugadas por deslocalización electrónica a través del esqueleto conjugado de carbono–oxígeno.

4.7

Para cada anión, puede dibujarse una estructura resonante con una contribución significativa mediante la misma construcción:

- Dibuje un anillo de n átomos de carbono.
- Elija dos carbonos adyacentes del anillo y únalos mediante un doble enlace.
- Una un O^- mediante un enlace simple a cada uno de esos dos carbonos.
- Una un oxígeno carbonílico exocíclico a cada uno de los demás carbonos del anillo.
- Haga que todos los demás enlaces del anillo sean simples.

Así se obtienen los siguientes dibujos precisos:

Anión	Anillo de carbono	Grupos en los dos carbonos del anillo unidos por un doble enlace	Grupos en los demás carbonos del anillo
Croconato	De cinco miembros	Dos átomos de O^- unidos mediante enlaces simples	Tres carbonilos
Escarato	De cuatro miembros	Dos átomos de O^- unidos mediante enlaces simples	Dos carbonilos
Deltato	De tres miembros	Dos átomos de O^- unidos mediante enlaces simples	Un carbonilo
Rodizonato	De seis miembros	Dos átomos de O^- unidos mediante enlaces simples	Cuatro carbonilos

Los nombres, las fórmulas y los SMILES explícitos correspondientes se dan en **Respuestas, 4.7**. En cada estructura resonante, todos los carbonos y oxígenos tienen un octeto, la carga neta es -2 y ambas cargas formales negativas se encuentran en los oxígenos.

Los desplazamientos de pares de electrones generan otras estructuras resonantes sin mover los átomos. Por ejemplo, un par solitario de un oxígeno aniónico puede formar un enlace carbonilo mientras se desplaza el doble enlace vecino del anillo y un par de electrones π de otro carbonilo pasa al oxígeno. Esto redistribuye las cargas formales negativas por el esqueleto conjugado.

Los iones reales son híbridos de resonancia. Los SMILES localizados no muestran su geometría plana, su carga deslocalizada ni la igualación de sus enlaces; en particular, una sola estructura resonante localizada no muestra la simetría completa del croconato.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Desconocido

La sal **A**, que contiene metales, puede prepararse mediante una sencilla reacción de intercambio al mezclar en proporción estequiométrica las disoluciones acuosas saturadas y frías de dos compuestos de colores claramente distintos, **B** y **C**. Al mezclar una disolución de 10.00 g de **B** con una disolución de 12.86 g de **C** y enfriar inmediatamente a 2°C , se obtienen 4.90 g de **A** sólido. El rendimiento de **A** es del 32.6 %.

Para determinar la composición de **A**, primero se realiza una yodometría. Se añade una masa conocida de **A** a un matraz de valoración, se acidifica con ácido sulfúrico y, a continuación, se añade **KI** en exceso, con lo que se forma un precipitado. Tras unos minutos, se añade una disolución de citrato de sodio hasta que la disolución queda libre de precipitado. Los iones citrato forman un complejo estable con un ion metálico presente en la mezcla, invirtiendo por completo la reacción que da lugar al precipitado. La mezcla resultante se valora con una disolución de tiosulfato de sodio (valoración I mediante la reacción 1). A la disolución azul ya valorada se le añade otra porción de ácido sulfúrico (considerablemente mayor que la cantidad inicial) para protonar el citrato. El precipitado sólido anterior se forma de nuevo [reacción 2]. La mezcla se valora con la misma disolución de tiosulfato (valoración II mediante la reacción 1).

Los volúmenes medios para 100.0 mg de **A** con tiosulfato $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ son 54.12 cm^3 en la valoración I y 5.41 cm^3 en la valoración II.

Cuando se calienta la disolución acuosa de **A**, se observa el precipitado azul **D** [reacción 3]. El compuesto **E** puede cristalizarse a partir del líquido sobrenadante de **D**. La baja temperatura durante la síntesis de **A** es importante para evitar la contaminación con **E**.

5.1 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones [1] y [2]. 4.0 pt

La descomposición térmica de **A** se estudió en detalle. Cuando se calienta lentamente **A** puro, explota ya alrededor de 75°C . Si el compuesto se dispersa en óxido de aluminio y se calienta la mezcla, la matriz absorbe el exceso de calor y puede evitarse la explosión. Se observan dos etapas de descomposición. En la primera etapa (a 65°C), además de una pérdida de masa del 14.1 %, se forma un residuo sólido de dos componentes [reacción 4]. Los componentes de este residuo pueden separarse fácilmente, ya que **F** es muy soluble en agua, mientras que **G** no se disuelve en absoluto. La relación de masas **F:G** es 1.00 : 2.97. Al seguir calentando, **F** se descompone sin dejar residuo sólido [reacción 5]. Esto significa que **G** puro es el producto sólido final de la descomposición de **A**. **G** contiene otros dos elementos, además de un 27.0 % en masa de oxígeno. Uno de los dos componentes de la mezcla gaseosa formada en la primera etapa de descomposición puede cuantificarse fácilmente si se absorbe en una disolución ácida.

Algunas pistas

- El compuesto **A** se descompone sin liberar oxígeno.
- El compuesto **A** contiene dos metales diferentes.
- Tanto el compuesto **A** como el **B** contienen un ion complejo.

- **C** es un compuesto bien conocido por cualquier estudiante de química.
- El compuesto **F** no contiene ningún metal.

5.2 Indique las fórmulas químicas de A–G. No es necesario mostrar los cálculos, pero, si los compuestos que propone son incorrectos, puede obtener puntuación parcial por los cálculos correctos. **28.0 pt**

5.3 Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones [3]–[5]. 12.0 pt

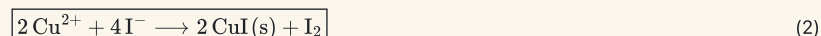
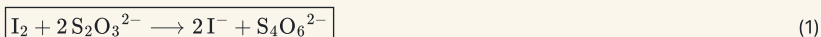
Tabla periódica

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	18 10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 13 Al 26.98	14 14 Si 28.09	15 15 P 30.97	16 16 S 32.06	17 17 Cl 35.45	18 18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 -	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1 — Reacciones [1] y [2]**

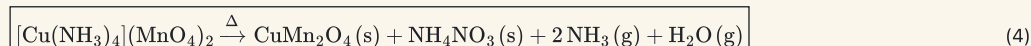
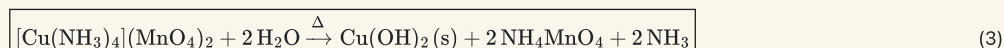


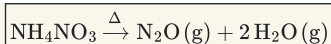
- **5.2 — Fórmulas de A–G**

Compuesto	Fórmula	Nombre	SMILES o representación formal de la unidad fórmula
A	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	Permanganato de tetraaminocobre(II)	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3]) \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O} \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$
B	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sulfato de tetraaminocobre(II) monohidrato	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3]) \cdot [\text{O}-] \text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}-] \cdot \text{O}$
C	KMnO_4	Permanganato de potasio	$[\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$
D	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cobre(II)	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$
E	NH_4MnO_4	Permanganato de amonio	$[\text{NH}_4+] \cdot [\text{O}-] [\text{Mn}] (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$
F	NH_4NO_3	Nitrato de amonio	$[\text{NH}_4+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+] (= \text{O}) [\text{O}-]$
G	CuMn_2O_4	Óxido de cobre y manganeso, o manganito de cobre	Inventario iónico formal: $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{Mn}+3] \cdot [\text{Mn}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$

Los SMILES con enlaces dativos utilizan <- para indicar la donación del amoníaco al cobre. Los cuatro átomos de nitrógeno donadores forman una unidad CuN_4 aproximadamente cuadrada plana; las cadenas no especifican los contactos axiales en el cristal. Las representaciones separadas por puntos indican la composición iónica. **D** y **G** son sólidos de estructura extendida, por lo que sus entradas especifican los inventarios de la unidad fórmula en lugar de estructuras moleculares discretas.

- **5.3 — Reacciones [3]–[5]**



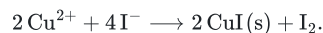


(5)

Solución

5.1 — Identificación de las reacciones yodométricas

La disolución azul y la formación de un yoduro insoluble permiten identificar el cobre(II). El yoduro reduce el cobre(II) a cobre(I), que precipita como yoduro de cobre(I):



El yodo se valora con tiosulfato, produciendo tetratiónato:



Las especies moleculares e iónicas de estas ecuaciones son:

Especie	Nombre	SMILES
Cu^{2+}	Ion cobre(II)	[Cu+2]
CuI	Yoduro de cobre(I)	[Cu+] . [I-]
I^-	Ion yoduro	[I-]
I_2	Yodo	I I
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Ion tetratiónato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

El citrato, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, SMILES [O-]C(=O)CC(O)(CC(=O)[O-])C(=O)[O-], forma un complejo muy estable con el cobre(II). La eliminación del cobre(II) libre desplaza la reacción [2] en sentido inverso: el yoduro de cobre(I) se disuelve y se consume el yodo generado originalmente por el cobre(II).

En consecuencia, **la valoración I mide el otro componente oxidante de A**. La acidificación posterior protona el citrato, libera el cobre(II) y permite que la reacción [2] vuelva a producirse. **Por tanto, la valoración II mide únicamente el cobre.**

Al combinar las reacciones [1] y [2], se observa que un mol de cobre(II) corresponde a un mol de tiosulfato en la valoración II.

5.2 — Identificación de A–G

Los cálculos siguientes utilizan las masas atómicas proporcionadas; en los resultados intermedios se conservan cifras de guarda.

Contenido de cobre y composición de G.

Para la muestra de 100.0 mg,

$$n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ = 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

La primera etapa de descomposición deja el 85.9% de la masa original. Utilizando la relación de masas **F:G** indicada, la cantidad de **G** obtenida a partir de 100.0 mg de **A** es

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

Su contenido de oxígeno es

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

La masa restante corresponde al segundo metal:

$$m(\text{segundo metal}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

Por mol de cobre, esto equivale a

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto permite identificar **dos átomos de manganeso por átomo de cobre**, lo que da



El porcentaje de oxígeno calculado confirma la asignación:

$$M(\text{G}) = 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_{\text{O}}(\text{G}) = \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%.$$

El anión oxidante y el complejo de A.

La relación entre los volúmenes de valoración es

$$\frac{n_I}{n_{II}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

Por tanto, el oxidante distinto del cobre acepta diez electrones por átomo de cobre. Puesto que hay dos átomos de manganeso por átomo de cobre, cada manganeso acepta cinco electrones. Esto permite identificar la reducción del permanganato a manganeso(II) en medio ácido:



Aquí, el ion permanganato es MnO_4^- , SMILES [O-][Mn](=O)(=O)=O; el manganeso(II) es $[\text{Mn}+2]$ y un protón es $[\text{H}+]$. El permanganato presenta coordinación tetraédrica alrededor del manganeso; su SMILES proporciona una representación de resonancia localizada.

Un ion permanganato genera una cantidad de yodo que requiere cinco iones tiosulfato. De forma independiente,

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} = \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2.$$

La masa de **A** por mol de cobre es

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar un cobre y dos permanganatos, quedan aproximadamente

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

El gas que puede absorberse en ácido sugiere que se trata de amoníaco, NH_3 , SMILES N. Cuatro ligandos de amoníaco aportan

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por lo tanto, el ion complejo es el tetraaminocobre(II),



SMILES [Cu+2]([NH3])([NH3])([NH3])([NH3]), y



Su masa molar calculada es

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esta fórmula predice

$$V_I = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$

$$V_{II} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

en concordancia con ambas valoraciones.

Identificación de B y C a partir de la preparación.

La masa teórica de **A** es

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

lo que corresponde a

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

En la reacción de intercambio, **B** aporta un ion tetraaminocobre(II) por unidad fórmula de **A**, mientras que se necesitan dos unidades fórmula de la sal de permanganato monovalente **C**. Por tanto, las masas molares deducidas son

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

El conocido compuesto violeta **C** es el permanganato de potasio:

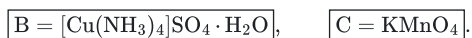
$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

La sal de un complejo amoniacal de cobre de color azul intenso que corresponde a **B** es el sulfato de tetraaminocobre(II) monohidrato:

$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016$$

$$= 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,



La preparación es



La otra sal es el sulfato de potasio, K_2SO_4 , SMILES [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]. El agua tiene el SMILES O.

Comprobación de las cantidades dadas:

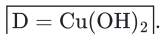
$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762}(2)(158.04) = 12.861 \text{ g},$$

$$m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762}(369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

que se redondean a 12.86 g y 4.90 g.

Identificación de D y E.

El calentamiento del complejo amoniacal en disolución acuosa favorece la pérdida de amoníaco. El precipitado azul que contiene cobre es el hidróxido de cobre(II):



La formación de una unidad fórmula de hidróxido consume dos moléculas de agua. Dos ligandos de amoníaco se convierten en iones amonio y los otros dos se liberan como amoníaco. En consecuencia, los dos iones permanganato permanecen junto con el amonio:



El ion amonio, NH_4^+ , tiene el SMILES [NH4+]. Esto explica por qué el calentamiento de la mezcla de síntesis puede introducir **E** como contaminante.

Identificación de F.

Una unidad fórmula de **A** da una unidad fórmula de **G**. A partir de la relación de masas del residuo, la masa de **F** que acompaña a un mol de **G** es

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g}.$$

Esto coincide con un mol de nitrato de amonio:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

El nitrato de amonio es soluble en agua, no contiene ningún metal y se descompone en productos gaseosos. Por tanto,



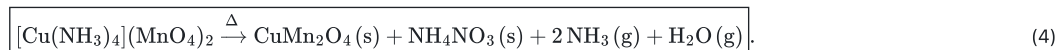
Su ion nitrato, NO_3^- , tiene el SMILES [O-][N+](=O)[O-]; el ion presenta geometría trigonal plana con enlaces deslocalizados.

5.3 — Ecuaciones de descomposición en medio acuoso y térmica

Para la descomposición en medio acuoso, las asignaciones de **D** y **E** dan



Para la primera descomposición térmica, al restar CuMn_2O_4 y NH_4NO_3 de la composición de **A**, quedan exactamente dos moléculas de amoníaco y una molécula de agua:



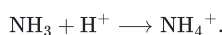
La pérdida de masa prevista es

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

La relación de masas de los sólidos prevista es

$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

El gas que se cuantifica fácilmente mediante absorción en ácido es el amoníaco:



La reacción [4] también es coherente con una transferencia interna de electrones: dos átomos de manganeso se reducen de +7 al estado formal +3, aceptando ocho electrones en total, mientras que un nitrógeno de un ligando amoníaco se oxida de -3 a +5 en el nitrato, liberando ocho electrones.

Finalmente, el nitrato de amonio se descompone sin dejar residuo sólido ni desprender oxígeno:

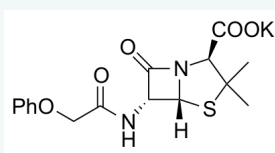


El gas que contiene nitrógeno es el **óxido nitroso**, N_2O , SMILES N#[N+][O-]. Presenta una disposición lineal N–N–O; el SMILES representa una forma de resonancia.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Penicilina

Las penicilinas son un grupo de antibióticos que han desempeñado un papel crucial en la medicina desde su descubrimiento.



Penicilina VK

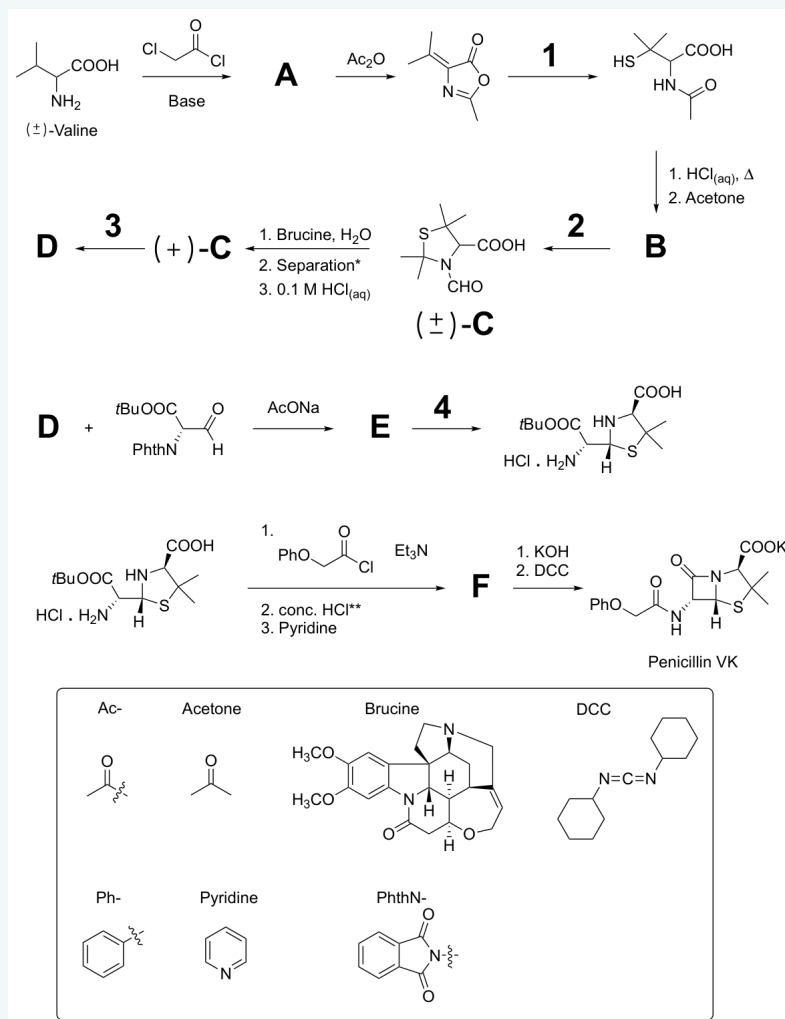
6.1. Marque los centros de carbono estereogénicos en la estructura de la penicilina VK en la hoja de respuestas. **Escriba** los estereodescriptores *R/S* correspondientes junto a los centros en la hoja de respuestas. **6 pt**

6.2. Indique el número total de estereoisómeros posibles de la penicilina VK. **2 pt**

Uno de los numerosos métodos de síntesis para obtener penicilina VK parte del aminoácido valina, como se muestra en el esquema de la página siguiente de este problema.

Pistas:

- Entre otras señales, el espectro de RMN de ^1H del compuesto **A** contiene dos señales que integran para 3H cada una. Ambas señales son dobletes.
- Los compuestos **A** y **D** son compuestos de cadena abierta, mientras que **B** y **E** tienen cada uno un anillo de cinco miembros (además de los anillos del grupo PhthN).
- La brucina se utiliza para la resolución quiral.



*Tenga en cuenta que, en la formación de **(+)-C**, la palabra «Separation» significa **separación**.

Conc. HCl significa HCl **concentrado.

6.3. Elija el reactivo adecuado para las etapas numeradas (1–4) en la hoja de respuestas. **8 pt**

- 2 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
- SO_3 , H_2SO_4
- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- HCO_2H , Ac_2O
- i) N_2H_4 ii) $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, AcOH
- i) H_2S , Na , CH_3OH ii) H_2O

6.4. Dibuje las estructuras de **A**, **B**, **(+)-C**, **D**, **E** y **F** en la hoja de respuestas. **Muestre** la estructura estereoquímica mediante la notación de cuñas sólidas y discontinuas (



) cuando corresponda. **18 pt**

6.5. Seleccione la función de la acetona en la etapa que conduce a **B** en la hoja de respuestas. **2 pt**

- a) disolvente
- b) catalizador
- c) electrófilo
- d) nucleófilo

6.6. Seleccione la función de la DCC en la etapa que conduce de **F** a la penicilina VK en la hoja de respuestas. **2 pt**

- a) reactivo oxidante
- b) catalizador
- c) reactivo de acoplamiento
- d) iniciador radicalario

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1.** Hay **tres centros de carbono estereogénicos**, con configuración (*2S*, *5R*, *6R*) según la numeración estándar del penam:
- Carbono que porta el carboxilato: *S*.
- Carbono de fusión de los anillos que porta el hidrógeno dibujado explícitamente: *R*.
- Carbono del anillo β-lactámico que porta el sustituyente fenoxiacetamido: *R*.
- **6.2.** 8 estereoisómeros.
- **6.3.** 1 → f; 2 → d; 3 → a; 4 → e.
- **6.4.** Las estructuras se presentan a continuación. **A** y **B** son racematos; sus SMILES especifican la conectividad sin seleccionar un enantiómero.

Compuesto	Nombre	SMILES
A	(±)- <i>N</i> -(2-cloroacetil)valina	<chem>CC(C)C(NC(=O)CC1)C(=O)O</chem>
B	Ácido (±)-2,2,5,5-tetrametil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico	<chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
(+)-C	Ácido (<i>4S</i>)-3-formil-2,2,5,5-tetrametil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico	<chem>CC1(C)N(C=O)[C@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
D	Ácido (<i>2S</i>)-2-amino-3-metil-3-sulfanilbutanoico, D-penicilamina	<chem>CC(C)(S)[C@H](N)C(=O)O</chem>
E	Ácido (<i>2R</i> , <i>4S</i>)-2-[(<i>1R</i>)-2-terc-butoxi-1-(1,3-dioxoisindolin-2-il)-2-oxoetil]-5,5-dimetil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico	<chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@H](N1C(=O)c2ccccc2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>
F	Ácido peniciloico V : ácido (<i>2R</i> , <i>4S</i>)-2-[(<i>R</i>)-carboxi(2-fenoxiacetamido)metil]-5,5-dimetil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico	<chem>O=C(O)[C@H](NC(=O)COC1CCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>

D se muestra arriba en su forma neutra. En la mezcla ácida de la etapa 3, se encuentra como **clorhidrato de D-penicilamina**, CC(C)(S)[C@H]([NH3+])C(=O)O.[Cl-].

- **6.5. c) electrófilo.**
- **6.6. c) reactivo de acoplamiento.**

Solución

6.1. Centros estereogénicos y configuraciones absolutas

La penicilina VK es el (*2S*, *5R*, *6R*)-6-(2-fenoxiacetamido)-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0]heptano-2-carboxilato de potasio:

CC1(C)S[C@H]2[C@H](NC(=O)COC3CCCC3)C(=O)N2[C@H]1C(=O)[O-].[K+]

Los tres carbonos estereogénicos y sus prioridades CIP son:

Centro	Posición en el dibujo proporcionado	Prioridades, de mayor a menor	Configuración
<i>C</i> ₂	Carbono de la parte superior derecha que porta el carboxilato	Nitrógeno del anillo; carbono gem-dimetilado; carbono del carboxilato; hidrógeno	<i>S</i>
<i>C</i> ₅	Carbono de fusión de los anillos que porta el hidrógeno en cuña sólida	Azufre; nitrógeno del anillo; <i>C</i> ₆ ; hidrógeno	<i>R</i>
<i>C</i> ₆	Carbono del anillo β-lactámico que porta el sustituyente amida mediante un enlace discontinuo	Nitrógeno de la cadena lateral; <i>C</i> ₅ ; carbono carbonílico del anillo β-lactámico; hidrógeno	<i>R</i>

Dos comparaciones entre carbonos merecen atención:

- En *C*₂, el carbono gem-dimetilado tiene como átomos de la siguiente capa (*S*, *C*, *C*), mientras que el carbono del carboxilato tiene átomos de oxígeno. El azufre otorga mayor prioridad al primero.
- En *C*₆, la rama de *C*₅ presenta (*S*, *N*, *H*), mientras que la rama del carbonilo presenta (*O*, *O*, *N*). De nuevo, la rama que contiene azufre tiene mayor prioridad.

Al aplicar estas prioridades a las cuñas y los enlaces discontinuos mostrados, se obtiene (*2S*, *5R*, *6R*). El carbono que porta dos grupos metilo no es estereogénico porque esos dos sustituyentes son idénticos.

6.2. Número de estereoisómeros

Hay tres centros de carbono estereogénicos y ninguna simetría interna que produzca una forma meso. Por tanto,

$$N_{\text{estereoisómeros}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

Estos constituyen cuatro pares de enantiómeros.

6.3. Identificación de los reactivos

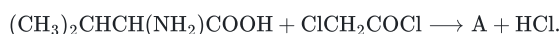
Etapas	Opción y reactivos, con SMILES	Justificación
1	f: sulfuro de hidrógeno S, sodio [Na], metanol CO; después, agua O	Introduce el grupo tiol en el carbono que porta dos grupos metilo; la hidrólisis posterior abre la oxazolona.
2	d: ácido fórmico O=CO, anhídrido acético CC(=O)OC(C)=O	Formila el nitrógeno de la tiazolidina, produciendo el compuesto <i>N</i> -formilado C que se muestra.
3	a: ácido clorhídrico acuoso 2 M; cloruro de hidrógeno Cl	Hidroliza el grupo <i>N</i> -formilo y el <i>N</i> , <i>S</i> -acetal cíclico derivado de la acetona, liberando penicilamina de cadena abierta.
4	e: hidrazina NN; después, ácido clorhídrico Cl y ácido acético CC(=O)O	Elimina el grupo protector ftaloilo por hidrazinólisis y da el clorhidrato del aminoéster.

El SMILES molecular Cl representa el cloruro de hidrógeno. Su representación ionizada en medio acuoso es el cloruro de hidronio, [OH3+] . [Cl-].

6.4. Estructuras y secuencia de reacciones

Las ecuaciones siguientes son ecuaciones netas ajustadas. Se utilizan las estructuras de los compuestos en su forma neutra, salvo que se indique explícitamente un clorhidrato.

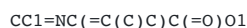
Formación de A y de la oxazolona. La valina racémica, ácido 2-amino-3-metilbutanoico, CC(C)C(N)C(=O)O, experimenta una acilación en el nitrógeno con cloruro de cloroacetilo, O=C(Cl)CCl:



La base añadida capta el cloruro de hidrógeno. Así, **A** es la *N*-(2-cloroacetil)valina.

El grupo isopropilo permanece intacto. Cada grupo metilo se acopla con el protón metínico adyacente, dando un doblete que integra para tres hidrógenos. Los dos grupos metilo pueden tener desplazamientos químicos diferentes porque la molécula contiene un carbono α estereogénico vecino. Esto concuerda con la pista de RMN.

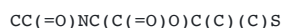
Sea **U** la oxazolona dibujada, 2-metil-4-(propan-2-iliden)-1,3-oxazol-5(4H)-ona:



Su formación implica una ciclodeshidratación y la pérdida de cloruro de hidrógeno. Al incluir el anhídrido acético como reactivo deshidratante, se obtiene el balance neto



Introducción del azufre y formación de B. En la etapa 1, el ion hidrogenosulfuro, [SH-], se adiciona al doble enlace exocíclico en el carbono que porta los dos grupos metilo. A continuación, la hidrólisis abre la oxazolona y da **X**, *N*-acetil-DL-penicilamina:



La reacción neta es



El ácido clorhídrico acuoso caliente hidroliza el grupo protector acetilo. Si se denomina **P** a la penicilamina racémica resultante, CC(C)(S)C(N)C(=O)O, el balance para la forma neutra es



Los grupos amino y tiol de **P** se condensan entonces con acetona, propan-2-ona, CC(=O)C:

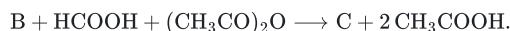


El anillo de cinco miembros resultante tiene la secuencia



En consecuencia, **B** es el ácido 2,2,5,5-tetrametil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico racémico. El carbono derivado de la acetona no es estereogénico porque porta dos grupos metilo idénticos.

Formación y resolución de C. El ácido fórmico activado por el anhídrido acético formila el nitrógeno secundario del anillo:



En esta etapa, **C** es racémico. La brucina forma sales diastereoméricas con sus dos enantiómeros, lo que permite su separación física. El tratamiento posterior con ácido diluido libera **(+)-C**.

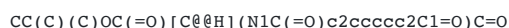
El signo de la rotación óptica **no** determina un descriptor *R/S*. La configuración requerida se deduce de la síntesis: este estereocentro que porta el carboxilo se convierte en el centro *S* que porta el carboxilo en la penicilina VK. Por consiguiente, **(+)-C** tiene configuración 4*S*.

Formación de D. La etapa 3 hidroliza tanto la formamida como el *N*, *S*-acetal derivado de la acetona:



Así, **D** es la (*S*)-penicilamina, obtenida en estas condiciones como su clorhidrato. Su carbono estereogénico conserva su configuración.

Formación de E. Sea **G** el aldehído proporcionado en el esquema: (2*S*)-2-(1,3-dioxoisindolin-2-il)-3-oxopropanoato de terc-butilo:



La amina de **D** se condensa con el aldehído, y la adición intramolecular del tiol cierra un anillo de tiazolidina de cinco miembros. El acetato de sodio, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$, permite la condensación de la sal de clorhidrato. Una ecuación neta ajustada es



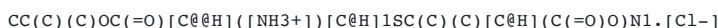
Aquí, el cloruro de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

En **E**:

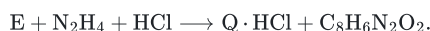
- El estereocentro de la penicilamina se convierte en el C_4 de la tiazolidina, con configuración *S*.
- El antiguo carbono del aldehído se convierte en el nuevo C_2 de la tiazolidina, con configuración *R* para el producto que prosigue a lo largo de la síntesis mostrada.
- El carbono externo que porta el grupo ftalimido tiene configuración *R*.

La última asignación implica un **cambio de descriptor sin inversión**. En **G**, el carbono del éster tiene mayor prioridad que el carbono del aldehído porque sus átomos de la siguiente capa son, respectivamente, (O, O, O) y (O, O, H). Tras la ciclación, el antiguo carbono del aldehído está enlazado a azufre, nitrógeno e hidrógeno. Esta rama tiene ahora mayor prioridad que la rama del éster, lo que cambia el descriptor del estereocentro que ha conservado su disposición espacial de *S* a *R*.

Eliminación del grupo ftaloilo. Sea $\text{Q} \cdot \text{HCl}$ el clorhidrato del aminoéster dibujado después de la etapa 4: el clorhidrato del ácido (2*R*, 4*S*)-2-[(1*R*)-1-amino-2-terc-butoxi-2-oxoetil]-5,5-dimetil-1,3-tiazolidina-4-carboxílico:



La hidrazina elimina el grupo ftaloilo y produce ftalhidrazida, $\text{O}=\text{C1NNC}(=\text{O})\text{C2CCCC21}$, de fórmula $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Incluyendo la formación del clorhidrato,



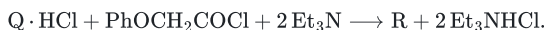
El éster de terc-butilo permanece presente.

Formación de F. El cloruro de fenoxiacetilo, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{COC1CCCC1}$, acila el grupo amino recién liberado. La trietilamina, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, capta el ácido.

Sea **R** el éster de terc-butilo resultante en la cadena lateral del ácido peniciloico V:

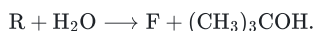


Teniendo en cuenta el clorhidrato inicial y el ácido generado durante la acilación,



El cloruro de trietilamonio es $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC} \cdot [\text{Cl}^-]$.

El ácido clorhídrico concentrado elimina el éster de terc-butilo; la piridina, n1cccc1 , permite el posterior tratamiento básico. Escrito como hidrólisis neta del éster,



El alcohol de este balance es el terc-butanol, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$. Por tanto, **F** contiene dos grupos de ácido carboxílico libres, un nitrógeno de tiazolidina libre y la cadena lateral fenoxiacetamido incorporada.

Descripciones precisas de las cuñas sólidas y discontinuas para la hoja de respuestas:

- **A y B:** represente estructuras racémicas, utilizando enlaces de estereoquímica no especificada o representando ambos enantiómeros.
- **(+)-C:** conserve la orientación del **C** racémico dibujado. Dibuje el enlace desde su carbono estereogénico del anillo hasta el grupo carboxilo de la derecha como una **cuña discontinua**, con el hidrógeno correspondiente hacia el observador. Esto da 4*S*.
- **D:** dibuje el esqueleto con el carbono gem-dimetilado que porta el tiol a la izquierda y el carbono del carboxilo a la derecha. Dibuje el grupo amino debajo del estereocentro mediante una **cuña discontinua**, con el hidrógeno hacia el observador. Esto da 2*S*.
- **E y F:** utilice la orientación del aminoéster mostrado después de la etapa 4. Mantenga el enlace entre C_4 del anillo y el carboxilo como una **cuña sólida**, el enlace entre C_2 del anillo y el hidrógeno como una **cuña sólida**, y el enlace del estereocentro externo con su sustituyente nitrogenado como una **cuña discontinua**. En **E**, ese nitrógeno pertenece al grupo ftalimida; en **F**, pertenece al grupo fenoxiacetamido. **E** tiene el éster de terc-butilo, mientras que **F** tiene el ácido carboxílico libre correspondiente.

6.5. Función de la acetona

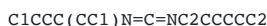
La acetona, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, actúa como **electrófilo**.

Su carbono carbonílico recibe el ataque nucleófilo del grupo amino. La condensación y el ataque intramolecular del azufre producen después el *N*, *S*-acetal cíclico. El carbono carbonílico de la acetona se convierte en el carbono del anillo situado entre el nitrógeno y el azufre, conservando ambos grupos metilo.

Por tanto, la opción correcta es **c**).

6.6. Función de la DCC

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

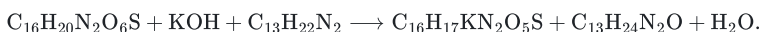


Actúa como **reactivo de acoplamiento**, activando el grupo carboxilo de la cadena lateral de **F** para el ataque intramolecular del nitrógeno de la tiazolidina. La formación de este enlace amida cierra el anillo β-lactámico de cuatro miembros.

La DCC se consume y forma *N*, *N'*-diciclohexilurea, **DCU**:



Incluyendo el hidróxido de potasio, $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, la reacción global ajustada en cuanto a átomos es



Los reactivos orgánicos son **F** y la DCC; los productos orgánicos son la **penicilina VK** y la DCU. El grupo carboxilo que no se incorpora al anillo β -lactámico permanece como carboxilato de potasio.

Por tanto, la opción correcta es **c**).

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: SABIC

La Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) se fundó a mediados de la década de 1970 como parte del plan de Arabia Saudí para diversificar su economía. En la actualidad, SABIC es un gigante químico mundial que produce 69 millones de toneladas de productos al año.

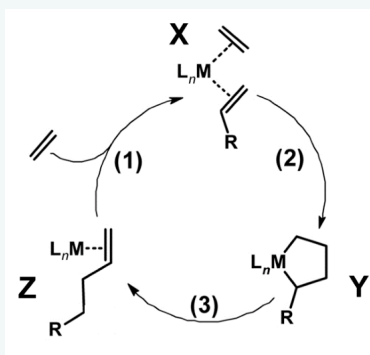
Parte A

La tecnología exclusiva de oligomerización del eteno de SABIC (los oligómeros son polímeros con pocas unidades monoméricas) produce alfa-olefinas lineales (1-alquenos), que se utilizan en numerosas aplicaciones industriales.

Las alfa-olefinas lineales se producen mediante la oligomerización catalítica del eteno, que da lugar a una gama de longitudes de cadena con una determinada distribución. Distintos catalizadores pueden dar lugar a diversas distribuciones de productos.

En la distribución geométrica o de Schulz–Flory, cada fracción de oligómero está relacionada con la fracción anterior mediante la ecuación $T_{n+1} = \alpha T_n$, donde T_n representa la cantidad molar del oligómero con n unidades de eteno, y α es una constante denominada probabilidad de propagación de la cadena. El eteno, que es el monómero, no forma parte de la serie ($n \geq 2$).

Un proceso de oligomerización catalítica puede describirse mediante un mecanismo relativamente sencillo:



Aunque este mecanismo no es una reacción en cadena clásica, porque el producto final no se produce dentro del ciclo, se le puede aplicar el tratamiento cinético habitual de las reacciones en cadena. Los tres procesos mostrados **(1–3)** son etapas de propagación de la cadena. R se alarga en cada ciclo.

Las tres reacciones son de primer orden respecto a los portadores de cadena. Para el eteno, utilice un orden desconocido ρ , que se determinará más adelante.

7.1 Escriba las ecuaciones de velocidad de las reacciones **1–3** utilizando k_1 , k_2 y k_3 como las constantes de velocidad correspondientes, que son independientes de la longitud de la cadena carbonada. **1 punto**

La etapa de terminación de la cadena, que produce los oligómeros, es una reacción de primer orden que compite con la reacción **1**.

7.2 Escriba i) la ecuación química y ii) la ecuación de velocidad de la terminación. Utilice k_t como la constante de velocidad correspondiente. **2 puntos**

7.3 Determine el valor de ρ que garantiza que la mezcla de olefinas producida presente la proporción requerida de productos de acuerdo con la distribución de Schulz–Flory cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado. **Deduzca** una fórmula para este caso que exprese α en función de las constantes de velocidad. **4 puntos**

Los alquilos de aluminio se utilizan como cocatalizadores en el proceso de oligomerización del eteno. Se descubrió que también catalizaban la alquilación de Friedel–Crafts de los disolventes aromáticos utilizados para la oligomerización.

En una reacción de oligomerización típica, se aisló un compuesto aromático alquilado **Q** de la compleja mezcla de reacción de la oligomerización del eteno en tolueno como disolvente. El compuesto aromático alquilado **Q** tiene la fórmula molecular $C_{11}H_{16}$ y su espectro de RMN de ^1H contiene las siguientes señales.

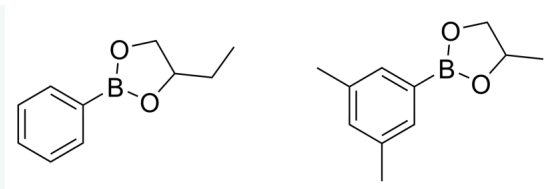
RMN de ^1H de **Q**: δ 0.9 (*t*, 3H); 1.35 (*m*, 2H); 1.59 (*m*, 2H); 2.34 (*s*, 3H), 2.60 (*t*, 2H); 7.18 (*d*, 2H); 7.22 (*d*, 2H).

7.4 Dibuje la estructura de **Q**. **3 puntos**

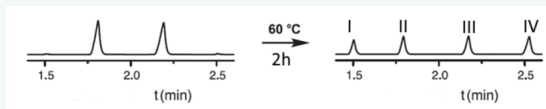
Parte B

Los vitrímeros son polímeros adaptables con enlaces covalentes «reversibles», que permiten cambios de forma y autorreparación en condiciones específicas. Este apartado explora los principios de la química de los vitrímeros, un tema importante en la investigación de polímeros de SABIC.

Una reacción rápida y reversible recientemente esclarecida en la que intervienen dioxaborolanos puede servir de base química para una red polimérica adaptable de este tipo. Los dos dioxaborolanos que se muestran a continuación se prepararon mediante la reacción del ácido fenilborónico con butano-1,2-diol y del ácido 3,5-dimetilfenilborónico con propano-1,2-diol, respectivamente.



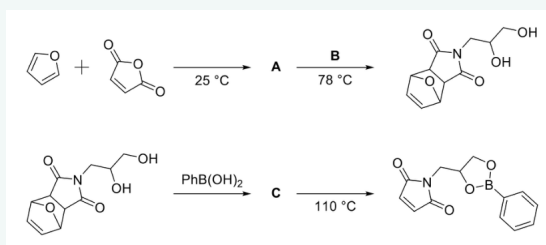
Participan en una reacción modelo de metátesis (intercambio). Los dos compuestos, cuidadosamente purificados, se mezclaron en ausencia de disolvente y la mezcla se mantuvo a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas. Curiosamente, los cromatogramas de gases de la mezcla al principio y al final del período de incubación mostraron únicamente los picos que se indican a continuación, con cantidades equimolares de los componentes. En este sistema, los picos se separan de una manera que se correlaciona con la masa molar: los compuestos de masa **menor** aparecen a tiempos de elución **más cortos**.



No se detectó catalizador, agua, diol ni ácido en la mezcla.

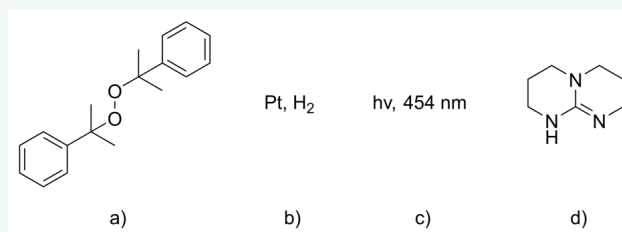
7.5 Dibuje los compuestos asociados a los picos I–IV del cromatograma. 2 puntos

La unión de unidades funcionales a una cadena polimérica se conoce como injerto, y las unidades funcionales se denominan agentes de injerto. En este caso, las unidades de dioxaborolano se unen a las cadenas poliméricas mediante grupos maleimida a través de un proceso radicalario, en el que un grupo maleimida se acopla a la cadena polimérica en un átomo de carbono al azar. El esquema siguiente presenta una ruta de síntesis flexible para obtener el agente de injerto de maleimida con dioxaborolano utilizado en los vitrímeros.



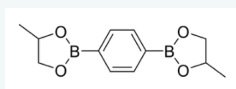
7.6 Dibuje las estructuras de A–C. 3 puntos

7.7 Seleccione en la hoja de respuestas qué reactivo(s) y/o condición son apropiados para unir las unidades de maleimida con dioxaborolano al polietileno. 1 punto



El vitrímero se preparó de la siguiente manera:

- Se injerta el polietileno con maleimida con dioxaborolano. Suponga que no hay reacciones secundarias entre los compuestos de maleimida con dioxaborolano.
- Se eliminan los reactivos de las macromoléculas.
- Se añade bis-dioxaborolano funcionalizado con propanodiol para permitir la reticulación.



- La mezcla se calienta cuidadosamente para que tenga lugar la reacción de metátesis (intercambio).

Para determinar el grado de injerto y de reticulación del vitrímero, se utilizó espectroscopia infrarroja (IR) a temperatura ambiente, a la que la reacción de metátesis es extremadamente lenta. Suponga que el vitrímero es homogéneo.

- Se eliminan todas las moléculas pequeñas del polímero.
- Se mide el espectro IR de una película delgada del polímero.
- El espectro IR contiene picos de absorción que corresponden a grupos funcionales específicos.
- La ley de Beer–Lambert puede utilizarse para cuantificar la concentración de estos grupos funcionales.

La tabla de datos proporcionada indica las longitudes de onda y los correspondientes coeficientes de absorción molar (referidos a los grupos funcionales especificados) de los picos característicos pertinentes, junto con las absorbancias de la muestra de vitrímero.

Número de onda de vibración, con indicación del grupo funcional	Coefficiente de absorción molar, ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	Absorbancia de la muestra a este número de onda, A
Banda del grupo imida a 1710 cm^{-1}	2.67	0.451
Banda del anillo de benceno monosustituido a 1600 cm^{-1}	0.28	0.022
Banda del anillo de benceno disustituido a 1520 cm^{-1}	0.68	0.042
Grupos CH_2 del polietileno, banda a 1470 cm^{-1}	0.021	0.904

7.8 Calcule la densidad de injerto (X_g) del polietileno a partir de las medidas. Se trata de la relación entre los grupos injertados y las unidades de etileno. **3 puntos**

7.9 Calcule el porcentaje de grupos injertados que **no** forman parte de un enlace de reticulación (p_{nc}). **4 puntos**

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

- 7.2



El producto liberado es un alqueno terminal lineal, con SMILES genérico $\text{C}=\text{CCC}[*]$, donde $*$ representa R.

- 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

- 7.4 Q es **1-butil-4-metilbenceno**, también llamado *p-n-butiltolueno*: CCCC1CCC(C)CC1.
- 7.5 Los compuestos, por orden creciente de tiempo de elución, son:

I: 4-metil-2-fenil-1,3,2-dioxaborolano: CC1COB(c2ccccc2)O1.

II: 4-etil-2-fenil-1,3,2-dioxaborolano: CCC1COB(c2ccccc2)O1.

III: 2-(3,5-dimetilfenil)-4-metil-1,3,2-dioxaborolano: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

IV: 2-(3,5-dimetilfenil)-4-etil-1,3,2-dioxaborolano: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

- 7.6

A: El aducto de Diels–Alder de furano y anhídrido maleico, representado como **anhídrido exo-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico**: O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

B: **3-Aminopropano-1,2-diol**: NCC(O)CO.

C: **N-[(2-fenil-1,3,2-dioxaborolan-4-il)metil]maleimida protegida con furano**, que conserva el núcleo bicíclico de A: O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

- 7.7 Seleccione **solo a**, **peróxido de dicumilo**: CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1.
- 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

- 7.9

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(el cálculo nominal da 66.2%).

Solución

7.1 — Ecuaciones de velocidad de propagación

El eteno, SMILES $\text{C}=\text{C}$, interviene en la reacción 1, donde reacciona con el portador de cadena Z. Las reacciones 2 y 3 convierten X en Y e Y en Z, respectivamente, sin consumir eteno libre adicional.

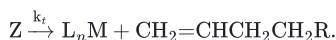
Por consiguiente,

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

Para velocidades expresadas en $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, k_2 y k_3 tienen unidades de s^{-1} , mientras que k_1 tiene unidades de $(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}$.

7.2 — Terminación

La terminación compete con la captura de eteno por Z. Por lo tanto, libera el alqueno terminal que ya está coordinado al metal:



Se trata de una disociación: no se añaden ni se eliminan átomos. El alqueno terminal lineal liberado tiene el SMILES genérico C=CCC[*], donde * representa R.

En Z, el alqueno está coordinado a través de su doble enlace, lo que convencionalmente se describe como coordinación η^2 . La notación SMILES molecular habitual no representa adecuadamente esta coordinación, y el fragmento metal-ligando no especificado $L_n M$ no tiene un SMILES molecular único.

Como la terminación es de primer orden,

$$v_t = k_t[Z],$$

donde k_t tiene unidades de s^{-1} .

7.3 — Condición para la distribución de Schulz–Flory

Cada vez que alcanza Z, una cadena puede propagarse mediante la reacción 1 o terminar. Por tanto, su probabilidad de propagación es

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

Si esta probabilidad es constante, producir un oligómero con una unidad adicional de eteno requiere una propagación exitosa adicional. Así,

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

y, empezando por el oligómero más pequeño, con $n = 2$,

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

En un sistema cerrado, la concentración de eteno disminuye a medida que avanza la reacción. Para constantes de velocidad de propagación y terminación positivas, la probabilidad anterior de seguir la vía de propagación es independiente de esta concentración variable únicamente cuando

$$\rho = 0.$$

Entonces se convierte en

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

Las constantes k_2 y k_3 determinan la rapidez con la que la cadena pasa por X e Y. No afectan a la elección entre propagación y terminación, porque ninguno de esos intermedios tiene una etapa de terminación competitiva en el mecanismo dado.

7.4 — Identificación de Q

Para $C_{11}H_{16}$, el grado de insaturación es

$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

lo que es compatible con un anillo de benceno.

Las asignaciones de RMN son:

Señal	Asignación
$\delta 0.9$, triplete, 3H	Metilo terminal de un grupo <i>n</i> -butilo
$\delta 1.35$, multiplete, 2H	Metileno del butilo adyacente al metilo terminal
$\delta 1.59$, multiplete, 2H	Metileno intermedio más cercano al anillo aromático
$\delta 2.34$, singlete, 3H	Metilo unido directamente al anillo aromático
$\delta 2.60$, triplete, 2H	Metileno bencílico del grupo <i>n</i> -butilo
$\delta 7.18$ y 7.22 , dos dobletes, 2H cada uno	Dos pares equivalentes de hidrógenos aromáticos en un anillo para-disustituido

Por tanto, dibuje un anillo de benceno con grupos metilo y butilo de cadena lineal en posiciones opuestas:

$$Q = 1\text{-butil-4-metilbenceno}$$

SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1.

7.5 — Asignación de los picos cromatográficos

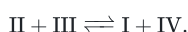
La reacción de intercambio produce las cuatro combinaciones de los dos grupos arilbora y los dos residuos de diol. Cada producto conserva un anillo de dioxaborolano de cinco miembros.

Pico	Grupo arilo unido al boro	Sustituyente del anillo derivado del diol	Fórmula molecular
I	Fenilo	Metilo	$C_9H_{11}BO_2$
II	Fenilo	Etilo	$C_{10}H_{13}BO_2$
III	3,5-Dimetilfenilo	Metilo	$C_{11}H_{15}BO_2$
IV	3,5-Dimetilfenilo	Etilo	$C_{12}H_{17}BO_2$

Sus nombres y SMILES se indican en **Respuestas 7.5**. Para dibujar cada estructura, coloque el grupo arilo indicado sobre el boro y el sustituyente metilo o etilo sobre uno de los carbonos del anillo de cinco miembros.

Las fórmulas sucesivas de la tabla difieren en CH_2 , por lo que sus masas molares aumentan exactamente en el orden I–IV. Esto establece el orden de elución mediante la relación entre masa y retención indicada en el enunciado.

Los materiales de partida son II y III; el intercambio produce I y IV:



Este intercambio neto no requiere agua, diol libre ni ácido libre.

Las configuraciones de los estereocentros derivados de los dioles no se especifican en la pregunta; por tanto, se dejan sin especificar en los SMILES.

7.6 — Estructuras A–C

A: Protección mediante Diels–Alder. El furano, c1ccoc1, reacciona como dieno con el anhídrido maleico, O=C1OC(=O)C=C1. La cicloadición da lugar al anhídrido bicíclico A con un puente de oxígeno:



Dibuje el esqueleto bicíclico que se muestra en la imida protegida posterior, pero sustituyendo el nitrógeno de la imida por el oxígeno del anhídrido. Conserve el puente de oxígeno, el doble enlace carbono–carbono restante y la relación cis heredada del anhídrido maleico.

La representación exo utilizada aquí es:



B: Introducción del aminodiol. El producto mostrado tras la etapa a 78 °C tiene un nitrógeno de imida con la cadena lateral $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$. Por tanto, B debe ser **3-aminopropano-1,2-diol**, NCC(O)CO.

Su grupo amino abre el anhídrido; la deshidratación posterior forma la imida:

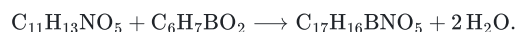


La hidroxiimida protegida es **N-(2,3-dihidroxiopropil)maleimida protegida con furano**:



El coproducto es agua, H_2O .

C: Formación del éster borónico cíclico. El ácido fenilborónico, OB(O)c1ccccc1, se condensa con los dos grupos hidroxilo adyacentes, eliminando dos moléculas de agua:

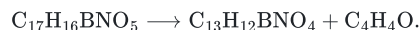


Así, C es **N-[(2-fenil-1,3,2-dioxaborolan-4-il)metil]maleimida protegida con furano**:



Para dibujar C, deje la imida protegida sin cambios y una los dos átomos de oxígeno de su cadena lateral a un mismo átomo de boro que lleve un grupo fenilo. Esto cierra el anillo de dioxaborolano de cinco miembros.

Por último, el calentamiento a 110 °C provoca una reacción retro-Diels–Alder:



Los productos son furano y el agente de injerto requerido, **N-[(2-fenil-1,3,2-dioxaborolan-4-il)metil]maleimida**:



7.7 — Injerto radicalario sobre polietileno

Seleccione **solo a**.

El peróxido de dicumilo, CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1, experimenta una ruptura homolítica de su enlace peróxido al calentarse. Los radicales resultantes pueden abstraer hidrógeno del polietileno, generando un radical polimérico. La adición de ese radical al doble enlace de la maleimida crea el enlace que une el agente de injerto al polímero.

Las otras opciones no permiten el proceso de injerto requerido:

- b:** El platino, $[\text{Pt}]$, con dihidrógeno, $[\text{H}][\text{H}]$, proporciona condiciones de hidrogenación.
- c:** La luz a 454 nm, sin un sistema fotoiniciador adecuado, no proporciona la iniciación radicalaria requerida.
- d:** La base guanidínica bicíclica **TBD**, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, C1CN2CCCN=C2NC1, no es un iniciador apropiado para este injerto radicalario.

7.8 — Densidad de injerto

La ley de Beer–Lambert es

$$A = \epsilon c \ell,$$

donde c se expresa en mol dm^{-3} y el espesor de la película ℓ se expresa en μm . Por consiguiente, $A/\epsilon = c\ell$, y el espesor común se cancela en los cocientes de concentraciones.

Cada injerto contiene **un grupo imida**. El coeficiente se especifica por grupo imida, por lo que sus dos grupos carbonilo no deben contarse por separado.

Para los injertos,

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Para los grupos metileno del polietileno,

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Cada unidad repetitiva de etileno contiene dos átomos de carbono de la cadena principal, representados por el fragmento repetitivo del polietileno $[\text{*}]\text{CC}[\text{*}]$. Utilizando dos grupos metileno por unidad repetitiva,

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

Así,

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

La pequeña corrección por la conversión de un metileno de la cadena principal en un metino por cada injerto da

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{CH_2} + c_g} = 0.00781709,$$

que se redondea al mismo resultado.

7.9 — Injertos que no forman parte de un enlace de reticulación

El reticulante añadido es **1,4-bis(4-metil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benceno**:

CC1COB(c2ccc(B3OCC(C)O3)cc2)O1.

Un reticulante retenido puede estar unido a **un injerto** o a **dos injertos**. Solo el segundo caso forma un puente entre injertos. Los reticulantes que no están unidos a ningún injerto son moléculas pequeñas y se han eliminado.

Sean:

- g : concentración total de injertos, medida a través de los grupos imida;
- m : concentración de anillos de benceno monosustituídos;
- d : concentración de anillos de benceno disustituídos;
- s : concentración de moléculas de reticulante unidas a un injerto;
- b : concentración de moléculas de reticulante unidas a dos injertos.

Cada anillo de benceno monosustituído restante pertenece a un fenilboronato original unido a un injerto. Cada anillo disustituído retenido pertenece a una molécula de reticulante. Por tanto,

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

Resolviendo,

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

Los injertos no reticulados comprenden los que conservan su fenilboronato original y los que están unidos a un reticulante unido a un solo injerto:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

Las magnitudes medidas son

$$\begin{aligned} g\ell &= \frac{0.451}{2.67} = 0.168914, \\ m\ell &= \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714, \\ d\ell &= \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647, \end{aligned}$$

todas en $\text{mol dm}^{-3} \mu\text{m}$.

Estas dan

$$b\ell = 0.0285777, \quad s\ell = 0.0331870.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} p_{nc} &= 100 \frac{m + s}{g} \\ &= 100 \left[\frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right] \\ &= 66.16 \dots \%. \end{aligned}$$

En consecuencia,

$$p_{nc} \approx 66\%.$$

Contar únicamente los grupos de benceno monosustituídos omitiría los injertos que llevan moléculas de reticulante unidas a un solo injerto.

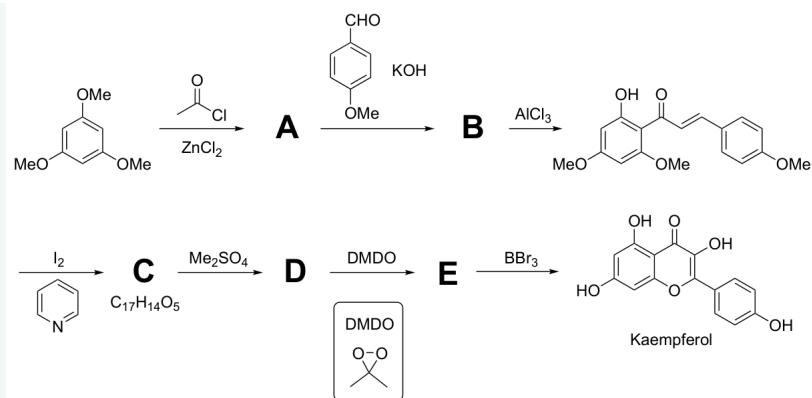
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Cártamo

En la cultura saudí, la bebida de cártamo es un remedio tradicional utilizado por sus efectos calmantes.



Uno de los componentes con beneficios para la salud es el kaempferol. El siguiente esquema muestra su síntesis total.

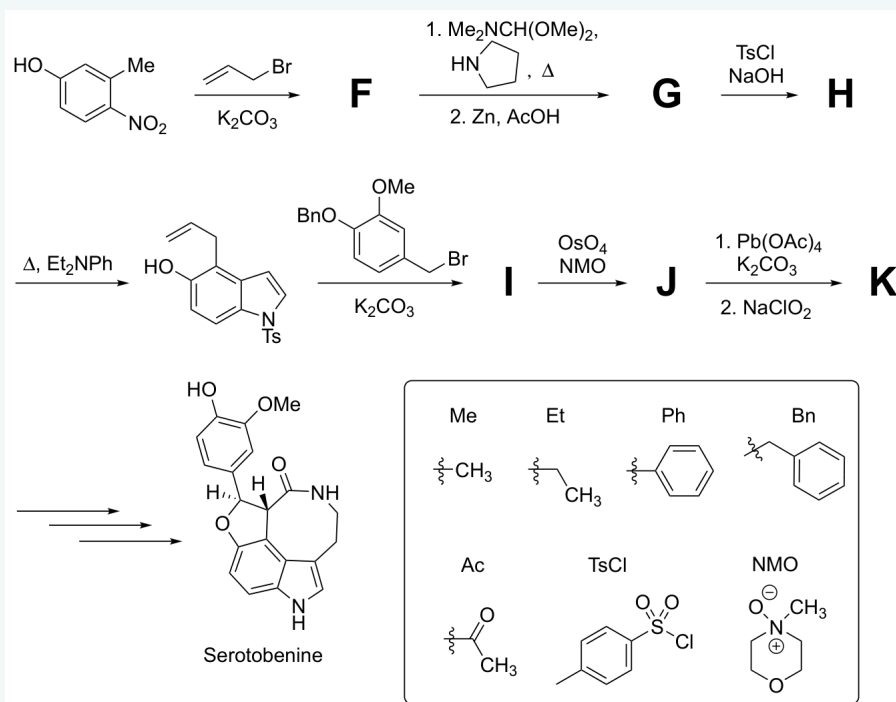


Pistas:

- **C** tiene un sistema tricíclico. Además, tiene el mismo número de grupos hidroxilo que el compuesto que lo precede.
- El paso de **C** a **D** es necesario para evitar cualquier reactividad no deseada con el DMDO.
- El DMDO es un agente hidroxilante.

8.1. Dibuje las estructuras de los compuestos A–E. 15 pt

La serotobenina, un singular alcaloide indólico pentacíclico presente en el cártamo, tiene propiedades antimicrobianas. Su síntesis total se muestra a continuación:

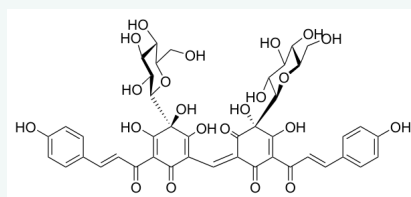


Pistas:

- **G** es un compuesto bicíclico en el que uno de los anillos es un heterociclo.
- **H** se isomeriza al calentarlo en presencia de la base amina.
- **K** es un producto de la escisión oxidativa del grupo funcional recién formado en **J**. **K** presenta una señal de RMN de ^1H a 12 ppm.

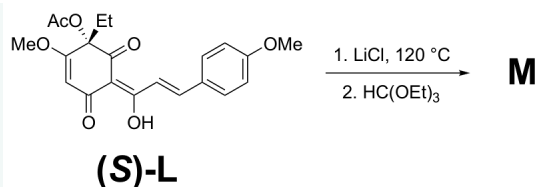
8.2. Dibuje las estructuras de los compuestos F–K. 18 pt

La cartamina confiere al cártamo su color rojo.



Cartamina

En la síntesis total de la cartamina, el ensamblaje se ensayó con un sustrato modelo **L**. Observe que **M** se asemeja a la estructura central de la cartamina.



8.3. Dibuje la estructura del compuesto M, incluida su estereoquímica. (Pista: En metanol- d_4 , **L** presenta 11 señales de protones distintas y **M** presenta 10 en sus espectros de RMN de ^1H). 5 pt

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

8.1.

- **A — 1-(2,4,6-Trimetoxifenil)etan-1-ona**, o 2,4,6-trimetoxiacetofenona.
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- **B — (2E)-3-(4-Metoxifenil)-1-(2,4,6-trimetoxifenil)prop-2-en-1-ona**.
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- **C — 5-Hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona**.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12
- **D — 5,7,4'-Trimetoxiflavona**.
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12
- **E — 3-Hidroxi-5,7,4'-trimetoxiflavona**, o 5,7,4'-trimetil éter de kaempferol.
SMILES: O=c1c(O)c(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

8.2.

- **F — Éter de alilo y 3-metil-4-nitrofenilo**.
SMILES: C=CCOc1cc(C)c([N+](=O)[O-])cc1
- **G — 5-(Aliloxi)-1H-indol**.
SMILES: C=CCOc1ccc2[nH]ccc2c1
- **H — 5-(Aliloxi)-1-tosil-1H-indol**.
SMILES: C=CCOc1ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc2c1
- **I — 4-Alil-5-[(4-benciloxi-3-metoxibencil)oxi]-1-tosil-1H-indol**.
SMILES: C=CCc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
- **J — 3-{5-[(4-Benciloxi-3-metoxibencil)oxi]-1-tosil-1H-indol-4-il}propano-1,2-diol racémico**.
SMILES: OCC(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
El estereocentro del alcohol cuya configuración no se especifica representa el producto racémico.
- **K — Ácido 2-[5-[(4-benciloxi-3-metoxibencil)oxi]-1-tosil-1H-indol-4-il]acético**.
SMILES: O=C(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

8.3.

- **M — El dímero homoquiral de (S)-L O-desmetilado en el enol, unido mediante un grupo metino y usado como modelo de la cartamina**, con fórmula molecular $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_{14}$. Ambos estereocentros originales conservan sus configuraciones.

Un tautómero ceto-enólico neutro, con ambos estereocentros **S** en esta representación, queda especificado por:

CC[C@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)/C(=C/C2=C(O)[C@](CC)(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c3ccc(OC)cc3)C2=O)C1=O

Para dibujarlo, desmetile el **éter enólico del anillo** de cada una de dos unidades de **L** y, a continuación, conecte los carbonos del doble enlace de sus anillos que originalmente portaban un protón mediante un único carbono metínico. Represente el segmento conjugado central como $\text{C}_{\text{ring}}=\text{CH}-\text{C}_{\text{ring}}$, con la disposición adyacente de carbonilo/enol codificada arriba. Conserve ambos grupos acetoxi, ambos grupos etilo y ambos grupos metoxi arílicos.

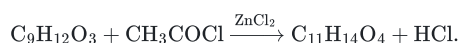
Solución

8.1. Identificación de A–E

A: Acilación de Friedel–Crafts.

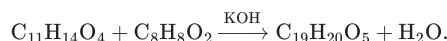
Las tres posiciones no sustituidas del 1,3,5-trimetoxibenceno de partida son equivalentes. La acetilación introduce un grupo acetilo en una de ellas, dando **A**, la 2,4,6-trimetoxiacetofenona.

La transformación orgánica ajustada es



B: Condensación de Claisen–Schmidt.

La base forma el enolato de **A**, que se adiciona al carbonilo del aldehído. La deshidratación da la chalcona conjugada **B**, predominantemente con la configuración *E*:



El carbonilo permanece unido al anillo de trimetoxifenilo.

C: Ciclación acompañada de otra desmetilación.

El producto mostrado del paso con AlCl_3 es la **(2E)-1-(2-hidroxi-4,6-dimetoxifenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona**:



Su oxígeno fenólico en posición orto se convierte en el oxígeno heterocíclico durante la ciclación oxidativa. El carbonilo, el carbono α y el carbono β de la chalcona se convierten en C4, C3 y C2 de la flavona, respectivamente.

La ciclación por sí sola daría una trimetoxiflavona de fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$, que **no contiene ningún grupo hidroxilo libre**. Sin embargo, **C** debe tener la fórmula $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$ y un grupo hidroxilo. Por tanto, debe desmetilarse un grupo metoxi adicional.

El grupo metoxi restante en posición orto respecto al carbonilo se convierte en el **grupo 5-hidroxilo** de la flavona. Por tanto, **C** es la 5-hidroxi-7,4'-dimetoxiflavona. Esto explica su fórmula y sus tres anillos.

D: Protección del grupo hidroxilo fenólico.

El sulfato de dimetilo metila el grupo 5-hidroxilo, dando **D**, la 5,7,4'-trimetoxiflavona. La protección evita la oxidación no deseada del fenol libre durante el siguiente paso.

E: Hidroxilación en C3.

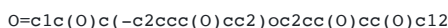
El DMDO introduce el grupo hidroxilo en C3 de la flavona, dando **E**, la 3-hidroxi-5,7,4'-trimetoxiflavona.

La ecuación ajustada de transferencia de oxígeno es



Aquí, el donante de oxígeno es el **dimetildioxirano**, CC1(C)OO1, y su producto de reducción es la **acetona**, CC(=O)C.

Finalmente, el BBr_3 escinde los tres éteres metílicos. El grupo 3-hidroxilo existente se conserva, lo que produce **kaempferol**, o 3,5,7,4'-tetrahidroxiflavona:



8.2. Identificación de F–K

F: O-alilación fenólica.

El carbonato de potasio genera el fenóxido, que desplaza el bromuro del bromuro de alilo. Esto da el éter alílico **F**. Los grupos metilo y nitro permanecen inalterados.

G: Síntesis de indoles de Leimgruber–Batcho.

Los grupos metilo y nitro adyacentes proporcionan la disposición de orto-nitrotolueno necesaria.

El tratamiento con acetal/pirrolidina convierte el sustituyente metilo en una cadena lateral de dos carbonos que contiene una enamina. A continuación, el zinc en ácido acético reduce el grupo nitro, lo que permite el cierre intramolecular del anillo y la formación del indol aromático.

El carbono aromático que originalmente portaba el grupo nitro se convierte en C7a del indol, mientras que el carbono aromático que originalmente portaba el grupo metilo se convierte en C3a. En consecuencia, el sustituyente alilo se encuentra en **C5**, lo que identifica **G** como 5-(alilo)-1H-indol.

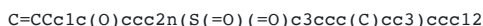
H: Protección del N del indol.

El cloruro de tosilo sustituye el hidrógeno N–H del indol por un grupo tosilo. El oxígeno ya está protegido como éter alílico, por lo que **H** es el derivado N-tosilado de **G**.

Formación de I: Transposición de Claisen seguida de O-bencilación.

El calentamiento de **H** provoca una transposición aromática de Claisen: el grupo alilo unido al oxígeno migra a la posición **C4** adyacente y se regenera el grupo hidroxilo fenólico.

El producto de transposición representado es el **4-alil-5-hidroxi-1-tosil-1H-indol**:



Su oxígeno fenólico desplaza después el bromuro del bromuro de bencilo sustituido proporcionado. El anillo bencílico lleva un grupo metoxi en la posición 3 y un grupo benciloxi en la posición 4, dando **I**.

J: Dihidroxilación del alqueno.

El sistema OsO_4/NMO convierte el doble enlace terminal del grupo alilo en un diol vecinal. Así, el sustituyente pasa de ser un grupo alilo a un grupo 2,3-dihidroxipropilo:

- En **I**, la cadena lateral es anillo– $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.
- En **J**, es anillo– $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$.

La adición es syn. Dado que el sustrato y los reactivos son aquirales y solo se crea un estereocentro, **J** es racémico.

K: Escisión oxidativa seguida de oxidación del aldehído.

El tetraacetato de plomo escinde el enlace entre los dos carbonos que portan grupos hidroxilo de **J**. El carbono terminal se elimina de la cadena lateral conservada, dejando un aldehído unido a través del metileno bencílico original.

El clorito de sodio oxida este aldehído al ácido carboxílico **K**. Por tanto, el sustituyente en **K** es anillo– $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, en lugar de un grupo carboxilo unido directamente al anillo.

La señal a **12 ppm** es compatible con un protón de ácido carboxílico.

8.3. Estructura y estereoquímica de M

Para esta explicación, numere localmente cada anillo de **L** a partir del estereocentro que porta los grupos etilo/acetoxi como **C1**, siguiendo el sentido horario en el dibujo proporcionado. Entonces:

- C2 y C4 son carbonos carbonílicos.
- C3 porta la cadena lateral enólica exocíclica.
- El doble enlace del lado izquierdo del anillo es C5=C6, con un grupo metoxi en C6.

Desmetilación.

El calentamiento con LiCl escinde el grupo metilo del **éter enólico activado de C6**. El grupo metoxi arílico y el grupo acetoxi se conservan.

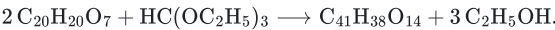
El **análogo 6-hidroxi de (S)-L** resultante, tras la protonación, tiene el siguiente SMILES:

CC[C@@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)C=O

Su fórmula es $C_{20}H_{20}O_7$.

Formación del puente metínico.

El ortoformiato de trietilo aporta un carbono que une los C5 de dos de estas unidades. La eliminación de etanol produce el dímero conjugado unido mediante un grupo metino:



En el tautómero especificado en la respuesta:

- El primer anillo tiene un enlace C5=CH con el puente y un carbonilo en C6.
- El segundo anillo está unido mediante un enlace sencillo desde C5' al puente y conserva C5'=C6'-OH.
- Ambas cadenas laterales enólicas exocíclicas originales siguen representadas como en **L**.
- El doble enlace central tiene la disposición *Z* codificada en el SMILES.

Esto produce el mismo esqueleto de anillos conjugados unidos mediante un grupo metino que se encuentra en la cartamina.

Estereoquímica.

Ninguna de las transformaciones rompe un enlace en ninguno de los estereocentros que portan los grupos acetoxi/etilo. Por tanto, ambos centros conservan sus configuraciones absolutas. En el tautómero concreto utilizado en la respuesta, ambos son **S**. También se conservan las geometrías *E* originales de los alquenos de las cadenas laterales.

Comprobación con la pista de RMN.

En metanol- d_4 se excluyen los protones hidroxílicos intercambiables. Los hidrógenos del metileno del grupo etilo son diastereotópicos debido al estereocentro vecino.

En **M**, el rápido intercambio cetó-enólico hace que los entornos correspondientes de sus dos mitades sean equivalentes en la escala temporal de la RMN.

Entorno del protón	Señales en L	Señales en M
Anillo fenilo para-disustituido	2	2
Hidrógenos del alqueno de la cadena lateral	2	2
Grupo metoxi arílico	1	1
Grupo metoxi del éter enólico del anillo	1	0
Grupo metilo del acetoxi	1	1
Grupo metilo del etilo	1	1
Hidrógenos diastereotópicos del metileno del etilo	2	2
C5-H original del anillo	1	0
Nuevo hidrógeno metínico del puente	0	1
Total	11	10

Los recuentos predichos concuerdan con ambos valores proporcionados en el problema.

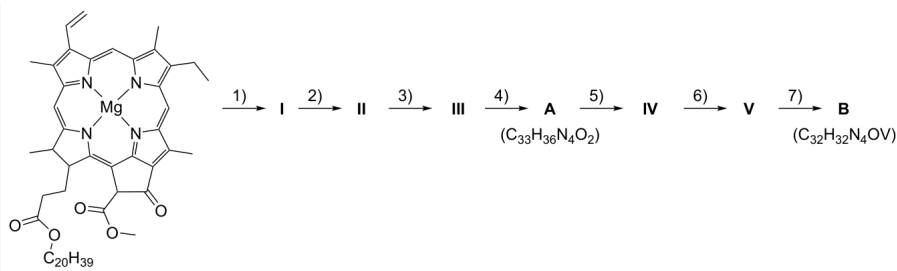
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: Complejos de porfirina

Parte A. Metales en el petróleo

El petróleo de Arabia Saudí, compuesto principalmente por hidrocarburos, contiene elementos como el vanadio en complejos de porfirina, lo que apunta a su origen biológico.

Se supone que el complejo de vanadio **B** se forma en el petróleo a partir de la clorofila según el siguiente esquema:

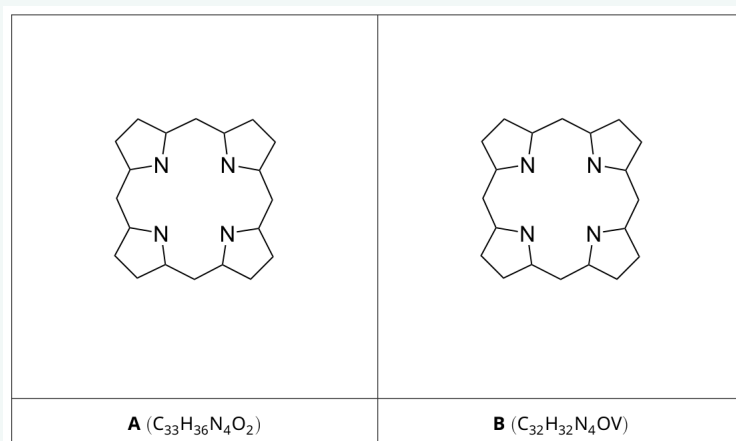


Etapa	Nombre
1)	Desmetalación
2)	Hidrólisis
3)	Descarbometoxilación
4)	Reducción
5)	Aromatización
6)	Descarboxilación
7)	Quelación metálica

9.1 Asigne las fórmulas moleculares **a–e** (indicadas en la hoja de respuestas) a los intermedios **I–V**. **4.0 pt**

a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$

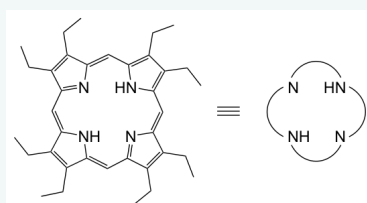
9.2 Dibuje las estructuras del intermedio **A** y del complejo de vanadio **B** utilizando el esqueleto de porfirina ya dibujado. (Si necesita una plantilla nueva para volver a dibujar su(s) estructura(s), solicítela al supervisor.) **7.0 pt**



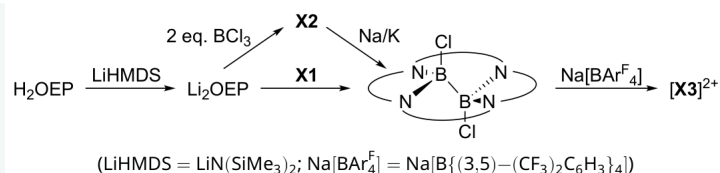
9.3 Indique el estado de oxidación del vanadio en **B**. **1.0 pt**

Parte B. Complejos de porfirina con no metales

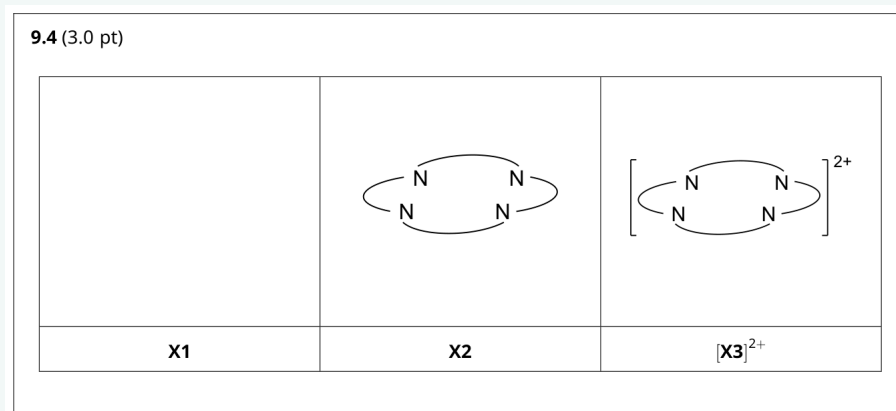
Se sabe que las porfirinas forman complejos de tipo quelato no solo con metales, sino también con algunos no metales, por ejemplo, con boro y fósforo. La octaetilporfirina (H_2OEP) se utiliza a menudo como modelo de las porfirinas naturales y para estudiar los complejos de porfirina. Tiene la siguiente estructura y puede representarse como:



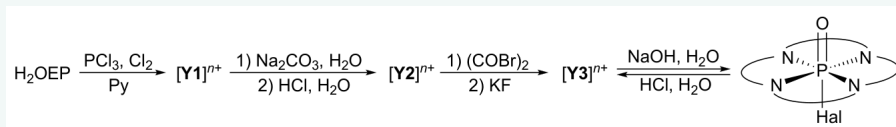
Para producir el complejo plano dicatiónico de porfirina con boro $[X_3]^{2+}$, puede utilizarse como precursor tanto BCl_3 como otro compuesto binario **X1**:



9.4 Dibuje las estructuras de **X1**, del complejo intermedio **X2** y del producto **[X3]²⁺**. **3.0 pt**



El fósforo forma los complejos catiónicos de porfirina $[\text{Y}_1]^{n+}$, $[\text{Y}_2]^{n+}$ y $[\text{Y}_3]^{n+}$. El complejo $[\text{Y}_3]^{n+}$ tiene un plano de simetría menos que $[\text{Y}_1]^{n+}$ y $[\text{Y}_2]^{n+}$ (ignore los sustituyentes etilo del ligando OEP al considerar la simetría). Aquí se utiliza piridina (Py) como disolvente básico; «Hal» es uno de los halógenos: F, Cl o Br:

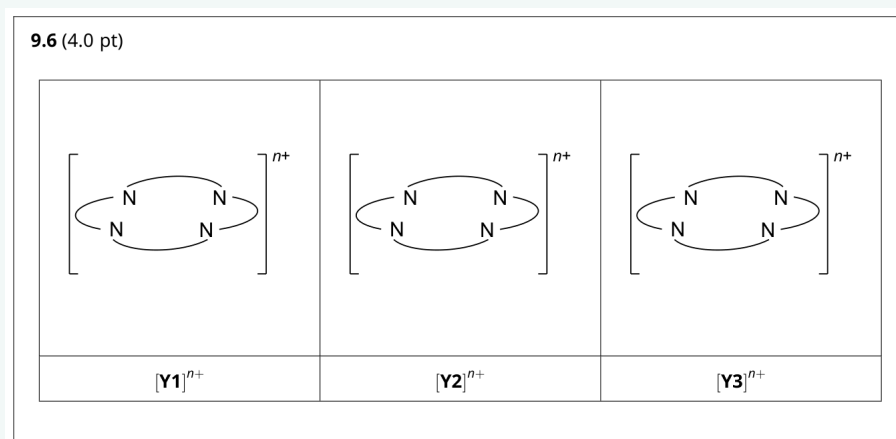


9.5 Indique: a) la carga « $n+$ » de los complejos de porfirina con fósforo; b) el número de planos de simetría $N(\sigma)$ que tiene el complejo $[\text{Y}_1]^{n+}$. **2.0 pt**

9.5 (2.0 pt)

a) $n+ =$	b) $N(\sigma) =$
-----------	------------------

9.6 Dibuje las estructuras de $[\text{Y}_1]^{n+}$, $[\text{Y}_2]^{n+}$ y $[\text{Y}_3]^{n+}$. **4.0 pt**



Parte C. Sándwiches de porfirina

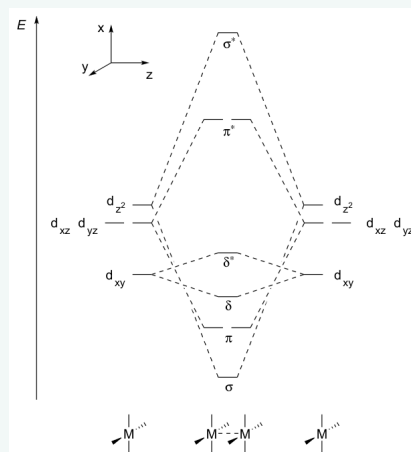
Los complejos de porfirina de tipo sándwich se forman cuando hay varios anillos de porfirina alineados entre sí. Algunos ejemplos son $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ y $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$, cada uno de los cuales tiene al menos 3 planos de simetría. Tenga en cuenta que el tamaño de la cavidad del ligando OEP es de aproximadamente 4.0 Å, y que las distancias medias metal-N en estos complejos son 2.4, 2.5, 2.3 Å, respectivamente.

9.7 Proponga las estructuras de $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ y $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$. Puede utilizar una representación simplificada del ligando OEP. **3.0 pt**

9.7 (3.0 pt)

Zr(OEP) ₂	Eu ₂ (OEP) ₃	Bi ₂ (OEP) ₂ Cl ₂

Otro tipo de complejo de porfirina de tipo sándwich lo constituyen los dímeros metal–porfirina con enlaces metal–metal simples o múltiples. Por ejemplo, [Ru(OEP)]₂ tiene un enlace doble Ru–Ru (considerando únicamente los electrones d). A continuación se muestra el diagrama de orbitales moleculares de un dímero eclipsado del tipo [M(porphyrin)]₂ (no se considera la interacción entre los orbitales d_{x²−y²}, ya que estos tienen una energía elevada):



9.8 Dibuje los orbitales enlazantes $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$, $\pi(d_{xz} + d_{xz})$, $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ y $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ de acuerdo con el sistema de coordenadas especificado. 4.0 pt

9.8 (4.0 pt)

	$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	$\delta(d_{xy} + d_{xy})$

9.9 Calcule el orden de enlace metal–metal en los siguientes complejos en conformación eclipsada: [Mo(OEP)]₂, [Ir(OEP)]₂, [Re(OEP)]₂⁺. 3.0 pt

[Mo(OEP)] ₂	[Ir(OEP)] ₂	[Re(OEP)] ₂ ⁺

La conformación eclipsada suele ser la preferida para los dímeros metal–porfirina con 7, 8 y 9 electrones d. En los demás casos, estos complejos son más estables en una conformación alternada, en la que los anillos de porfirina están girados 45° uno respecto al otro.

9.10 Seleccione cómo cambia el desdoblamiento (es decir, la diferencia de energía entre los orbitales antienlazantes y enlazantes) para cada tipo de interacción orbital durante la conversión de la conformación eclipsada en alternada:

- a) aumenta;
b) permanece inalterado;
c) disminuye (sin llegar a cero);
d) disminuye hasta cero.

4.0 pt

9.10 (4.0 pt)

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Aquí L^{2-} designa el ligando octaetilporfirinato, OEP^{2-} . Las descripciones estructurales completas y los SMILES se presentan a continuación, en la Solución.

- 9.1: $I = b, II = e, III = c, IV = d, V = a$.
- 9.2: **A** es el 13^1 -desoxipirofeofórbido a: el éster de fitilo se hidroliza, se elimina el sustituyente metoxicarbonilo y la cetona del anillo se convierte en un grupo metileno. **B** es su complejo de oxovanadio(IV) aromatizado y descarboxilado; el grupo vinilo permanece inalterado.
- 9.3: $+4$.
- 9.4: **X1** es tetracloruro de diboro, Cl_2B-BCl_2 . **X2** es $L(BCl_2)_2$, con dos átomos donadores N adyacentes por cada B y sin enlace B-B. $[X_3]^{2+}$ es $[LB_2]^{2+}$ plano, que conserva un enlace simple B-B.
- 9.5: a) $n+ = 1+$; b) $N(\sigma) = 5$.
- 9.6: $[Y_1]^+ = [P(L)Cl_2]^+$, $[Y_2]^+ = [P(L)(OH)_2]^+$ y $[Y_3]^+ = [P(L)(OH)F]^+$. Cada uno tiene dos ligandos axiales en disposición trans entre sí.
- 9.7: ZrL_2 : un sándwich de dos pisos con número de coordinación ocho. Eu_2L_3 : un sándwich de tres pisos con un Eu de número de coordinación ocho entre cada par de pisos adyacentes. $Bi_2L_2Cl_2$: $LBi(\mu-Cl)_2BiL$, con dos cloruros puente.
- 9.8: El solapamiento frontal constructivo de los orbitales d_{z^2} da lugar a σ ; el solapamiento lateral constructivo en los planos xz e yz da lugar a los dos orbitales π ; el solapamiento cara a cara de los cuatro lóbulos de los orbitales d_{xy} da lugar a δ .
- 9.9: $4, 1, 3.5$, respectivamente.
- 9.10: $\sigma/\sigma^* : b; \pi/\pi^* : b; \delta/\delta^* : d$.

Solución

Los SMILES que figuran a continuación especifican la conectividad. Los enlaces dativos se escriben utilizando $\rightarrow$; las geometrías de coordinación se describen por separado. Las cargas formales que aparecen en una representación SMILES no son necesariamente estados de oxidación. La estereoquímica que no se especifica en los dibujos proporcionados se deja sin especificar.

9.1 — Asignación de las fórmulas moleculares

La clorofila de partida tiene la fórmula $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$.

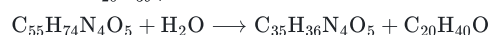
Intermedio	Fórmula	Opción	Identificación
I	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	b	Feofitina a
II	$C_{35}H_{36}N_4O_5$	e	Feofórbido a
III	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	c	Pirofeofórbido a
IV	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	d	A aromatizado
V	$C_{32}H_{34}N_4$	a	IV descarboxilado, el ligando sin metal de B

Los balances atómicos explican cada asignación:

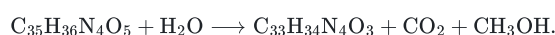
1. **Desmetalación:** se sustituye el Mg^{2+} central por dos hidrógenos unidos a N.



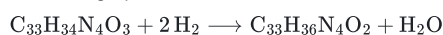
2. **Hidrólisis:** se rompe el éster de fitilo, sustituyendo $-OC_{20}H_{39}$ por $-OH$.



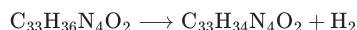
3. **Descarbometoxilación:** se sustituye el sustituyente $-CO_2CH_3$ del anillo por H. Una descripción de la hidrólisis/descarboxilación con balance atómico es



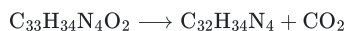
4. **Reducción:** se convierte la cetona restante del anillo en un grupo metileno.



5. **Aromatización:** se eliminan dos hidrógenos del anillo de pirrol reducido.



6. Descarboxilación:



7. Quelación del vanadilo:



Los términos H_2 de las etapas 4–5 expresan los balances redox netos; no se especifican los reactivos reductores y oxidantes reales.

Los SMILES estructurales correspondientes son:

- **I, feofitina a**, utilizando la conectividad convencional del fitilo:

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)OCC=C(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)C)C

- **II, feofórbido a:**

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)O)C3C

- **III, pirofeofórbido a:**

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4)C(CCC(=O)O)C3C

- **IV, el derivado aromatizado de A:**

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C

- **V, el derivado descarboxilado de IV:**

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CC)C3C

9.2 — Estructuras de A y B

A: 13^1 -desoxipirofeofórbido a, $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$.

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C

Para dibujar **A**, se conservan la orientación y la sustitución periférica de la clorofila de partida y se realizan estos cambios:

- Se elimina Mg y se coloca H en los nitrógenos superior derecho e inferior izquierdo, obteniéndose una clorina en forma de base libre.
- Se transforma el éster de propionato inferior izquierdo en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
- Se elimina el sustituyente metoxycarbonilo del anillo fusionado de cinco miembros y se sustituye por H.
- Se sustituye el grupo $\text{C}=\text{O}$ de ese anillo por CH_2 .
- Se conservan el grupo vinilo superior izquierdo, el grupo etilo superior derecho, los cuatro grupos metilo y el enlace saturado entre los dos carbonos periféricos del anillo de pirrol inferior izquierdo.

Por consiguiente, el anillo fusionado de cinco miembros contiene un puente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ que conecta las mismas dos posiciones del macrociclo que en la estructura de partida.

La fórmula determina el alcance de la reducción: la sustitución de $\text{C}=\text{O}$ por CH_2 explica exactamente el cambio de $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ a $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. Una hidrogenación adicional del grupo vinilo daría un número excesivo de hidrógenos.

B: el complejo de oxovanadio(IV) de V, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OV}$.

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3c(C)c(CC)c4c5c6[n]7->[V+2]8(=[O])(<-[n]2c1cc1c(C)c(CC)c(cc7C(C)=C6CC5)[n-]->81)<-[n-]34

Para obtener su dibujo a partir de **A**:

1. Se introduce un enlace doble entre los dos carbonos periféricos saturados del anillo de pirrol inferior izquierdo, produciendo el patrón de conjugación de la porfirina.
2. Se sustituye $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ por $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
3. Se eliminan ambos hidrógenos N–H internos y se coordinan los cuatro nitrógenos a V.
4. Se añade un ligando oxo axial terminal, dibujado como $\text{V}=\text{O}$.

La geometría de coordinación es aproximadamente **piramidal de base cuadrada**: los cuatro nitrógenos de la porfirina constituyen el conjunto de donadores basales y el oxígeno ocupa la posición axial. El grupo vinilo periférico permanece inalterado.

9.3 — Estado de oxidación del vanadio

El ligando porfirinato tiene carga -2 , y el ligando oxo tiene carga -2 . Puesto que **B** es neutro,

$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

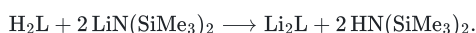
Por tanto, el metal es vanadio(IV).

9.4 — Complejos de boro

Sea L^{2-} el ligando **octaetilporfirinato**, cuyo SMILES es:

CCC1=C(CC)c2cc3[n-]c(cc4nc(cc5[n-]c(cc1n2)c(CC)c5CC)C(CC)=C4CC)C(CC)c3CC

Primero se desprotonan los dos grupos N–H internos:



X1 es tetracloruro de diboro, B_2Cl_4 .

SMILES: ClB(Cl)B(Cl)Cl

Se dibuja un enlace simple B–B, con dos cloruros terminales en cada B. Su reacción con el ligando dilitiado es



Esto da directamente el complejo dicloro con enlace B–B mostrado en el enunciado.

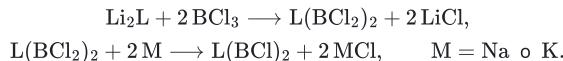
X2 es el complejo de octaetilporfirina con bis(dicloroboro), $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$.

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(C1)C1)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](C1)(C1)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

Se dibujan dos centros de B dentro del macrociclo. Uno se une a los dos nitrógenos adyacentes de la izquierda y el otro a los dos nitrógenos adyacentes de la derecha. Cada B lleva además **dos cloruros**, lo que da una coordinación aproximadamente tetraédrica. **No hay enlace B–B en X2.**

La formación y la reducción se ajustan mediante



La última reacción reduce cada B del estado de oxidación +3 al +2, elimina un cloruro de cada uno y forma el enlace B–B.

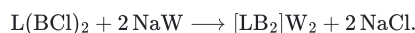
$[\text{X}_3]^{2+}$ **es el dicatión de octaetilporfirina con diboro enlazado mediante B–B, $[\text{LB}_2]^{2+}$.**

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

Se dibuja la misma quelación por pares de N adyacentes, se eliminan los dos cloruros restantes y se conserva el **enlace simple B–B**. Los dos centros de B y los cuatro donadores N son coplanares; cada B tiene número de coordinación tres.

Si se representa mediante W^- el anión borato débilmente coordinante proporcionado en el enunciado,



La abstracción de cloruro no constituye una reducción adicional, por lo que no aumenta el orden de enlace B–B. El balance de cargas también da

$$2(+2) + (-2) = +2$$

para el dicatión de porfirina con diboro.

9.5 — Carga y simetría de los complejos de fósforo

El fósforo se encuentra en el estado de oxidación +5. Con un ligando porfirinato dianiónico y dos ligandos axiales de carga unitaria,

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

Por tanto,

$$n_+ = 1 +.$$

En **Y1**, los dos cloruros axiales idénticos y el esqueleto idealizado de porfirina sin sustituir dan lugar a una simetría D_{4h} . Sus planos de reflexión son:

- el plano de la porfirina, σ_h ;
- dos planos verticales que pasan por donadores N opuestos;
- otros dos planos verticales que bisecan esas direcciones N–P–N.

Por consiguiente,

$$N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5.$$

9.6 — Estructuras de fósforo

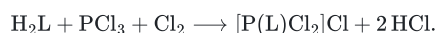
Los tres cationes contienen P coordinado a los cuatro nitrógenos de la porfirina, con dos ligandos adicionales a lados opuestos del plano de la porfirina.

Especie	Identificación	Ligandos axiales
$[\text{Y}_1]^+$	Diclorido(octaetilporfirinato)fósforo(V)	Cl y Cl
$[\text{Y}_2]^+$	Dihidroxido(octaetilporfirinato)fósforo(V)	OH y OH
$[\text{Y}_3]^+$	Fluorido(hidroxido)(octaetilporfirinato)fósforo(V)	F y OH

Sus SMILES, utilizando representaciones covalentes con separación de cargas de los enlaces P–N, son:

- $[\text{Y}_1]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(C1)(C1)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[\text{Y}_2]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[\text{Y}_3]^+$:
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

La inserción oxidante inicial puede ajustarse como



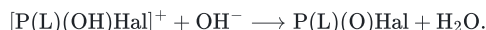
La piridina actúa como base y capta el ácido.

La hidrólisis sustituye los cloruros axiales por ligandos hidroxido. Un balance neto que incluye el carbonato es

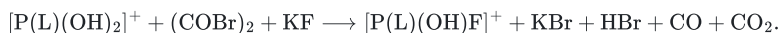


El tratamiento ácido final establece la forma hidroxido protonada que se muestra como **Y2**.

La información decisiva para **Y3** es su conversión reversible, en medio básico, en el complejo neutro oxo–halido. Por tanto, **Y3** debe conservar **un grupo OH**:

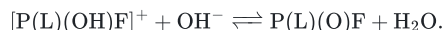


Puesto que el último reactivo de sustitución es KF, Hal = F. Una descripción global con balance atómico de la secuencia bromuro de oxalilo/fluoruro es



Esto es un balance neto, no una afirmación sobre cada etapa elemental.

La interconversión ácido–base final es, por tanto,



El producto neutro es **fluorido(oxo)(octaetilporfirinato)fósforo(V)**. Su SMILES con separación de cargas es:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31([O-])(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

En el dibujo solicitado, se representa su oxígeno axial como P=O.

Por último, los distintos grupos axiales de **Y3** eliminan el plano de reflexión horizontal que los intercambiaría. Los cuatro planos de reflexión verticales se conservan en la geometría idealizada, lo que explica la pérdida de exactamente un plano indicada en el enunciado.

9.7 — Estructuras de tipo sándwich

El radio aproximado de la cavidad es

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ Å}.$$

Las tres distancias metal–N proporcionadas superan este radio, por lo que, en las estructuras propuestas, los metales deben situarse fuera de los planos individuales de los donadores N. Para un cuadrado ideal plano de donadores N con el metal centrado sobre él,

$$h = \sqrt{d_{\text{M-N}}^2 - r^2}.$$

Metal	$d_{\text{M-N}}$	Altura aproximada h sobre un plano de donadores N
Zr	2.4 Å	1.3 Å
Eu	2.5 Å	1.5 Å
Bi	2.3 Å	1.1 Å

Estas son estimaciones geométricas basadas en el tamaño aproximado de la cavidad.

Zr(OEP)₂: bis(octaetilporfirinato)zirconio(IV).

Se dibujan dos pisos de porfirina paralelos, con sus caras enfrentadas y Zr entre sus centros. Zr se une a los cuatro donadores N de cada piso, lo que da un número de coordinación de ocho. Un giro relativo de 45° entre los cuadrados de donadores N da lugar a una disposición antiprismática cuadrada con cuatro planos de reflexión verticales.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Zr+4]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n]1c2cc5c(CC)c(CC)c(cc6[n]->8c(cc7c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C2CC)[n-]->97)C(CC)=C6CC)[n-]->%105)<-[n-]34

Eu₂(OEP)₃: tris(octaetilporfirinato)dieuropio(III).

Se dibujan tres pisos paralelos en la secuencia

porfirina–Eu–porfirina–Eu–porfirina.

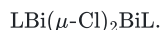
Cada Eu se une a los cuatro nitrógenos de cada piso adyacente. La porfirina central coordina ambos metales, uno por cada cara. Una disposición con los pisos exteriores alineados y el piso central girado 45° satisface la simetría requerida.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Eu+3]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n-]34)<-[n]12->[Eu+3]34567(<-[n]11c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->3c(cc3c(CC)c(CC)c(cc%11C(CC)=C%12CC)[n-]->43)C(CC)=C%14CC)[n-]->5%13)<-[n]->83c4cc5c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C(CC)c2cc1c(CC)c(CC)c(cc3C(CC)=C4CC)[n-]->9->61)[n-]->%10->75

Bi₂(OEP)₂Cl₂: di-μ-clorido-bis[(octaetilporfirinato)bismuto(III)].

Se dibujan dos porfirinas paralelas, cada una unida a un Bi desplazado hacia el espacio entre los pisos. Se conectan los dos átomos de Bi mediante **dos cloruros puente**, formando un anillo central de cuatro miembros Bi₂Cl₂:



Cada Bi tiene cuatro donadores N y dos contactos con cloruros. Una disposición simétrica con los pisos eclipsados tiene tres planos de reflexión: el plano del anillo Bi₂Cl₂, un plano perpendicular que pasa por el eje Bi–Bi y el plano situado a mitad de camino entre los pisos de porfirina. No se requiere un enlace Bi–Bi.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Bi+3]78(<-[Cl-]->[Bi+3]9%10%11(<-[Cl-]->7)<-[n]7c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->9c(cc9c(CC)c(CC)c(cc7C(CC)=C%12CC)[n-]->%109)C(CC)=C%14CC)[n-]->%11%13)(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->81)<-[n-]34

Los balances de los estados de oxidación son, respectivamente,

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

Los SMILES codifican la conectividad de coordinación; no codifican los giros de los pisos que se acaban de describir.

9.8 — Orbitales enlazantes

Se toma el eje metal–metal como z , orientado hacia la derecha en el sistema de coordenadas impreso. Se utilizan dos colores o signos $+/-$ para indicar la fase orbital. En cada combinación enlazante, **los lóbulos que se solapan en la región internuclear deben tener la misma fase**.

Orbital	Descripción precisa del dibujo	Planos nodales que contienen el eje M–M
$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	En cada metal, se dibujan dos lóbulos a lo largo de z y un toro de fase opuesta alrededor del metal en el plano xy . Los dos lóbulos axiales enfrentados tienen la misma fase y se solapan frontalmente.	Ninguno
$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	Se dibujan cuatro lóbulos en cada metal en el plano xz , entre los ejes x y z . Se hacen coincidir las fases a través de la región internuclear tanto por encima como por debajo del eje z ; las regiones de solapamiento superior e inferior tienen fases opuestas.	yz
$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	Se dibujan los orbitales análogos de cuatro lóbulos en el plano yz . Se hacen coincidir las fases a través de la región internuclear a ambos lados a lo largo de y .	xz
$\delta(d_{xy} + d_{xy})$	Se dibujan cuatro lóbulos alrededor de cada metal en su plano xy , entre los ejes x e y . Los lóbulos correspondientes de los dos metales se solapan cara a cara con fases coincidentes. Los cuadrantes adyacentes tienen fases opuestas.	xz e yz

El signo global de un orbital atómico es arbitrario. Para las combinaciones π , se eligen las fases relativas de los orbitales atómicos de modo que las combinaciones «+» indicadas en la pregunta sean constructivas.

9.9 — Órdenes de enlace metal–metal

Cada ligando porfirinato aporta una carga -2 . El orden de los orbitales moleculares proporcionado es

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

donde cada nivel π contiene dos orbitales. El orden de enlace es

$$BO = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

Complejo	Estados de oxidación de los metales	Total de electrones d	Ocupación	Orden de enlace
$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	Dos Mo(II)	$2(6 - 2) = 8$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	$(8 - 0)/2 = \boxed{4}$
$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	Dos Ir(II)	$2(9 - 2) = 14$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^4$	$(8 - 6)/2 = \boxed{1}$
$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$	Suma de estados de oxidación +5	$2(7) - 5 = 9$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^1$	$(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$

Para el catión de Re, el estado de oxidación medio es $+2.5$; no es necesario asignar la carga positiva a un metal concreto.

9.10 — Efecto de un giro de 45°

σ/σ^* : **b, permanece inalterado.**

El orbital d_{z^2} presenta simetría de rotación respecto al eje metal–metal. Por tanto, girar una porfirina alrededor de z deja inalterada la interacción σ .

π/π^* : **b, permanece inalterado.**

Deben considerarse ambos miembros del par degenerado $\{d_{xz}, d_{yz}\}$. El giro cambia su base según

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

Esto mezcla los dos orbitales sin cambiar el subespacio π disponible ni su desdoblamiento enlazante–antienlazante. Aunque disminuye un solapamiento individual entre orbitales con la misma etiqueta, el solapamiento cruzado con el otro orbital π lo compensa.

δ/δ^* : **d, disminuye hasta cero.**

Para la interacción basada en d_{xy} que se conserva en el modelo, el solapamiento varía como

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

Así, a 45° ,

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

Las contribuciones positivas y negativas al solapamiento se cancelan, por lo que los niveles δ y δ^* se vuelven no enlazantes y degenerados en el modelo indicado.

Esto también explica por qué 7, 8 o 9 electrones d favorecen la conformación eclipsada: esas ocupaciones dan una contribución enlazante δ neta, que se pierde al adoptar la conformación alternada.

La solución se comprobó con la solución oficial.