

IChO 2025

Problemas teóricos y soluciones · Dubái, Emiratos Árabes Unidos · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2025/

Problema 1: Isocariofileno, cloveno y humuleno

6% del total

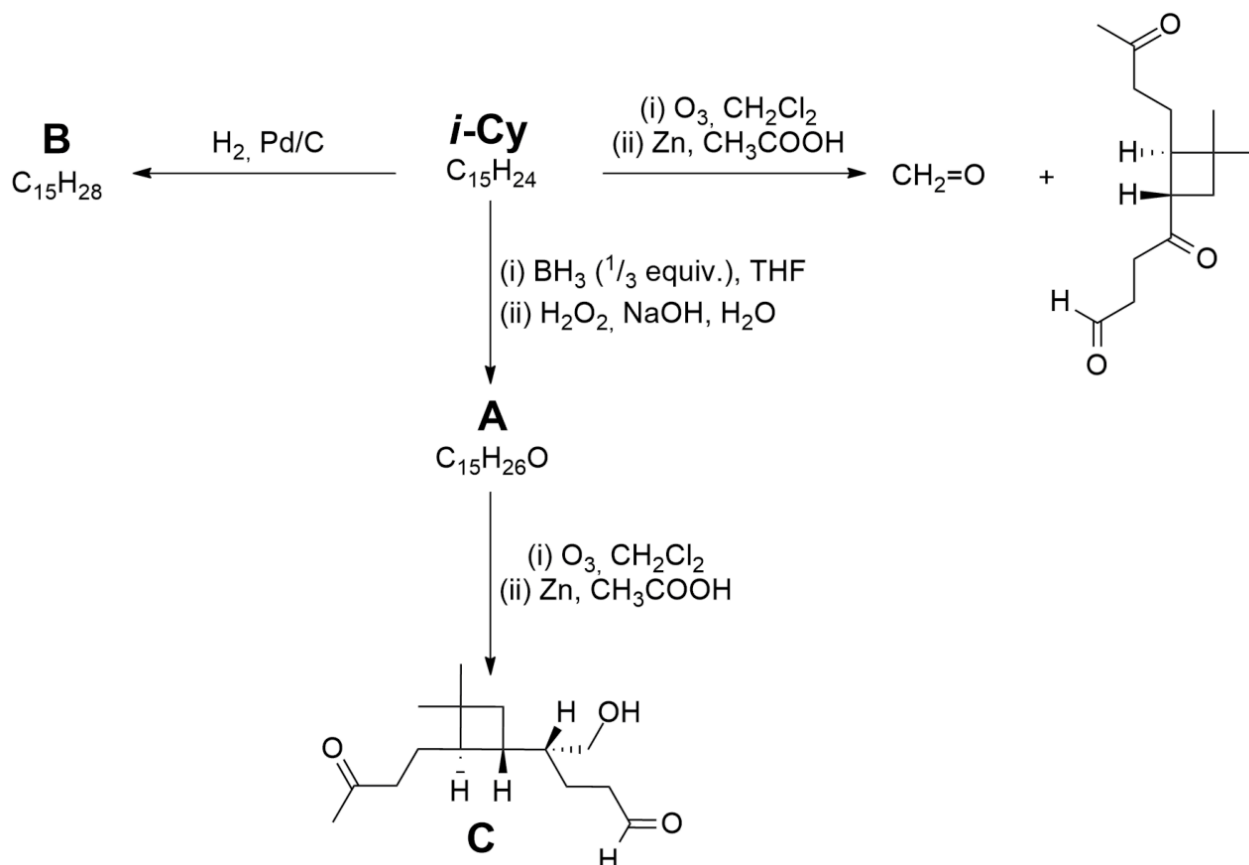
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



Los sesquiterpenos tienen la fórmula $C_{15}H_{24}$. Son metabolitos secundarios de las plantas y tanto repelen a los insectos que se alimentan de ellas como atraen a los animales que se alimentan de esos insectos.

El isocariofileno (**i-Cy**) es un sesquiterpeno presente en el orégano, el romero, la pimienta y el clavo de olor.

La fórmula estructural de **i-Cy** puede determinarse realizando diversas reacciones y analizando los productos, como se muestra en la figura.

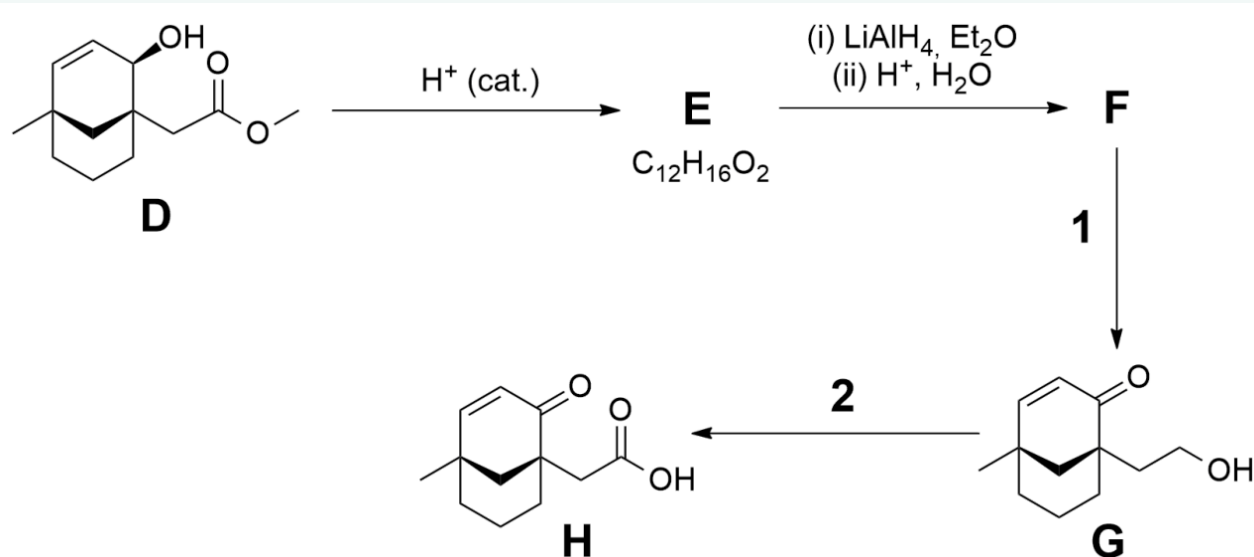


equiv. = traducción 'equiv.'

1.1 Dibuje las estructuras de **i-Cy**, **A** y **B**. No es necesario indicar la estereoquímica.

1.2 Rodee con un círculo los estereocentros del compuesto **C** y **asígneles** la configuración *R* o *S*.

El cloveno (**Cv**) puede sintetizarse a partir de **i-Cy** mediante catálisis ácida. La síntesis de **Cv** parte del compuesto **D**.

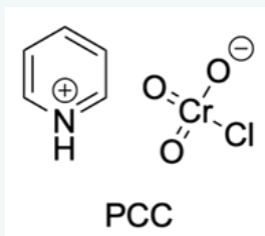


H^+ (cat.)="traducción H^+ (cat.)"

1.3 Dibuje las estructuras de los compuestos **E** y **F**. No es necesario indicar la estereoquímica.

Para las etapas '1' y '2' podrían considerarse varios reactivos. Por ejemplo:

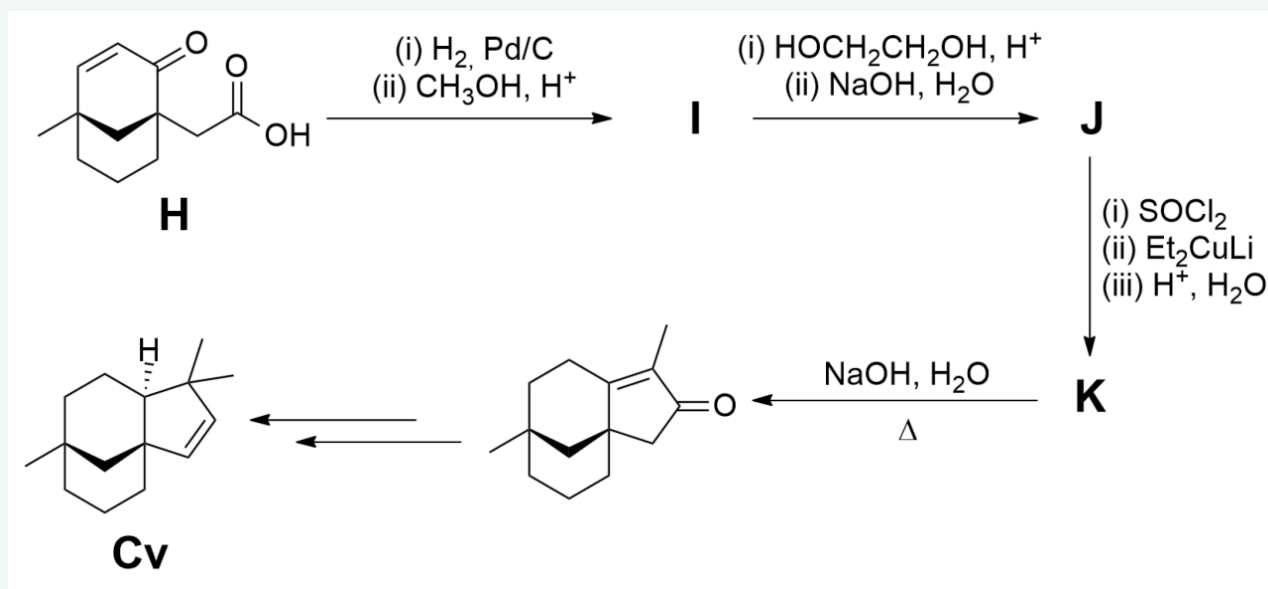
- ☐ PCC
- ☐ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O
- ☐ MnO_2
- ☐ (i) OsO_4 , (ii) KHSO_3



1.4 De los reactivos anteriores, **marque** cuál o cuáles serían adecuados para la etapa '1'.

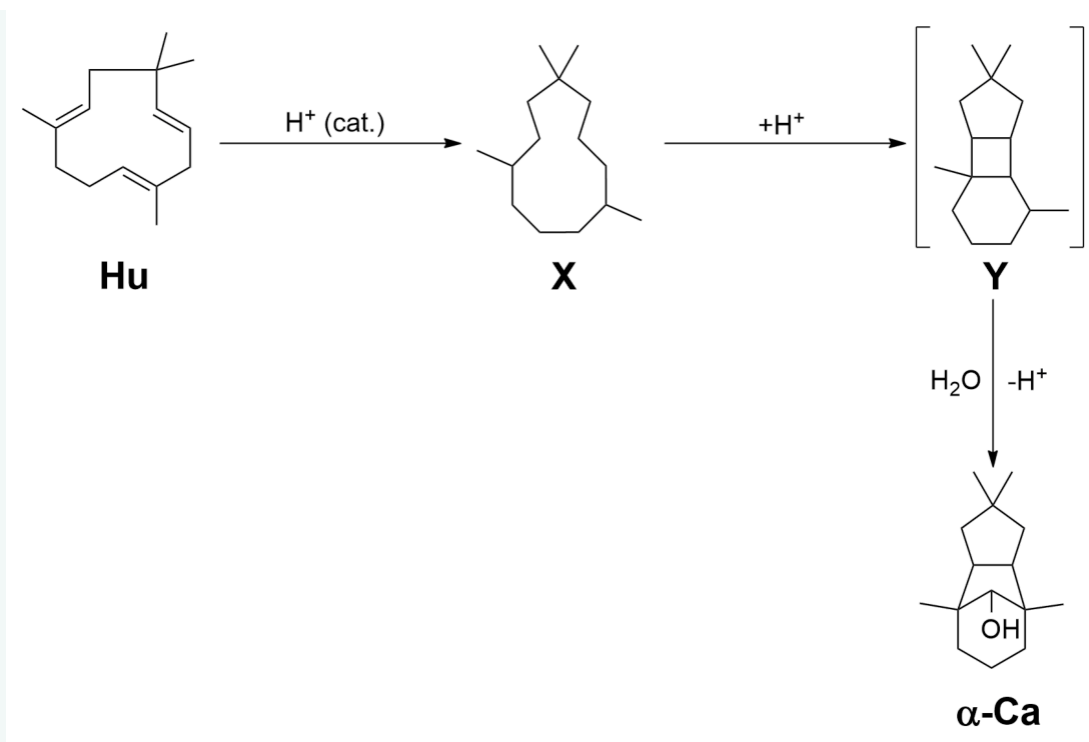
1.5 De los reactivos anteriores, **marque** cuál o cuáles serían adecuados para la etapa '2'.

Se muestra la parte final de la síntesis.



1.6 Dibuje las estructuras de los compuestos **I**, **J** y **K**. No es necesario indicar la estereoquímica.

El humuleno (**Hu**) es otro sesquiterpeno. Puede convertirse en alcohol α -cariofilénico (**α -Ca**), cuya estructura es similar a la de **Cv**. Esta conversión es una reacción de hidratación catalizada por ácido que transcurre a través de varias estructuras intermedias. Se muestran las estructuras incompletas de algunos intermedios, **X** e **Y**.



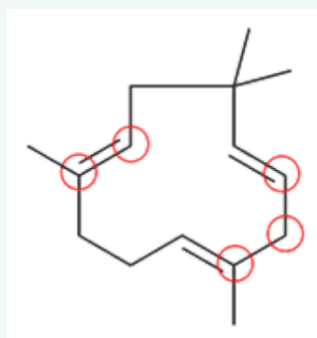
H^+ (cat.)="traducción H^+ (cat.)"

La transformación de **Hu** en **X** es una reacción de isomerización catalizada por ácido. El intermedio **Y** tiene carga.

1.7 Complete la estructura del intermedio **X** añadiendo dobles enlaces en las posiciones correctas.

1.8 Complete la estructura del intermedio **Y** añadiendo una carga positiva en la posición correcta.

En **Hu** hay cinco átomos de carbono rodeados con un círculo. Comprendiendo el mecanismo, podemos determinar dónde se encuentran estos cinco átomos de carbono en **α -Ca**.



1.9 Rodee con un círculo los cinco átomos de carbono de **α -Ca** que corresponden a los rodeados con un círculo en **Hu**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1

i-Cy — isocariofileno, 4,11,11-trimetil-8-metilidenbicyclo[7.2.0]undec-4-eno:

CC1=CCCC(=C)C2CC(C)(C)C2CC1

A — 8-(hidroximetil)-4,11,11-trimetilbicyclo[7.2.0]undec-4-eno:

CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1

B — tetrahidroisocariofileno, 2,6,10,10-tetrametilbicyclo[7.2.0]undecano:

CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1

- **1.2** Rodee con un círculo los **tres estereocentros consecutivos que se encuentran de izquierda a derecha a lo largo del borde inferior del ciclobutano y continúan hacia la cadena lateral**. Sus configuraciones son *R*, *S*, *R*.

C — (4R)-5-hidroxi-4-[(1S,2R)-3,3-dimetil-2-(3-oxobutil)ciclobutil]pentanal:

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=O

- **1.3**

E — la lactona de cinco miembros del ácido 2-(2-hidroxi-5-metilbicyclo[3.3.1]non-3-en-1-il)acético:

O=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3

F — 1-(2-hidroxietil)-5-metilbicyclo[3.3.1]non-3-en-2-ol:

OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

- **1.4** Marque **solo** MnO_2 — óxido de manganeso(IV), SMILES iónico formal $[\text{Mn}+4] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$. Este representa su composición; el sólido posee una red extendida.
- **1.5** Marque **solo** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O :

Dicromato de potasio $[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{Cr}] (=O) (=O) \text{O} [\text{Cr}] (=O) (=O) [\text{O}-]$; ácido sulfúrico $\text{OS} (=O) (=O) \text{O}$; agua O .

- **1.6**

I — 2-(5-metil-2-oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-il)acetato de metilo:

COC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

J — el cetal etilénico del ácido 2-(5-metil-2-oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-il)acético:

O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

En las condiciones de hidrólisis alcalina indicadas, J se encuentra en forma de carboxilato; su sal sódica es:

[Na+] \cdot O=C([O-])CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

K — 5-metil-1-(2-oxobutil)bicyclo[3.3.1]nonan-2-ona:

CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

- **1.7 X — (1Z,3E,7E)-1,5,5,8-tetrametilcicloudECA-1,3,7-trieno:**
CC1(C)/C=C/C=C(C)\CCC/C(C)=C/C1

En el dibujo de X proporcionado, añada dobles enlaces en:

1. El enlace inclinado de la parte superior derecha, situado un enlace más allá del carbono gem-dimetilado.
2. El enlace vertical de la derecha que termina en el carbono que lleva un grupo metilo.
3. El enlace que une el carbono de la izquierda que lleva un grupo metilo con el siguiente carbono situado arriba y a su derecha.

- **1.8** Coloque + sobre el **carbono de la parte inferior derecha del anillo de seis miembros que lleva un grupo metilo**.

Y — el carbocatión ciclobutilcarbinilo terciario tricíclico:

CC1(C)CC2C3[C+](C)CCCC3(C)C2C1

- **1.9** En el **alcohol α-cariofilénico**, rodee con un círculo:

1. Los dos carbonos que forman el borde inferior del anillo superior de cinco miembros.
2. Los dos carbonos cabeza de puente que llevan un grupo metilo, a la izquierda y a la derecha.
3. El carbono central del puente que lleva OH.

Alcohol α-cariofilénico:

CC1(C)CC2C(C1)C1(C)CCCC2(C)C1O

Solución

1.1 — Reconstrucción de i-Cy, A y B

El grado de insaturación de $C_{15}H_{24}$ es

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

La hidrogenación da $C_{15}H_{28}$, cuyo DBE es 2. Por tanto, la hidrogenación elimina dos unidades de insaturación. Los productos de ozonólisis permiten identificarlas como **dos dobles enlaces carbono-carbono**, de modo que quedan **dos anillos**.

El balance de la hidrogenación es



Así pues, se consumen 2 mol de hidrógeno por mol de i-Cy.

Los productos de ozonólisis determinan cómo volver a conectar el esqueleto carbonado:

- El metanal, $C=O$, identifica un grupo terminal $=CH_2$.
- El átomo al que estaba unido mediante el doble enlace es el carbono carbonílico directamente unido al ciclobutano.
- El aldehído y la metil cetona restantes deben volver a conectarse mediante un doble enlace. Esto cierra un anillo de nueve miembros que comparte un enlace con el ciclobutano.

El producto de ozonólisis de mayor tamaño proporcionado es **4-[(1S,2R)-3,3-dimetil-2-(3-oxobutil)ciclobutil]-4-oxobutanol**:

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1C(=O)CCC=O

Su fórmula es $C_{14}H_{22}O_3$. Una representación de la ozonólisis reductora con el balance de átomos ajustado es

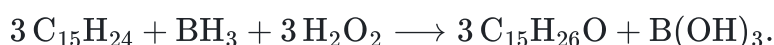


Esto da la estructura de i-Cy indicada en las respuestas: un sistema bicíclico de anillos fusionados de cuatro y nueve miembros que contiene un alqueno interno y un metileno exocíclico.

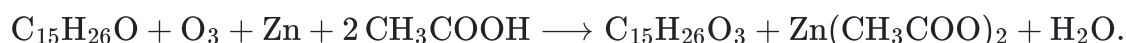
El borano, $[BH_3]$, hidroboraará preferentemente el doble enlace exocíclico, menos impedido. La adición anti-Markovnikov sitúa el boro en el carbono terminal; la oxidación con peróxido de hidrógeno, OO , sustituye el enlace carbono-boro por un enlace carbono-oxígeno. En consecuencia,



El alqueno interno permanece intacto. Cada molécula de borano contiene tres enlaces B-H, por lo que $1/3$ de equivalente aporta suficientes enlaces B-H para hidroboraar un doble enlace por molécula de sustrato. Utilizando ácido bórico, $OB(O)O$, para expresar el balance tras el tratamiento final neutro,



Esto identifica A. Su doble enlace interno restante experimenta ozonólisis para dar C:



La hidrogenación completa de ambos dobles enlaces da, en cambio, B: el metileno exocíclico se convierte en un grupo metilo y el doble enlace interno se convierte en un enlace sencillo.

1.2 — Configuraciones absolutas en C

Denotemos los tres estereocentros de izquierda a derecha en el dibujo proporcionado como L , M y R .

Centro	Prioridades CIP, de mayor a menor	Asignación
L : carbono inferior izquierdo del ciclobutano	Carbono gem-dimetilado del anillo $> M >$ cadena lateral de metil cetona $> H$	R
M : carbono inferior derecho del ciclobutano	$R > L >$ metileno del anillo $> H$	S
R : carbono adyacente de la cadena lateral	$CH_2OH > M > CH_2CH_2CHO > H$	R

En L , los tres ligandos unidos a través de un carbono dan inicialmente las listas de comparación



Su hidrógeno apunta hacia atrás, por lo que la secuencia $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ en sentido horario da R .

En M , los dos ligandos de mayor prioridad empatan inicialmente. El ligando de la derecha tiene prioridad en la siguiente comparación porque su ramificación hidroximetilo alcanza un oxígeno. El hidrógeno apunta hacia el observador, por lo que debe invertirse el sentido aparente, lo que da S .

En R , el carbono del hidroximetilo tiene la lista de comparación $[O, H, H]$, que tiene prioridad sobre las otras dos alternativas que solo contienen carbono. Al invertir el sentido aparente porque el hidrógeno apunta hacia el observador, se obtiene R .

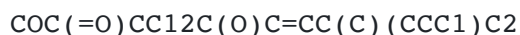
Por tanto, las asignaciones requeridas son



El carbono gem-dimetilado no es estereogénico porque sus dos sustituyentes metilo son idénticos.

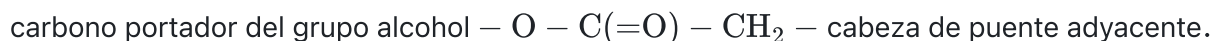
1.3 — Lactonización y reducción

D es **2-(2-hidroxi-5-metilbicyclo[3.3.1]non-3-en-1-il)acetato de metilo**:

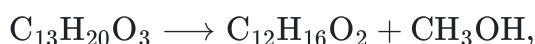


Su grupo hidroxilo alílico está situado de manera que puede atacar al éster intramolecularmente. La catálisis ácida activa el carbonilo del éster y la pérdida de metanol, CO, produce una **lactona de cinco miembros**.

El nuevo anillo de lactona sigue la secuencia



El balance de fórmulas es



lo que concuerda exactamente con la fórmula indicada para E.

El hidruro de litio y aluminio, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, reduce el carbonilo de la lactona y abre su enlace acilo-oxígeno. Tras el tratamiento final:

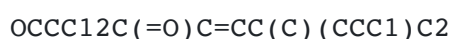
- El oxígeno del alcohol original vuelve a formar el grupo hidroxilo alílico secundario.
- El antiguo carbono carbonílico del éster se convierte en el carbono terminal de un sustituyente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- El doble enlace carbono-carbono permanece intacto.

Así pues, F es el diol especificado en las respuestas, de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Una ecuación ajustada de la reducción y el tratamiento final, omitiendo los iones litio espectadores, es



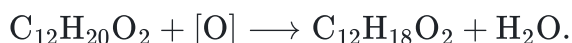
1.4 — Oxidación selectiva de F a G

G es **1-(2-hidroxi-5-metilbicyclo[3.3.1]non-3-en-2-ona)**:



La transformación requerida oxida el **alcohol alílico secundario** y conserva el **alcohol primario no alílico**.

El óxido de manganeso(IV) realiza esta oxidación selectiva. En la notación de equivalentes de oxígeno, donde $[\text{O}]$ denota un equivalente oxidante formal de un átomo de oxígeno,



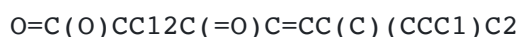
Las otras opciones no son adecuadas:

- El **PCC** también oxidaría el alcohol primario a un aldehído.
- El **dicromato acidificado** también oxidaría el alcohol primario, hasta dar finalmente un ácido carboxílico.
- El **tetróxido de osmio seguido de un tratamiento final con bisulfito** dihidroxilaría el alqueno.

Por tanto, marque **solo** MnO_2 .

1.5 — Oxidación de G a H

H es **ácido 2-(5-metil-2-oxobiciclo[3.3.1]non-3-en-1-il)acético**:



El alcohol primario debe experimentar la oxidación de cuatro electrones



El dicromato acuoso acidificado produce esta conversión. La ecuación iónica ajustada es



El PCC normalmente se detiene en el aldehído en sus condiciones anhidras habituales. El dióxido de manganeso no permite la oxidación requerida de este alcohol primario no alílico, y el tetróxido de osmio actúa sobre el alqueno.

Por tanto, marque **solo** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O .

1.6 — Identificación de I, J y K

Para mayor claridad, numeremos el esqueleto de biciclo[3.3.1]nonano de modo que el carbono cabeza de puente que lleva la cadena lateral sea C1, el carbono cetónico adyacente sea C2 y el carbono cabeza de puente opuesto que lleva el metilo sea C5.

Formación de I. La hidrogenación elimina el alqueno de H y conserva la cetona. A continuación, el metanol esterifica el ácido carboxílico mediante catálisis ácida.

El balance orgánico global es



Por tanto, I contiene la cetona bicíclica saturada y un sustituyente $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ en C1.

Formación de J. El etilenglicol, **etano-1,2-diol** OCCO, protege la cetona del anillo en forma de cetal cíclico de cinco miembros. Posteriormente, el hidróxido de sodio acuoso hidroliza el éster metílico sin eliminar este cetal.

El balance combinado en las condiciones alcalinas indicadas es



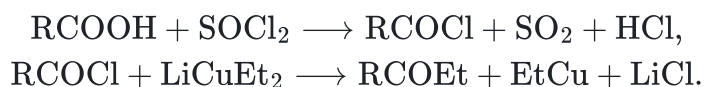
La acidificación daría el ácido neutro mostrado en la respuesta principal:



Por tanto, J conserva el cetal etilénico en C2 y tiene un grupo $-\text{CH}_2\text{COOH}$, o su carboxilato, en C1.

Formación de K. El cloruro de tionilo convierte el grupo ácido carboxílico en un cloruro de acilo. A continuación, el dietilcuprato de litio sustituye el cloro del cloruro de acilo por **un grupo etilo**, produciendo una cetona.

Representando mediante R el resto de J protegido como cetal y tomando $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$,



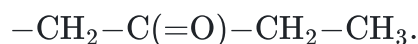
Las estructuras protegidas correspondientes son:

Intermedio	SMILES
Cloruro de acilo derivado de J protegido como cetal	<chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>
K protegido como cetal etilénico	<chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>

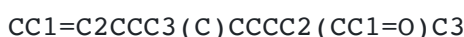
Finalmente, el ácido acuoso hidroliza el cetal y regenera la cetona original del anillo:



Por consiguiente, K contiene dos cetonas: la cetona del anillo y la cadena lateral



La condensación aldólica siguiente confirma de forma independiente esta identificación. El enolato formado en el **lado del etilo** de la cetona de la cadena lateral ataca a la cetona del anillo y cierra un anillo de cinco miembros. La deshidratación da la enona tricíclica representada:



Su balance de fórmulas es



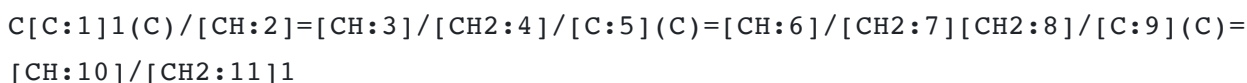
En consecuencia, el metilo terminal del grupo etilo se convierte en el sustituyente metilo del nuevo doble enlace de la enona.

1.7 — Dobles enlaces en X

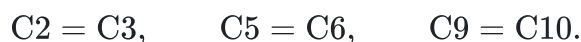
Utilicemos las siguientes **etiquetas para seguir los átomos**, independientes de la nomenclatura sistemática:

- Etiquetemos el carbono gem-dimetilado del anillo de Hu como **C1**.
- Avancemos en sentido horario alrededor del dibujo de Hu para etiquetar los demás átomos del anillo como **C2–C11**.
- Los otros carbonos del anillo que llevan un grupo metilo son **C5** y **C9**.

El humuleno es **(1E,4E,8E)-2,6,6,9-tetrametilcicloudECA-1,4,8-trieno**. Su SMILES con átomos etiquetados según esta convención de seguimiento es:



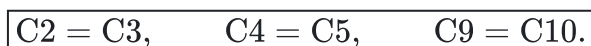
Por tanto, sus dobles enlaces son



La isomerización catalizada por ácido desplaza el enlace C5=C6 a C4=C5:

1. La protonación en C6 da un carbocatión en C5.
2. La pérdida de un protón de C4 regenera el catalizador ácido y forma C4=C5.

El dieno conjugado resultante permite la ciclación posterior. Así pues, X tiene



No se ganan ni se pierden átomos: tanto Hu como X tienen la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. En el dibujo de X proporcionado, C4=C5 tiene geometría *Z*, mientras que los otros dos dobles enlaces tienen geometría *E*; estas geometrías están incluidas en el SMILES de la respuesta.

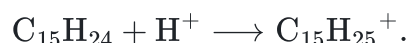
1.8 — Carga positiva en Y

Partiendo de X, puede seguirse la ciclación mediante tres etapas de desplazamiento de electrones:

1. La **protonación en C2** de C2=C3 deja un carbocatión en C3.
2. El enlace π C9=C10 ataca a través de **C10**, formando el nuevo enlace **C3–C10** y dejando un carbocatión en C9.
3. El enlace π C4=C5 ataca a través de **C4**, formando el nuevo enlace **C4–C9** y dejando un carbocatión en **C5**.

Estos dos nuevos enlaces carbono–carbono producen exactamente los anillos fusionados de cinco, cuatro y seis miembros dibujados para Y.

El balance es



C5 es el **carbono de la parte inferior derecha del anillo de seis miembros que lleva un grupo metilo**. Tiene tres enlaces σ carbono–carbono, ningún hidrógeno unido y la carga positiva.

1.9 — Seguimiento de los cinco carbonos rodeados con un círculo

Con la numeración anterior, los cinco átomos rodeados con un círculo en Hu son

C3, C4, C5, C9, C10.

La conversión de Y en alcohol α -cariofilénico implica una **transposición de Wagner–Meerwein**:

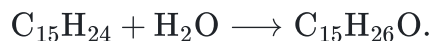
1. El **enlace σ C3–C4 migra al C5 catiónico**, formando un nuevo enlace **C3–C5**.
2. La carga positiva se desplaza de C5 a **C4**.
3. El agua ataca a C4 y la desprotonación produce el alcohol.

Esta migración expande el anillo de cuatro miembros y crea el esqueleto con puentes mostrado en el producto. Por tanto, el carbono que lleva el hidroxilo es el **C4** original.

El balance de la hidratación es



por lo que la reacción global catalizada por ácido es



El SMILES con átomos etiquetados del **alcohol α -cariofilénico** es:

```
C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6]
[C:5]2(C)[CH:4]1O
```

Por tanto, los átomos que deben rodearse con un círculo son:

Átomo original rodeado con un círculo	Posición en el dibujo de α -Ca proporcionado
C3	Vértice inferior derecho del anillo superior de cinco miembros
C10	Vértice inferior izquierdo del anillo superior de cinco miembros
C9	Carbono cabeza de puente de la izquierda que lleva un grupo metilo

Átomo original rodeado con un círculo	Posición en el dibujo de α -Ca proporcionado
C5	Carbono cabeza de puente de la derecha que lleva un grupo metilo
C4	Carbono central del puente que lleva OH

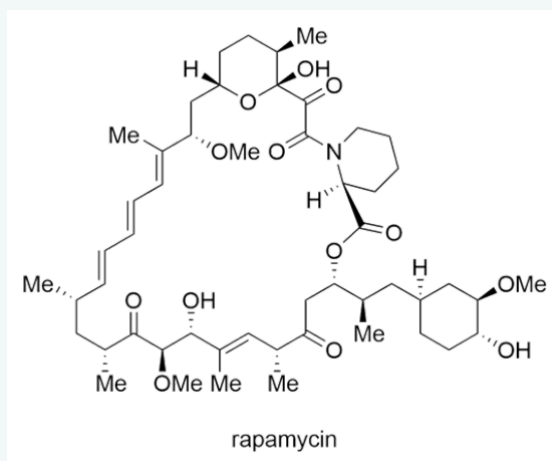
El SMILES con átomos etiquetados especifica la identidad y la conectividad de los átomos. La disposición espacial de los puentes se transmite mediante el dibujo esquelético proporcionado; en este apartado no se pide ninguna asignación estereoquímica absoluta adicional.

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

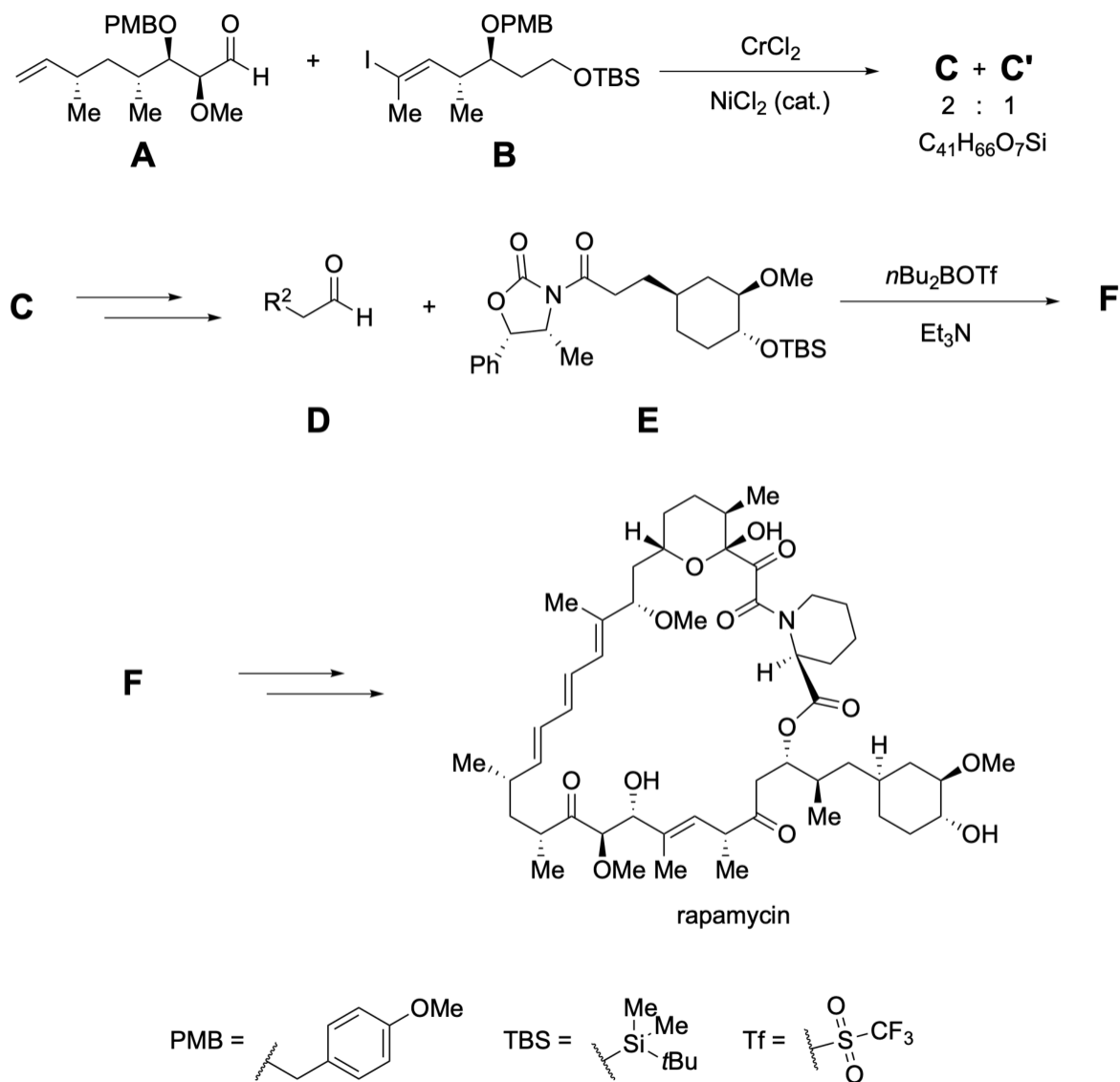
Problema 2: Rapamicina - Un pegamento molecular

6.5% del total

2.1	2.2	2.3	2.4	Total
12	19	18	18	67



La rapamicina se aisló de la bacteria *Streptomyces hygroscopicus* en 1972. Actúa como un «pegamento molecular» e inhibe la actividad de la proteína mTOR mediante su unión a otra proteína. Se ha utilizado para tratar diversas enfermedades. La complejidad estereoquímica de la rapamicina hace que su síntesis total sea un reto. La figura muestra parte de la primera síntesis total realizada por el grupo de Nicolaou.



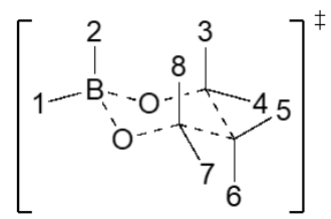
El estereoisómero mayoritario (**C**) se forma en la reacción de acoplamiento mediada por cromo entre el aldehído **A** y el yoduro vinílico **B**, y puede predecirse mediante el modelo de Felkin-Anh sin quelación.

2.1a Dibuje una proyección de Newman que muestre la aproximación más favorable del nucleófilo en esta reacción. Utilice las etiquetas =O, -H, -R¹, -OMe y Nu.

2.1b Dibuje la estructura completa del diastereómero mayoritario **C**, mostrando toda su estereoquímica.

Tras unas pocas transformaciones, **C** puede convertirse en un aldehído **D** que reacciona con **E** para formar **F**. A su vez, **F** puede transformarse en rapamicina.

2.2a Utilizando el modelo de Zimmerman-Traxler, **prediga** la disposición de los reactivos cuando se aproximan para formar el estado de transición cíclico de seis miembros en la reacción que produce **F**. **Dibuje** los sustituyentes en las posiciones indicadas con números. Si una posición no tiene sustituyente, escriba una «X» en la casilla. Las casillas 1 y 2 se han completado a modo de ejemplo. Puede utilizar la abreviatura R² tal como se indica en el esquema anterior.



2.2b Dibuje la estructura de **F**, mostrando toda su estereoquímica. Puede utilizar la abreviatura R^2 tal como se indica en el esquema anterior.

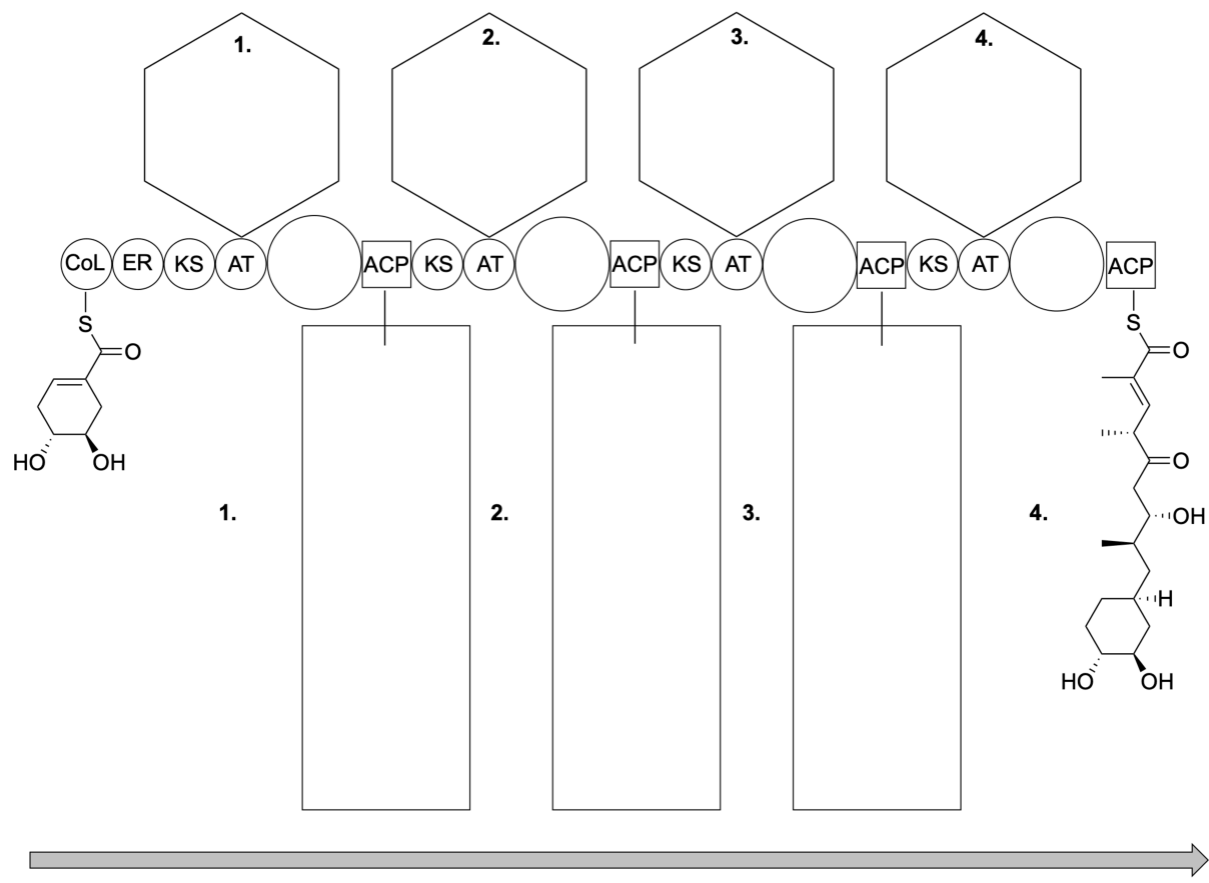
Aunque el control estereoquímico es un reto en la síntesis química, la síntesis biológica controla la estereoquímica de forma elegante mediante una línea de ensamblaje de diversas enzimas.

La cadena carbonada se construye mediante la adición de monómeros. Estas unidades están unidas a la coenzima A (CoA) mediante un enlace tioéster.

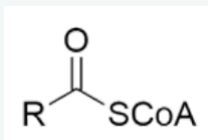
Las funciones de las distintas enzimas y proteínas se muestran en la tabla.

Abreviatura	Nombre	Función
ACP	Proteína transportadora de acilos	Transporta la cadena en crecimiento entre dominios
CoL	CoA-ligasa	Activa un sustrato de ácido carboxílico para cargarlo en la ACP
AT	Aciltransferasa	Selecciona el monómero y lo transfiere a la ACP
KS	Cetosintasa	Acepta la cadena en crecimiento de la ACP anterior y la activa para la condensación de Claisen con la siguiente ACP cargada con un monómero
KR	Cetorreductasa	Reduce el carbonilo de un monómero anterior a un hidroxilo
DH	Deshidratasa	Forma un tioéster α, β -insaturado mediante una eliminación en el monómero anterior
ER	Enoilreductasa	Reduce el tioéster α, β -insaturado a una cadena saturada en el monómero anterior

Se muestra la primera parte de la línea de ensamblaje con espacios en blanco. Las enzimas se representan en círculos y actúan en el orden indicado por la flecha.



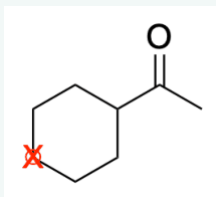
2.3a Dibuje en los hexágonos la estructura del monómero que necesita la enzima AT en cada uno de los puntos numerados **1-4**. Al incorporarse los monómeros se libera dióxido de carbono. Los monómeros tienen la siguiente estructura general, en la que el grupo R es aniónico:



2.3b Complete cada círculo con las abreviaturas de las enzimas necesarias. Escriba «X» si no se necesita ninguna enzima adicional.

2.3c Complete los rectángulos con la estructura de la molécula en crecimiento unida a la enzima. Las etapas finales de la síntesis enzimática se muestran a continuación.

- Si desea cambiar su respuesta y tachar un círculo, coloque una «X» sobre él.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En los SMILES siguientes, [*:2] representa la abreviatura permitida R^2 . Las abreviaturas macromoleculares son S [*:90] para SCoA y S [*:91] para SACP. Los demás asteriscos indican el punto de unión de un fragmento.

- **2.1a.** Mire **desde el carbono del aldehído hacia el carbono estereogénico adyacente**. Sitúe el = O delantero a las 9 y el H delantero a las 3. En el carbono trasero, sitúe OMe a las 6, R^1 a las 10 y H a las 2. Dibuje Nu aproximándose al carbono delantero desde arriba, por el lado opuesto al enlace C–OMe trasero, con la aproximación habitual de Bürgi–Dunitz.
- **2.1b.** El producto mayoritario del acoplamiento de Felkin–Anh **C** tiene configuración R en el centro alcohólico recién formado:

C=C[C@@H](C)C[C@H](C)[C@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[C@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

- **2.2a.** Complete la silla proporcionada del siguiente modo. El auxiliar está unido a través de su nitrógeno; R^3 es el grupo ciclohexilmetilo protegido definido en la solución.

Posición	Contenido
1	n -Bu
2	n -Bu
3	El auxiliar (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-metil-5-feniloxazolidin-2-ona unido por el <i>N</i>
4	X
5	H
6	$R^3 = \text{CH}_2$ -ciclohexilo protegido
7	CH_2R^2
8	H

- **2.2b.** **F** es el **aducto aldólico syn** (2*R*, 3*S*), numerando su cadena acilo desde el carbonilo unido al auxiliar:

[*:2]C[C@H](O)[C@@H](C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1)C(=O)N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O

- **2.3a.** Los monómeros son:

Hexágono	Monómero	SMILES
1	Carboxilato de metilmalonil-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
2	Carboxilato de malonil-CoA	<chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>
3	Carboxilato de metilmalonil-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
4	Carboxilato de metilmalonil-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>

El SMILES del metilmalonilo especifica el sustrato convencional ($2S$); el propio enunciado no proporciona la configuración absoluta de la unidad de extensión.

- **2.3b.** Los círculos contienen, en orden, **KR, DH, ER; KR; X; KR, DH.**
- **2.3c.** Los tres intermedios unidos a la ACP son:

Rectángulo 1 — producto de la primera extensión:

[*:91]SC(=O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Rectángulo 2 — producto de la segunda extensión:

[*:91]SC(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Rectángulo 3 — producto de la tercera extensión:

[*:91]SC(=O)[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

- **2.4.** Defina P_1 como el **carbonilo de amida derivado del policétido y unido al nitrógeno del pipecolato**. Numere consecutivamente a lo largo del esqueleto carbonado hasta P_{29} , el metileno unido al anillo de ciclohexilo. Más adelante se incluye un SMILES con átomos etiquetados que especifica esta numeración.

Sustrato suministrado	Carbonos que deben rodearse individualmente con círculos	Número de círculos
a	$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$, y el carbono del metilo unido a cada uno de estos siete átomos	14
b	$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$	7
c	$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$	7

Solución

2.1a — Proyección de Felkin–Anh

El aldehído α -metoxi protegido **A** es:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)C=O

Su carbono adyacente al aldehído tiene configuración S . Aquí, R^1 representa el resto de la cadena carbonada unida a ese centro.

Para el modelo polar de Felkin–Anh sin quelación, oriente el enlace C–OMe aproximadamente perpendicular al plano del carbonilo. El ataque nucleófilo tiene lugar por el lado opuesto a este enlace, siguiendo una trayectoria de Bürgi–Dunitz, con un ángulo nucleófilo–carbono carbonílico–oxígeno de aproximadamente 107° .

Una especificación precisa de la proyección de Newman es:

Componente	Posición al mirar desde CHO hacia el carbono adyacente
Oxígeno carbonílico delantero	A las 9
Hidrógeno aldehídico delantero	A las 3
OMe trasero	A las 6
R^1 trasero	A las 10
Hidrógeno trasero	A las 2
Nu entrante	Se aproxima desde arriba del carbono delantero, por el lado opuesto al OMe trasero

La proyección fija tanto la quiralidad del sustrato como la cara de ataque. Los SMILES ordinarios no pueden especificar esta geometría de aproximación; los SMILES del sustrato y del producto especifican las configuraciones correspondientes.

2.1b — Estructura de C

El yoduro vinílico protegido **B** es:

I/C(C)=C/[C@@H](C)[C@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

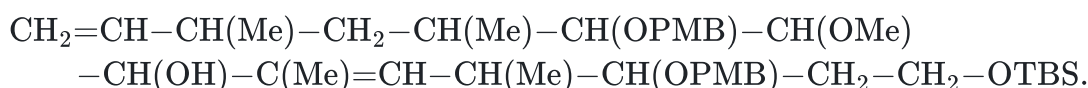
La activación mediada por cromo sustituye el enlace vinílico C–I por un enlace carbono–cromo nucleófilo. Ese carbono vinílico ataca al carbono del aldehído de **A**. La protonación del alcóxido resultante da **C**.

El acoplamiento reductor formal, ajustado en átomos y carga, es



Aquí, $RCHO$ representa **A**, y $R'I$ representa **B**. El protón es $[H^+]$, y el ion yoduro es $[I^-]$. Esta ecuación expresa el balance redox neto sin asignar especies de coordinación concretas del cromo.

La conectividad resultante es



Todos los centros estereogénicos preexistentes conservan sus configuraciones espaciales, y se conserva la geometría vinílica. El nuevo centro alcohólico es R , tal como especifica el SMILES completo de **Respuestas**.

Para dibujarlo manteniendo la porción izquierda de **A** en su orientación original en zigzag, prolongue la cadena a través del antiguo carbono del aldehído y dibuje su nuevo enlace OH **con una cuña discontinua y hacia arriba**. El enlace OMe adyacente permanece **con una cuña sólida y hacia abajo**.

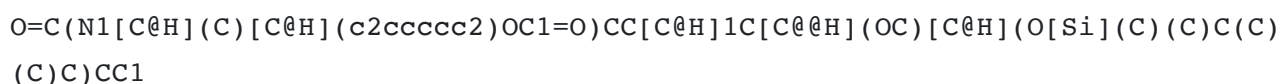
La estructura completa tiene fórmula molecular $C_{41}H_{66}O_7Si$, que coincide con la fórmula proporcionada en el esquema.

2.2a — Estado de transición de Zimmerman–Traxler

El aldehído **D** es etanal sustituido con R^2 :

[*:2]CC=O

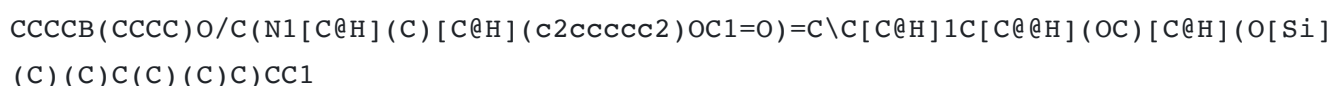
La *N*-aciloxazolidinona quiral **E** es:



Definamos los dos sustituyentes utilizados en la silla:

Símbolo o descripción	Nombre y SMILES con el punto de unión
Auxiliar en la posición 3	(4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-metil-5-feniloxazolidin-2-ona unida por el <i>N</i> : *N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O
<i>R</i> ³ , en la posición 6	Grupo ciclohexilmetilo protegido: *C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1
<i>n</i> -Bu, en las posiciones 1 y 2	Grupo butan-1-ilo: *CCCC

El reactivo de boro y la base producen el **enolato de boro** **Z** de **E**. Su constitución y la geometría del enolato pueden representarse así:



El oxígeno del aldehído se coordina al boro, y el nuevo enlace carbono-carbono se forma a través de un estado de transición de seis miembros con conformación de silla. En la **perspectiva concreta impresa en el enunciado**, los átomos del anillo se suceden en este orden:



Por consiguiente:

- El carbono de la parte superior derecha que lleva las posiciones **3/4** es el **carbono del enolato derivado del carbonilo**.
- El carbono de la derecha que lleva **5/6** es el **carbono α del enolato**.
- El carbono de la parte inferior central que lleva **7/8** es el **carbono del aldehído**.

Por tanto, las casillas se completan así:

Posición	Sustituyente	Motivo
1	<i>n</i> -Bu	Primer ligando alquilo del boro
2	<i>n</i> -Bu	Segundo ligando alquilo del boro
3	Auxiliar quiral unido por el <i>N</i>	Sustituyente del carbono del enolato derivado del carbonilo
4	X	No hay un cuarto sustituyente en ese carbono
5	H	Hidrógeno del carbono α del enolato
6	<i>R</i> ³	Cadena lateral original de E
7	CH ₂ <i>R</i> ²	Sustituyente del aldehído, en la posición ecuatorial favorable
8	H	Hidrógeno aldehídico

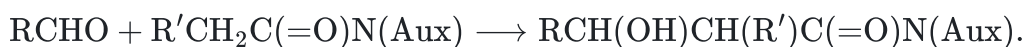
Esta asignación da el producto **2*R*, 3*S***. La identificación de las posiciones **3/4 como el carbono del enolato y 7/8 como el carbono del aldehído** es esencial para conservar la quiralidad de la silla proporcionada.

2.2b — Estructura de F

La adición aldólica da la conectividad

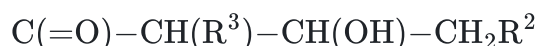


No se pierde ningún átomo de carbono. De forma genérica, la adición aldólica ajustada es



El enolato Z da la relación **syn** entre el nuevo grupo OH y R^3 . El auxiliar selecciona la cara que da $2R, 3S$, contando el carbono carbonílico unido al auxiliar como C1.

Para dibujarlo, disponga la cadena

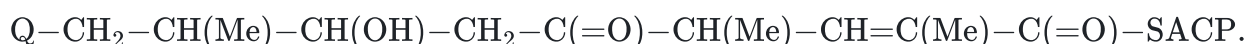


como un zigzag convencional de izquierda a derecha. Dibuje tanto R^3 como OH con **cuñas sólidas**; sus hidrógenos correspondientes apuntan hacia detrás del plano. Conserve la configuración ($4R, 5S$) del auxiliar y los tres estereocentros del ciclohexilo. Este dibujo corresponde al SMILES de **F** en

Respuestas.

2.3a — Identificación de los monómeros

Sea Q el grupo ciclohexilo con la estereoquímica del anillo mostrada en el producto proporcionado. Al leer el producto de los cuatro módulos desde el extremo de la unidad iniciadora hacia la ACP se obtiene



Cada extensión aporta dos carbonos al esqueleto. Una unidad de metilmalonilo también aporta una ramificación metilo en su carbono α recién introducido.

Por tanto, las extensiones sucesivas requieren:

Módulo	Sustitución del carbono α recién introducido	Unidad de extensión necesaria
1	Sustituido con metilo	Metilmalonil-CoA
2	No sustituido	Malonil-CoA
3	Sustituido con metilo	Metilmalonil-CoA
4	Sustituido con metilo	Metilmalonil-CoA

La extensión descarboxilativa genérica de la cadena, escrita después de cargar la unidad de extensión en su ACP, es



Aquí, $R' = H$ para el malonilo y $R' = Me$ para el metilmalonilo. El dióxido de carbono es $O=C=O$. El carbono liberado es el carbono del carboxilato libre de la unidad de extensión.

Como comprobación del recuento de carbonos, la unidad iniciadora de siete carbonos más estas cuatro extensiones da

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

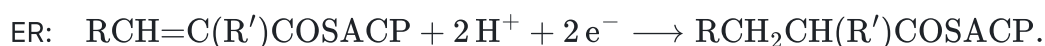
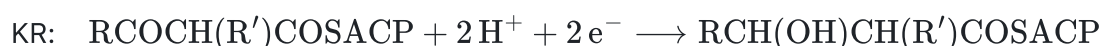
carbonos en la cadena acilo de los cuatro módulos representada, incluidos su anillo de ciclohexilo y las ramificaciones metilo.

2.3b — Identificación de las enzimas

Los dominios de procesamiento actúan sobre el carbonilo que pasa a ser el **carbonilo β tras la extensión actual**.

Módulo	Transformación necesaria de ese carbonilo	Enzimas, en orden
1	Cetona $\rightarrow$ alcohol $\rightarrow$ alqueno $\rightarrow$ metileno	KR, DH, ER
2	Cetona $\rightarrow$ alcohol	KR
3	El carbonilo permanece como cetona	X
4	Cetona $\rightarrow$ alcohol $\rightarrow$ alqueno	KR, DH

Sus transformaciones netas pueden escribirse como semirreacciones de reducción ajustadas y una deshidratación:



El SMILES del agua es O. Estas ecuaciones muestran el balance de equivalentes reductores sin introducir cofactores ausentes del enunciado.

2.3c — Las cadenas en crecimiento unidas a la ACP

La ER indicada al principio satura el doble enlace del anillo de la unidad iniciadora. Los rectángulos completados deben mostrar entonces:

Rectángulo	Cadena, escrita desde el extremo del ciclohexilo hacia la ACP	Configuraciones de los estereocentros de la cadena acilo, numerados desde el carbonilo del tioéster
1	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-C(=O)-SACP}$	2 <i>R</i>
2	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-CH(OH)-CH}_2\text{-C(=O)-SACP}$	3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>
3	$\text{Q-CH}_2\text{-CH(Me)-CH(OH)-CH}_2\text{-C(=O)-CH(Me)-C(=O)-SACP}$	2 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>

En los tres, el grupo ciclohexilo tiene configuración (1*S*, 3*R*, 4*R*) para el anillo sustituido según la numeración de estos productos. Los SMILES estereoquímicos completos se dan en **Respuestas**.

Para un dibujo que coincida con la orientación vertical de la cadena final proporcionada:

- Conserve el H y el OH con enlaces discontinuos y el OH con una cuña sólida del anillo.
- Dibuje el grupo metilo introducido por el módulo 1 con una cuña sólida.
- Dibuje el alcohol generado por el módulo 2 con un enlace en cuña discontinua.
- Dibuje el grupo metilo introducido por el módulo 3 con un enlace en cuña discontinua.

Tras el módulo 4, el tioéster α , β -insaturado resultante, unido a la ACP, es:

[*:91]SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Su doble enlace *E*, la cetona conservada, el alcohol y las ramificaciones metilo reproducen el producto impreso a la derecha de la línea de ensamblaje.

2.4 — Seguimiento de los carbonos

Utilice la siguiente numeración explícita de la rapamicina:

- P_1 : el carbonilo de amida unido directamente al nitrógeno del piperolato.
- P_2 : el carbonilo cetónico adyacente.
- P_3 : el carbono hemiacetalico que lleva el OH.
- Continúe a lo largo del esqueleto carbonado a través del anillo de seis miembros que contiene oxígeno, el trieno y la porción inferior del macrociclo.
- P_{27} : el carbono cuyo oxígeno forma el éster macrocíclico.
- P_{28} : el carbono adyacente de la cadena lateral que lleva un metilo.
- P_{29} : el metileno unido directamente al anillo de ciclohexilo.

Para identificar completamente las posiciones, la **rapamicina** tiene el siguiente SMILES con átomos etiquetados. Las etiquetas **1–29** son P_1 – P_{29} ; la etiqueta $100 + i$ indica el metilo unido a P_i :

```
[C:1]1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)
[CH2:8][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=
[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20]
(O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25]
(=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32]
(O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38]
[CH2:39][CH2:40]N12
```

La fórmula de esta estructura es $C_{51}H_{79}NO_{13}$.

Las catorce unidades de extensión aportan pares de carbonos consecutivos. Cada par de la tabla siguiente se escribe como (**carbono carbonílico del acilo original, carbono α original**):

Pares derivados del acetato	Pares derivados del propionato
(P_1, P_2)	(P_3, P_4)
(P_5, P_6)	(P_9, P_{10})
(P_7, P_8)	(P_{15}, P_{16})
(P_{11}, P_{12})	(P_{17}, P_{18})
(P_{13}, P_{14})	(P_{21}, P_{22})
(P_{19}, P_{20})	(P_{23}, P_{24})
(P_{25}, P_{26})	(P_{27}, P_{28})

La carboxilación convierte las unidades acilo derivadas del acetato y del propionato en unidades de extensión de malonilo y metilmalonilo. El **carbono carboxílico recién añadido** se pierde posteriormente como CO_2 ; el carbono carbonílico del acilo original permanece en el producto.

Las posteriores reducción, deshidratación, ciclación, oxidación y metilación alteran los grupos funcionales, pero conservan la identidad de los carbonos del esqueleto.

El balance de carbonos se cierra como

$$\underbrace{7(2)}_{\text{unidades de acetato}} + \underbrace{7(3)}_{\text{unidades de propionato}} + \underbrace{7}_{\text{unidad iniciadora}} + \underbrace{6}_{\text{pipecolato}} + \underbrace{3}_{\text{grupos O-metilo}} = 51.$$

Sustrato suministrado a: [2,3-¹³C₂]propionato de sodio

SMILES del material de partida:

[13CH3][13CH2]C(=O)[O-].[Na+]

El carbono metilénico marcado se convierte en el carbono del esqueleto que lleva un metilo, y el metilo terminal marcado permanece como su ramificación metilo. Por tanto, rodee con círculos

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

y el metilo unido a cada uno de ellos: **14 círculos separados.**

La rapamicina marcada correspondiente es:

C1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[13C@H]([13CH3])CC[C@H](O2)C[C@H](OC)/[13C]([13CH3])=C/C=C/C=C/[13C@H]([13CH3])C[13C@H]([13CH3])C(=O)[C@H](OC)[C@H](O)/[13C]([13CH3])=C/[13C@H]([13CH3])C(=O)C[C@H]([13C@H]([13CH3])C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12

Sustrato suministrado b: [1-¹³C]acetato de sodio

SMILES del material de partida:

C[13C](=O)[O-].[Na+]

El carbono carboxílico marcado se convierte en el primer miembro de cada par derivado del acetato. Por tanto, rodee con círculos

$$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$$

para obtener **7 círculos separados.**

La rapamicina marcada correspondiente es:

[13C]1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=[13CH]/C=C/[C@H](C)C[C@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@H](C)[13C](=O)C[C@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12

Sustrato suministrado c: [2-¹³C]acetato de sodio

SMILES del material de partida:

[13CH3]C(=O)[O-].[Na+]

El carbono metílico marcado se convierte en el segundo miembro de cada par derivado del acetato. Por tanto, rodee con círculos

$$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$$

para obtener **7 círculos separados.**

La rapamicina marcada correspondiente es:

C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H](OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)[13CH2][C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

Según el modelo de incorporación de bloques de construcción del enunciado, los carbonos derivados de la unidad iniciadora, los carbonos del pipecolato y los tres carbonos de los grupos O-metilo no reciben ninguna de estas marcas.

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

Problema 3: Faroles y el Burj Khalifa

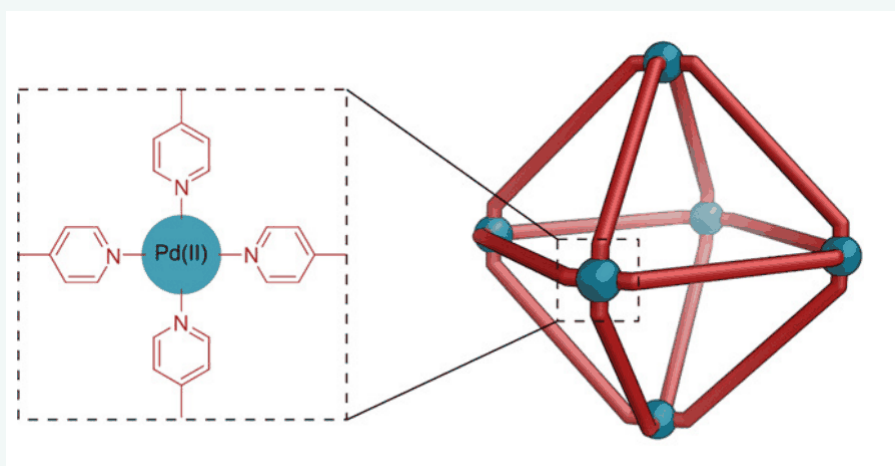
7.5% del total

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Total
6	4	4	5	40	20	32	111

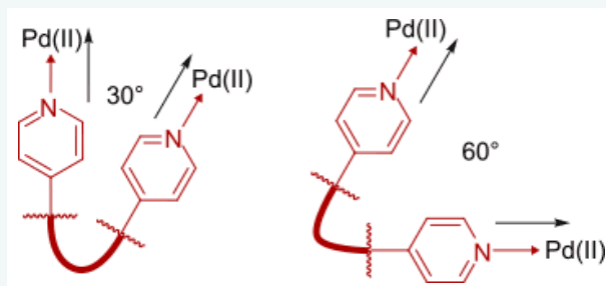


Con sus 829.8 m, el Burj Khalifa de Dubái es la estructura más alta del mundo. Para simplificar su construcción, muchas plantas se construyeron con piezas similares. Algunos «rascacielos moleculares» artificiales pueden construirse mediante la química de coordinación de tan solo dos piezas: iones metálicos y ligandos orgánicos.

En estas estructuras tridimensionales, cada vértice contiene un ion Pd(II) de geometría cuadrada plana coordinado a cuatro ligandos de piridina. A lo largo de cada arista hay un ligando orgánico angular formado por dos piridinas unidas entre sí.

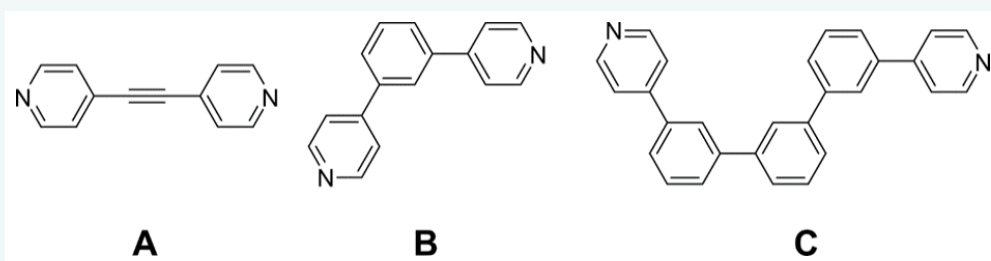


El ángulo entre los dos enlaces $N \rightarrow Pd$ de un mismo ligando determina qué estructura se forma. Los ángulos mayores dan lugar a estructuras mayores.

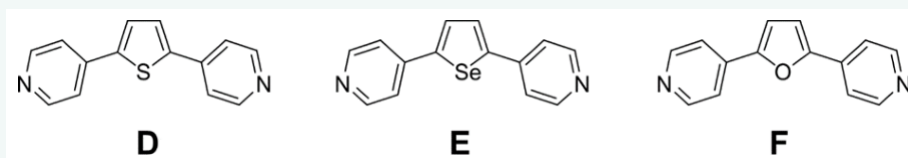


Cuando es posible la rotación libre alrededor de un enlace, el ligando adopta una conformación que permite formar una estructura con el menor ángulo posible.

3.1 Marque el menor ángulo (aproximadamente) entre los enlaces $N \rightarrow Pd$ que podrían alcanzar los ligandos **A**, **B** y **C**.



3.2 Utilizando «<», ordene los ligandos **D**, **E** y **F** de menor a mayor ángulo entre los enlaces $N \rightarrow Pd$ que podrían formar.

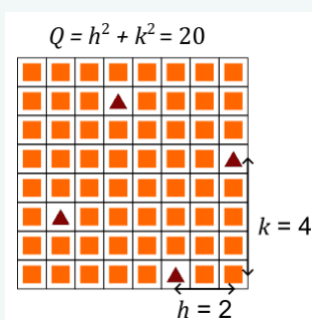


Una serie de estructuras puede modelizarse como poliedros con iones $Pd(II)$ tetracoordinados en los vértices. Todas las estructuras tienen ocho caras triangulares (F_3), con distintos números de caras cuadradas (F_4).

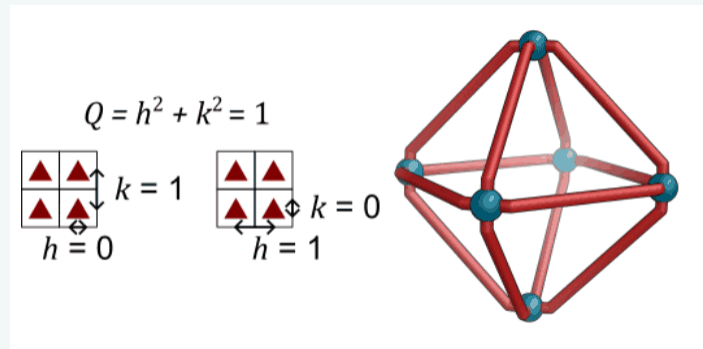
Las caras triangulares y cuadradas pueden colocarse sobre una cuadrícula, en la que la posición relativa de dos triángulos más próximos se describe mediante las coordenadas enteras h y k . Entonces, Q viene dado por la ecuación:

$$Q = h^2 + k^2$$

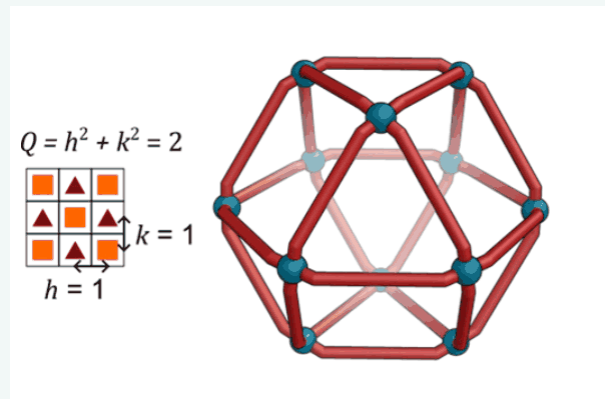
A continuación se muestra parte de la cuadrícula para una estructura con $h = 2$ y $k = 4$.



La estructura más pequeña posible de esta serie es un octaedro, para el que $Q = 1$ y $(h, k) = (0, 1)$ o $(1, 0)$. Tiene seis vértices, ocho caras triangulares y 12 aristas. Los triángulos más próximos están separados por un desplazamiento de una cara en una dirección.



La segunda estructura más pequeña es un cuboctaedro, para el que $Q = 2$. Los triángulos más próximos están separados por un desplazamiento de una cara en cada dirección.



3.3 Complete la columna de la tabla correspondiente a $Q = 2$, indicando el número de vértices, V , el número de aristas, E , el número total de caras, F , y el número de caras cuadradas, F_4 .

Q	1	2
(h, k)	$(0, 1)$ o $(1, 0)$	$(1, 1)$
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

Todas las estructuras cumplen las siguientes reglas:

$$V - E + F = 2$$

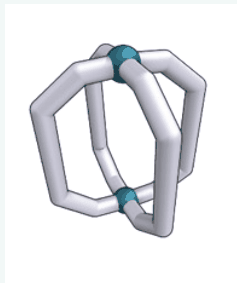
$$V = 6Q$$

$$F - V = 2$$

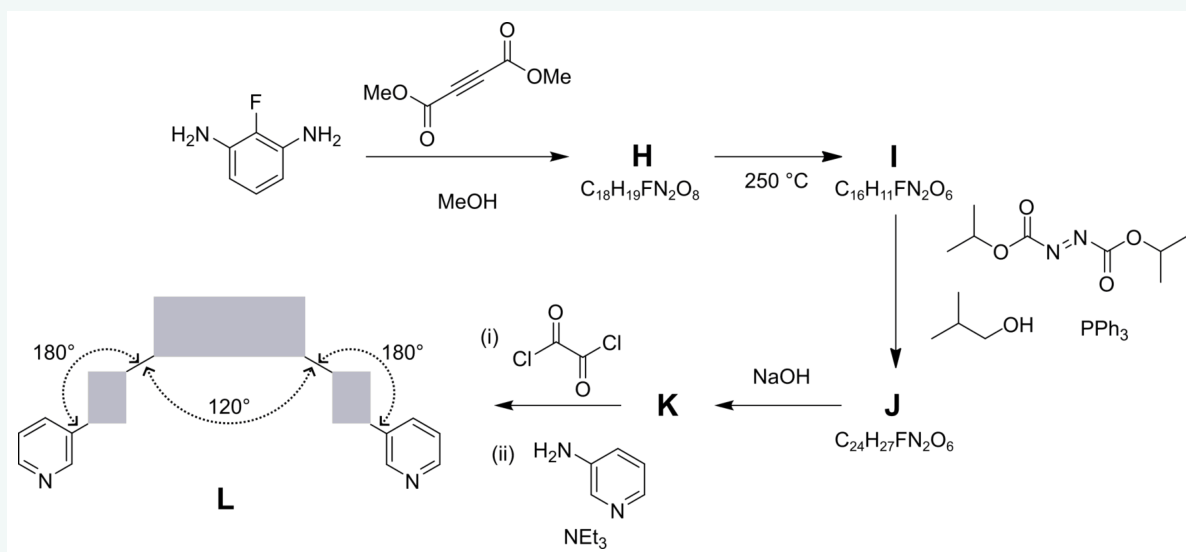
3.4 Complete la tabla para la tercera estructura más pequeña, para la que $Q = 4$.

Q	4
(h, k)	
V	

Q	4
E	
F	
F_3	8
F_4	



A diferencia de estas grandes estructuras, las estructuras más pequeñas contienen dos metales y cuatro ligandos y se denominan faroles. Su forma es similar a la de los faroles tradicionales que se ven en el festival de luces de Dubái. Los faroles se forman con ligandos como **L**, que forman dos enlaces $N \rightarrow Pd$ paralelos. El ligando **L** tiene dos planos de simetría y puede adoptar una conformación plana con los ángulos indicados.

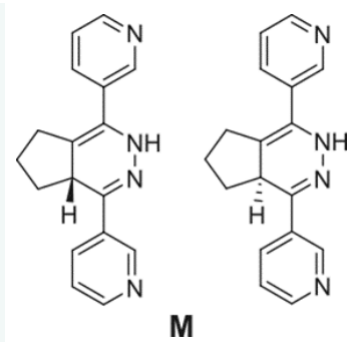


Pista:

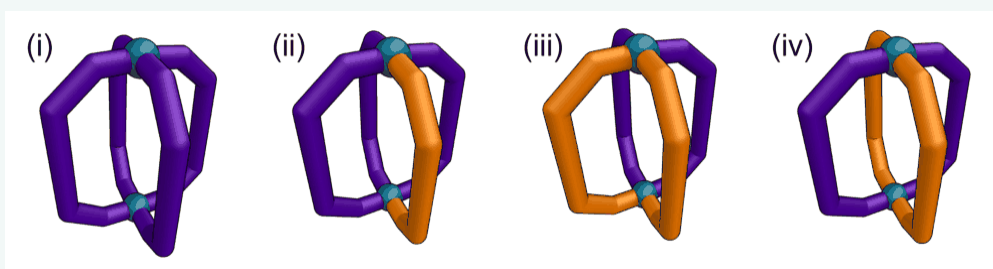
- La transformación de **H** en **I** también podría lograrse mediante catálisis por un ácido de Lewis.

3.5 Dibuje las estructuras de los compuestos **H**, **I**, **J**, **K** y del ligando **L**.

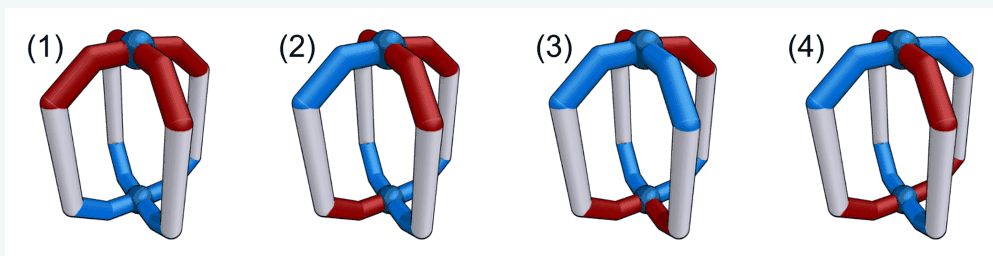
A diferencia del ligando simétrico **L**, el ligando quiral **M** carece de simetría y existe como un par de enantiómeros *R* y *S*.



A partir del ligando **M** pueden formarse múltiples isómeros de faroles. Podemos agrupar estos isómeros de dos maneras. En primer lugar, los clasificamos según el número de ligandos de cada tipo presentes en el farol: (i) todos iguales (*RRRR* o *SSSS*), (ii) uno diferente (*RRRS* o *SSSR*), (iii) *cis-RRSS* y (iv) *trans-RSRS*.

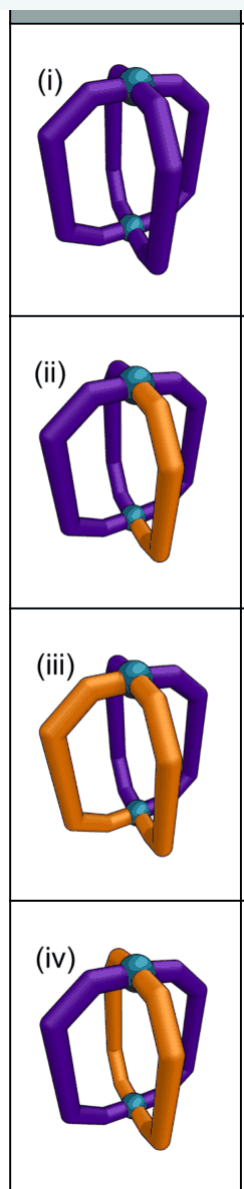
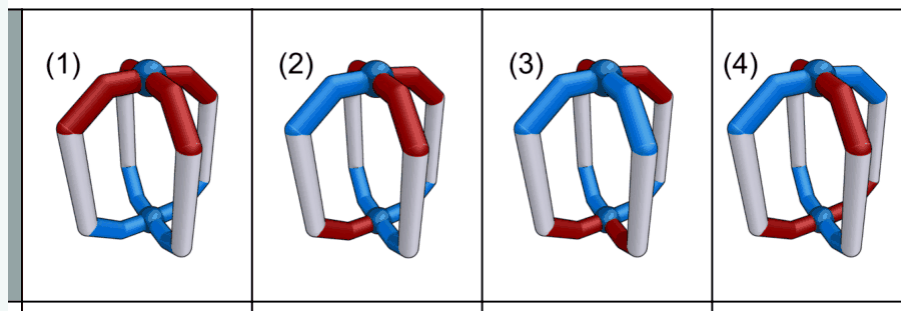


En segundo lugar, los dos extremos del ligando **M** no son iguales; el ligando tiene una cabeza (H) y una cola (T). Hay cuatro categorías de estructuras si se considera la orientación cabeza-cola: (1) todas hacia arriba (HHHH), (2) tres hacia arriba (HHHT), (3) *cis*-HHTT y (4) *trans*-HTHT.



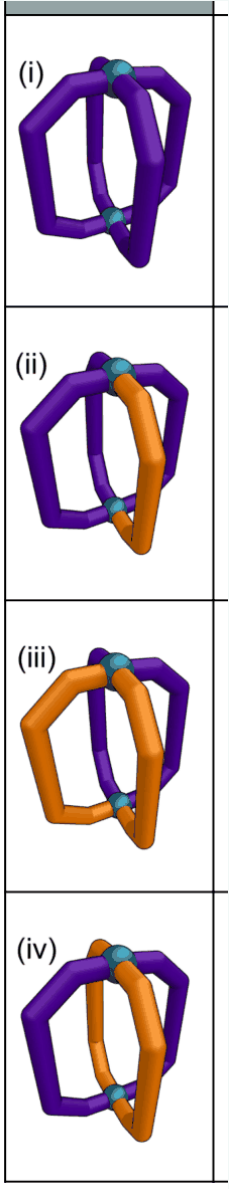
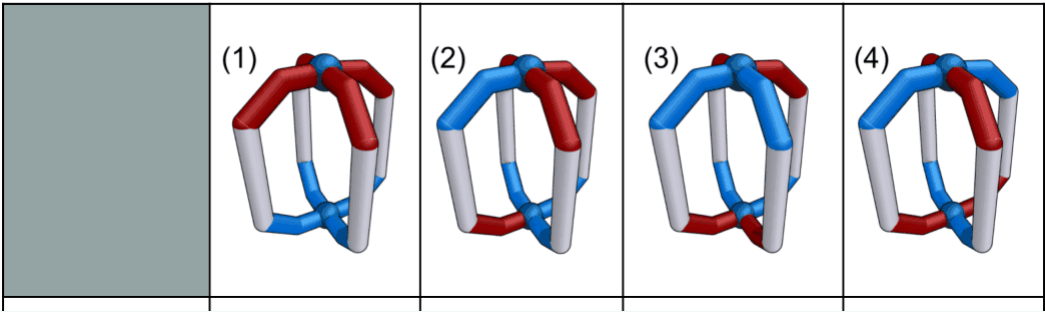
Las 16 combinaciones posibles de estas categorías están representadas por las celdas vacías de la tabla. Algunas combinaciones tienen un solo isómero posible, mientras que otras tienen varios isómeros posibles. Dentro de una misma combinación, todos los isómeros posibles son quirales o todos son aquirales.

3.6 Complete la tabla escribiendo «**C**» para quiral y «**A**» para aquiral. **Tenga en cuenta** que, en este apartado, se le concederán puntos por cada respuesta correcta, pero se le restarán puntos por cada respuesta incorrecta hasta un mínimo de cero. No se penalizan las celdas vacías.



	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)				
(ii)				
(iii)				
(iv)				

3.7 Complete la tabla con el número de isómeros posibles de cada combinación.



	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)		2		
(ii)			4	
(iii)				
(iv)				

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** $A : 180^\circ, B : 120^\circ, C : 0^\circ$.
- **3.2:** $F < D < E$.
- **3.3:** $V = 12, E = 24, F = 14, F_4 = 6$.
- **3.4:** $(h, k) = (0, 2) \text{ o } (2, 0), V = 24, E = 48, F = 26, F_3 = 8, F_4 = 18$.
- **3.5:** Las siguientes estructuras especifican los dibujos requeridos.

H — (2Z,2'Z)-2,2'-[(2-fluorobenceno-1,3-diil)bis(azanodiil)]bis(but-2-enedioato) de tetrametilo, el aducto de la doble adición aza-Michael:

COC(=O)/C=C(\Nc1cccc(N/C(=C\C(=O)OC)C(=O)OC)c1F)C(=O)OC

I — 9-Fluoro-4,5-dihidroxi-1,8-diazaantraceno-2,7-dicarboxilato de dimetilo, representado en su forma tautomérica hidroxil:

COC(=O)c1cc(O)c2cc3c(O)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

J — 9-Fluoro-4,5-bis(2-metilpropoxi)-1,8-diazaantraceno-2,7-dicarboxilato de dimetilo:

COC(=O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

K — Ácido 9-fluoro-4,5-bis(2-metilpropoxi)-1,8-diazaantraceno-2,7-dicarboxílico, tras el tratamiento ácido:

O=C(O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)O)nc3c(F)c2n1

L — 9-Fluoro-4,5-bis(2-metilpropoxi)-N², N⁷-bis(piridin-3-il)-1,8-diazaantraceno-2,7-dicarboxamida:

O=C(Nc1cccnc1)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)Nc4cccnc4)nc3c(F)c2n1

- **3.6:** Las columnas y las filas siguen la numeración del problema.

Configuraciones de los ligandos	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) cis-HHTT	(4) trans-HTHT
(i) RRRR o SSSS	C	C	C	C
(ii) RRRS o SSSR	C	C	C	C
(iii) cis-RRSS	A	C	A	C
(iv) trans-RSRS	A	C	A	A

- **3.7:** Los enantiómeros se cuentan por separado.

Configuraciones de los ligandos	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) cis-HHTT	(4) trans-HTHT
(i) RRRR o SSSS	2	2	2	2
(ii) RRRS o SSSR	2	8	4	2
(iii) cis-RRSS	1	4	3	2
(iv) trans-RSRS	1	2	1	1

Solución

3.1 — Ángulos mínimos

La dirección donadora de un grupo 4-piridilo se encuentra a lo largo de la recta que une su nitrógeno y su sustituyente en para. Por tanto, la rotación de ese anillo alrededor del enlace que lo une al resto de la molécula no cambia la dirección donadora.

- **A**, 1,2-bis(piridin-4-il)etino, n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1, tiene una conexión etínica lineal. Sus dos vectores donadores apuntan en sentidos opuestos:

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**, 1,3-bis(piridin-4-il)benceno, c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1, tiene dos direcciones de sustituyentes orientadas hacia el exterior y separadas aproximadamente 120° en el benceno central sustituido en meta:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**, 1,3-bis[3-(piridin-4-il)fenil]benceno, c1cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2cccc(-c3ccncc3)c2)c1, contiene tres codos de meta-fenileno. La rotación alrededor de los enlaces simples entre anillos permite una conformación plegada en la que los sucesivos cambios de 60° en la dirección de la cadena tienen todos el mismo sentido. Los vectores donadores terminales apuntan entonces en la misma dirección y sentido:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

Para el dibujo requerido de la conformación de ángulo mínimo de C, pliegue la cadena aromática en una disposición en forma de U con las dos flechas terminales $N \rightarrow Pd$ paralelas y apuntando en el mismo sentido.

3.2 — Ángulos dependientes del heterociclo

Los ligandos son:

Ligando	Nombre	SMILES
D	2,5-Bis(piridin-4-il)tiofeno	<chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
E	2,5-Bis(piridin-4-il)selenofeno	<chem>[se]1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
F	2,5-Bis(piridin-4-il)furano	<chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>

El ángulo interno $C-X-C$ en el heteroátomo disminuye en el orden oxígeno, azufre, selenio. En consecuencia, las direcciones hacia el exterior de los dos sustituyentes piridilo se separan cada vez más.

En una construcción idealizada con carbonos trigonales, su ángulo es aproximadamente

$$\theta_{\text{donadores}} \simeq 240^\circ - \angle C-X-C.$$

Por tanto,

$$F < D < E.$$

3.3 — Cuboctaedro

El metal es paladio(II), [Pd+2]; sus cuatro átomos donadores son nitrógenos de piridina, representada por n1cccc1. La geometría de coordinación local es cuadrada plana.

Cada vértice tiene grado cuatro. Al contar los extremos de las aristas se obtiene

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

La ecuación de Euler da entonces

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

Como ocho caras son triangulares,

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

Para $Q = 2$,

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

Por tanto, la columna completada es:

Magnitud	$Q = 2$
(h, k)	$(1, 1)$
V	12
E	24
F	14
F_3	8
F_4	6

3.4 — Tercera estructura más pequeña

Para coordenadas no negativas de la cuadrícula,

$$h^2 + k^2 = 4$$

tiene las soluciones $(0, 2)$ y $(2, 0)$. Invertir los sentidos de las coordenadas da opciones equivalentes con signo.

Utilizando las mismas relaciones,

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

Estas son las cantidades correspondientes a un rombicuboctaedro.

3.5 — Síntesis e identificación estructural

Los SMILES de **Respuestas** especifican la conectividad de cada producto.

Formación de H. Los materiales de partida son 2-fluorobenceno-1,3-diamina, Nc1cccc(N)c1F, y acetilenodicarboxilato de dimetilo, COC(=O)C#CC(=O)OC.

Cada grupo amino se adiciona a un alquino pobre en electrones. El nitrógeno ataca a un carbono del alquino y la transferencia de un protón da lugar a un brazo de enamina:



Así, se incorporan dos equivalentes del alquino sin eliminación:



Esto reproduce la fórmula molecular proporcionada de H. Dibuje dos brazos de enamina idénticos sobre los nitrógenos amino originales. En la disposición que permite la ciclación, cada nitrógeno y el éster distal se encuentran en el mismo lado del alqueno.

Formación de I. Cada brazo de enamina se cicla en la posición orto libre del anillo bencénico al que está unido. El flúor ocupa la otra posición orto.

El carbono aromático forma un enlace con el **carbono carbonílico del éster distal**, cerrando un anillo de seis miembros. La sustitución acílica y la transferencia de un protón eliminan metanol, CO, y producen una unidad de quinolin-4-ona. Su tautómero hidroxí es una unidad de 4-hidroxiquinolina.

Ambos lados experimentan esta reacción:



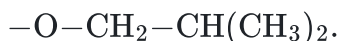
La diferencia entre las fórmulas corresponde exactamente a dos moléculas de metanol. Los dos nuevos anillos comparten aristas opuestas del benceno original, dando lugar al esqueleto lineal de 1,8-díazaantraceno. La activación del carbonilo del éster por un ácido de Lewis proporciona la vía de ciclación alternativa mencionada en la pista.

Para el dibujo, conserve el flúor en el anillo central; coloque los grupos éster en las posiciones 2 y 7 y los grupos hidroxí en las posiciones 4 y 5. El tautómero correspondiente con dos grupos lactama representa el mismo sistema tautomérico.

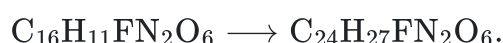
Formación de J. Asigno esta etapa a una eterificación de Mitsunobu de ambos grupos hidroxí con 2-metilpropan-1-ol, $\text{CC}(\text{C})\text{CO}$.

Los reactivos son trifenilfosfina, $\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$, y azodicarboxilato de diisopropilo, $\text{CC}(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{N}=\text{NC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})\text{C}$.

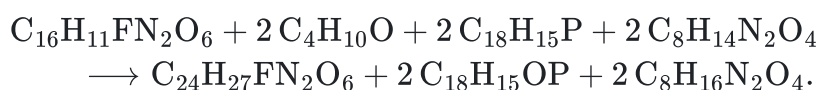
Cada oxígeno de un grupo hidroxí ataca al carbono del alcohol primario activado, incorporando



La sustitución de dos hidrógenos de los grupos hidroxí por dos grupos isobutilo añade C_8H_{16} :

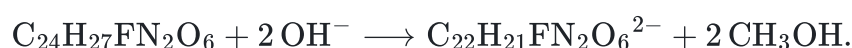


El balance de materia completo de la reacción de Mitsunobu es



Los productos adicionales son óxido de trifenilfosfina, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$, e hidrazina-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, $\text{CC}(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{NNC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})\text{C}$.

Formación de K. El hidróxido, $[\text{OH}^-]$, saponifica los dos ésteres metílicos:



El dicarboxilato resultante es



La acidificación con protones, $[\text{H}^+]$, da el diácido K:



Los sustituyentes alcoxi permanecen intactos.

Formación de L. El cloruro de oxalilo, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, convierte primero ambos ácidos carboxílicos en cloruros de acilo:



El intermedio es el dicloruro de dicarbonilo de K:



Los subproductos son monóxido de carbono, $[C-]\#[O+]$, dióxido de carbono, $O=C=O$, y cloruro de hidrógeno, Cl .

La reacción con dos equivalentes de piridin-3-amina, Nc1cccnc1, forma las dos amidas. La trietilamina, CCN(CC)CC, captura el cloruro de hidrógeno:



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

Por tanto, cada conexión terminal de L debe ser



Para el dibujo solicitado del ligando, coloque los dos brazos amida–piridilo sobre el núcleo fusionado de modo que sean imágenes especulares entre sí. Utilice la relación indicada de 120° entre las direcciones de salida del núcleo y las disposiciones indicadas de 180° en los brazos. Oriente los anillos de piridina terminales de manera que sus dos vectores $N \longrightarrow Pd$ sean paralelos. Estas elecciones conformacionales no están codificadas en los SMILES ordinarios de conectividad.

3.6 – Quiralidad de los faroles

El ligando M proporcionado es una dipiridildihidropiridazina fusionada con un ciclopentano. Sus enantiómeros pueden representarse como:

- **R-M:** C1(c2cccnc2)=C2CCC[C@H]2C(c2cccnc2)=NN1
- **S-M:** C1(c2cccnc2)=C2CCC[C@@H]2C(c2cccnc2)=NN1

Numere las cuatro posiciones de los ligandos como 0, 1, 2, 3 alrededor del eje metal-metal. En cada posición, registre dos atributos: R/S y si la cabeza o la cola se encuentra en el metal superior.

Hay ocho rotaciones propias que permiten identificar disposiciones equivalentes:

1. Cuatro rotaciones alrededor del eje metal-metal, que dan permutaciones cíclicas.
2. Cuatro giros de media vuelta alrededor de ejes perpendiculares. Estos invierten el orden cíclico e intercambian los extremos superior e inferior, por lo que también intercambian H y T.

Las rotaciones propias **nunca intercambian R y S** .

Para comprobar la quiralidad, refleje la jaula respecto de su plano ecuatorial. Esto intercambia $R \leftrightarrow S$ y $H \leftrightarrow T$ en cada posición. Una disposición es aquiral precisamente cuando una rotación propia la superpone con esta disposición reflejada.

En las filas **(i)** y **(ii)**, la reflexión cambia el número de ligandos R y S . Una rotación no puede deshacer ese cambio. Por tanto, todas las entradas de estas filas son **C**.

Para las dos filas con igual número de ligandos de cada configuración:

- **HHHH**: Tanto cis-RRSS como trans-RSRS permiten una reflexión vertical que intercambia las posiciones R y S correspondientes. Ambas son **A**.
- **HHHT**: El único ligando invertido impide que una operación de simetría intercambie todas las posiciones R y S conservando el patrón de cabezas. Ambas son **C**.
- **cis-HHTT**: Con cis-RRSS, la inversión intercambia correctamente ambos pares de atributos. Con trans-RSRS, lo hace una reflexión vertical adecuada. Ambas son **A**.
- **trans-HTHT**: La combinación cis-RRSS carece de la simetría impropia requerida y es **C**. La combinación trans-RSRS tiene una rotación impropia de orden cuatro, S_4 , y es **A**.

El último caso ilustra por qué la ausencia de un plano de simetría evidente no basta para establecer la quiralidad: una operación S_4 también hace que una estructura sea aquiral.

3.7 — Número de isómeros

Identificamos como equivalentes las disposiciones únicamente mediante las ocho **rotaciones propias** descritas anteriormente. Las estructuras relacionadas por reflexión se mantienen separadas salvo que sean superponibles.

Antes de identificar las disposiciones equivalentes por rotación, los números de patrones de cabezas de las columnas (1)–(4) son

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

Estos cuentan HHHH/TTTT, los ocho patrones de tres a uno, los cuatro patrones de dos a dos con posiciones adyacentes y los dos patrones alternantes.

Fila (i): todas las configuraciones iguales.

Para RRRR fijo, todos los patrones de cabezas dentro de cada columna son equivalentes por rotación. Por tanto, hay una disposición por columna. SSSS aporta su enantiómero distinto:

$$(2, 2, 2, 2).$$

Fila (ii): una configuración diferente.

Fije la posición del único ligando S en RRRS. Dos rotaciones propias conservan este patrón R/S : la identidad y un giro de media vuelta alrededor de un eje perpendicular que pasa por el ligando único y el ligando opuesto.

El giro de media vuelta transforma el patrón de cabezas en su complementario y no deja fija ninguna de las asignaciones de cabezas etiquetadas. En consecuencia, hay $\mathbf{n}/2$ disposiciones para RRRS. La composición enantiomérica SSSR duplica esta cantidad:

$$(2, 8, 4, 2).$$

Fila (iii): cis-RRSS.

Fije el patrón cíclico RRSS. Su grupo de rotaciones que lo conservan tiene dos elementos. El elemento distinto de la identidad intercambia las dos posiciones R , intercambia las dos posiciones S y transforma H/T en su complementario.

Sus números de asignaciones de cabezas fijas son

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

La fórmula de conteo de Burnside da

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = \boxed{(1, 4, 3, 2)}.$$

Fila (iv): trans-RSRS.

El patrón alternante R/S tiene cuatro rotaciones propias que lo conservan. Aparte de la identidad, el giro axial de media vuelta deja fijas

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

asignaciones de cabezas. Ninguno de los dos giros de media vuelta alrededor de ejes perpendiculares deja fija una asignación de cabezas, porque cada uno tendría que transformar H/T en su complementario en una posición que deja fija.

Por tanto,

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = \boxed{(1, 2, 1, 1)}.$$

Como comprobación independiente, inicialmente hay $2^4 \times 2^4 = 256$ asignaciones etiquetadas. La fórmula de Burnside aplicada a las ocho rotaciones propias da

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = \boxed{39}.$$

La suma de las entradas marcadas con A da siete estructuras aquirales. Las $39 - 7 = 32$ estructuras restantes forman dieciséis pares de enantiómeros.

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

Problema 4: La vida de las pelotas de tenis

6% del total

4.1	4.2	4.3	4.4	Total
3	16	5	16	40



Este problema rinde homenaje al increíble Rafael Nadal, un verdadero icono del tenis que puso fin a su extraordinaria carrera en 2024.

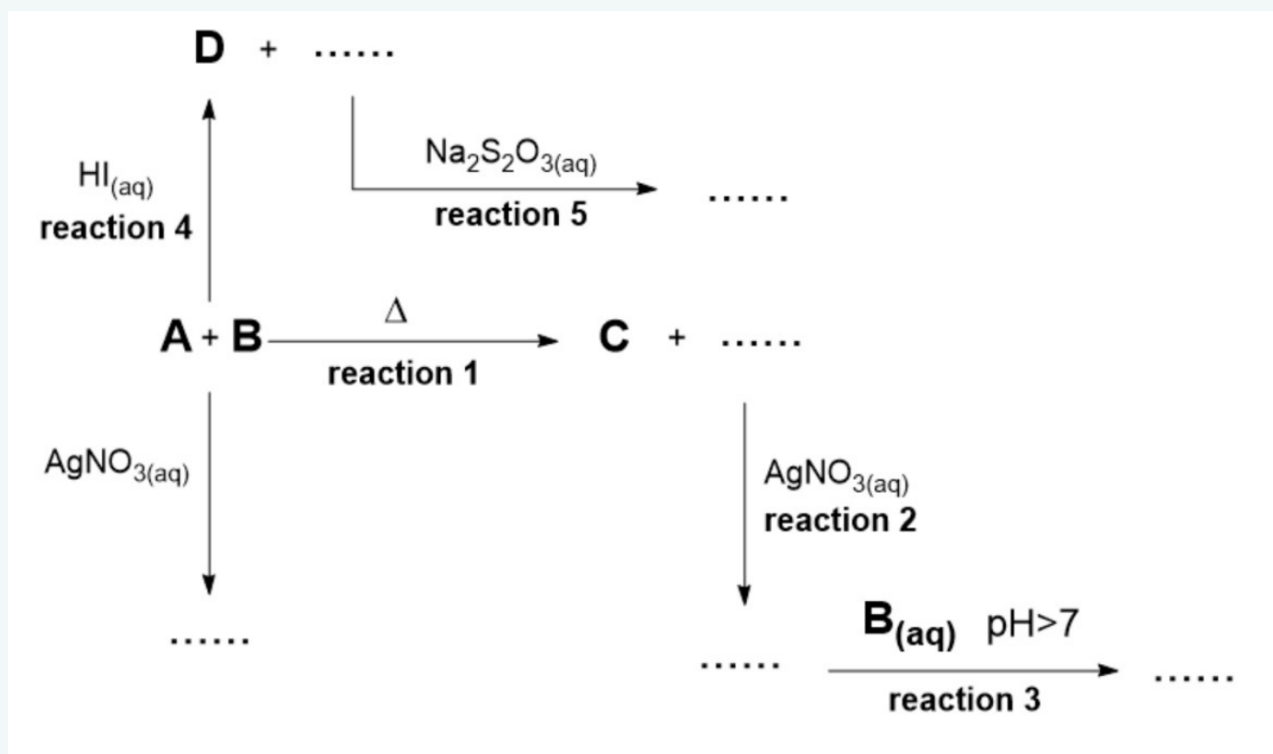
El Campeonato de Tenis de Dubái es un prestigioso torneo que se celebra anualmente en los Emiratos Árabes Unidos. Muchos de los mejores jugadores del mundo, entre ellos Rafael Nadal, Roger Federer, Novak Djokovic y Andy Murray, han ganado títulos allí.

La composición de las pelotas de tenis ha evolucionado a lo largo de cientos de años. Para garantizar un buen rebote, el interior de las pelotas de tenis modernas se presuriza por encima de la presión atmosférica. Sin embargo, las antiguas pelotas de tenis huecas solo contenían aire a presión atmosférica.

En este problema, suponga que las pelotas de tenis tienen un radio interior de $R = 3.0\text{ cm}$ que permanece constante durante todo el proceso de presurización. Suponga que la composición del aire es de un 20% de O_2 y un 80% de N_2 en volumen. Considere que la sobrepresión no expande la pelota.

4.1 Calcule la masa m (en g) de aire que hay en el interior de una pelota de tenis antigua a $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Posteriormente, los químicos descubrieron cómo presurizar una pelota por encima de la presión atmosférica mediante una reacción entre los compuestos **A** y **B**, que forma el gas **C** (para generar una presión interior adicional), además de otros productos no gaseosos.



Se introdujo una cápsula con una cantidad $m_{\text{mix}} = 0.3389\text{ g}$ de una mezcla estequiométrica de dos compuestos inorgánicos blancos **A** y **B** en una pelota llena de aire a presión atmosférica. Al calentarlos, reaccionaron completamente en el interior de la pelota para formar el gas **C** y otros productos (**reacción 1**), dando lugar a una presión total en el interior de la pelota de $p = 1.600\text{ atm}$ (a 25°C). Una vez abierta esta pelota, se recogió todo el residuo de su interior y se disolvió en agua. La adición gota a gota de nitrato de plata a esa disolución produjo un precipitado blanco (**reacción 2**). Este precipitado, una vez recogido, podía disolverse parcialmente en una disolución acuosa concentrada de **B**. Al aumentar el pH de esta mezcla, el precipitado se disolvió por completo (**reacción 3**). Si se disuelve en agua la misma cápsula inicial de **A+B** y se añade una disolución concentrada de nitrato de plata, se forman $m_{\text{precipitate}} = 0.8224\text{ g}$ de precipitado blanco, cuya masa es aproximadamente el doble de la del precipitado formado en la **reacción 2**.

Cuando la cápsula de **A+B** se disolvió en una disolución de **HI**, comenzó la formación del gas **D** y la disolución adquirió un color marrón (**reacción 4**). Al añadir posteriormente tiosulfato de sodio, este color desapareció (**reacción 5**).

Las densidades de los gases **C** y **D** difieren en no más de un 10%.

4.2 Escriba las fórmulas químicas de los compuestos **A–D**.

4.3 Escriba las ecuaciones de las **reacciones 1–5**.

La presión en el interior de las pelotas de tenis modernas es $p_0 = 1.80 \text{ atm}$. Se venden en un bote presurizado, con la misma presión en el bote que en la pelota para evitar que el gas salga durante el almacenamiento.

Las pelotas estándar contienen aire y las pelotas de gama alta contienen N_2 puro. Una vez abierto el bote, comienza la despresurización y el gas se difunde hacia el exterior de las pelotas hasta que la presión interna alcanza la presión atmosférica. Suponga que no hay difusión de gas hacia el interior de las pelotas en ningún momento. La energía de activación de la despresurización de una pelota de gama alta es $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La velocidad de despresurización de una pelota (presión/tiempo) podría describirse mediante ecuaciones similares a las utilizadas en cinética química. A $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$, una vez abierto el bote, las pelotas de gama alta se despresurizan hasta $p_1 = 1.40 \text{ atm}$ al cabo de $t_1 = 241 \text{ h}$ y hasta $p_2 = 1.19 \text{ atm}$ al cabo de unos $t_2 = 21 \text{ días}$. La velocidad inicial de despresurización de las pelotas estándar es un 10% mayor que la de las pelotas de gama alta.

4.4a Demuestre que el proceso de despresurización sigue una cinética de primer orden **calculando** la constante de velocidad de despresurización k_{N_2} del N_2 en h^{-1} .

Nota: Si no ha podido calcular la respuesta, utilice $k_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ en los cálculos posteriores.

4.4b Calcule la constante de velocidad (de despresurización) k_{O_2} del O_2 en h^{-1} , **suponiendo** que las velocidades de ambos gases son aditivas.

Además de celebrarse hoy el examen teórico de la IChO 2025, también es (quizá con menor importancia) el día de las semifinales de Wimbledon. Amanda Anisimova comenzará un partido dentro de $t_{\text{match}} = 12.0 \text{ h}$. Se prevé que hoy la temperatura en Wimbledon sea constante e igual a $T_W = 30.0^\circ\text{C}$. Suponga que ahora se abre un bote con un juego nuevo de **pelotas de gama alta**, que se fabricaron y se introdujeron en el bote a $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$, y que estas alcanzan rápidamente $T_W = 30.0^\circ\text{C}$.

4.4c Calcule la presión p_{start} (en atm) de las pelotas al comienzo del partido.

Tabla periódica y hoja de datos

Constantes físicas y fórmulas

Constante de Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante molar de los gases	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	96485 C mol^{-1}
Constante de Planck	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Masa del electrón	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Presión atmosférica	p_{atm}	101325 Pa
Producto iónico del agua a 298 K	K_W	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Área de un triángulo	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
Volumen de un cubo	$V = a^3$
Volumen de una esfera	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Área de la superficie de una esfera	$S = 4\pi r^2$
Ecuación de los gases ideales	$pV = nRT$
Frecuencia de la luz	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Energía de un fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Ley de Beer-Lambert	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cd$
Momento magnético debido únicamente al espín	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Ley de velocidad integrada de orden 0 th	$[A] = [A]_0 - kt$
Ley de velocidad integrada de orden 1 st	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Ecuación de Arrhenius	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
Entalpía	$H = U + pV$
Energía de Gibbs	$G = H - TS$
Variación de la energía de Gibbs estándar	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Ecuación de Clausius-Clapeyron	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Calor específico	$Q = mC_p \Delta T$
Elevación del punto de ebullición	$\Delta T = iK_b m_i$
Descenso del punto de congelación	$\Delta T = iK_f m_i$

Considere ideales todos los gases, salvo que se indique lo contrario.

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones se expresan con respecto a una concentración de 1 mol dm^{-3} .

Tabla periódica

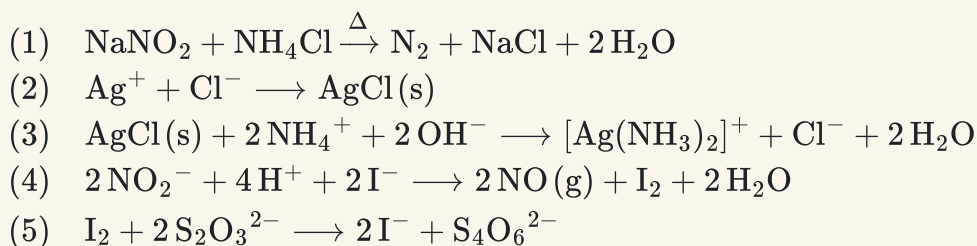
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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

- **4.1:** $m = 0.133 \text{ g}$, o 0.13 g con dos cifras significativas.
- **4.2:** **A:** NaNO_2 , nitrito de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$; **B:** NH_4Cl , cloruro de amonio, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; **C:** N_2 , nitrógeno, $\text{N}\equiv\text{N}$; **D:** NO , monóxido de nitrógeno (óxido nítrico), $[\text{N}]=\text{O}$.
- **4.3:** Ecuaciones ajustadas, utilizando las formas iónicas netas cuando corresponde:



Los nombres y los SMILES de las especies adicionales se proporcionan en la solución.

- **4.4a:** Primer orden respecto a la sobrepresión $p - p_{\text{atm}}$, con

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4b:**

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4c:**

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

Solución

4.1

Para distinguir el radio de la pelota de la constante de los gases, escribimos el radio como $r = 0.030$ m. El volumen interior es

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

A $T_0 = 298.15$ K, la cantidad de aire es

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}}V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Para los gases ideales, las fracciones en volumen son iguales a las fracciones molares. Los componentes son oxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$, y nitrógeno, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$. Por tanto,

$$\overline{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$m = n_{\text{air}}\overline{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g}$ con dos cifras significativas.

4.2

La presión adicional procede del gas **C**. Como el volumen y la temperatura final no cambian,

$$n_C = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Las observaciones cualitativas permiten identificar los reactivos de la siguiente manera.

El precipitado blanco obtenido a partir del residuo final es compatible con el cloruro de plata, AgCl . Su disolución al aumentar el pH en una disolución de **B** indica la formación de un complejo con amoníaco: el aumento del pH transforma los iones amonio en amoníaco, que disuelve el cloruro de plata formando el ion diaminoplatá(I). Esto apunta a que **B** es cloruro de amonio.

El otro reactivo debe generar un gas con los iones amonio al calentarse y oxidar el yoduro a yodo en medio ácido. El nitrito cumple ambos requisitos:



mientras que el nitrito acidificado oxida el yoduro y se reduce a monóxido de nitrógeno. En consecuencia, **C** es nitrógeno y **D** es monóxido de nitrógeno.

Sus masas molares son

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

A la misma temperatura y presión, la densidad de un gas es proporcional a su masa molar, por lo que

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

lo que cumple el límite indicado.

Los datos de precipitación con plata permiten identificar el catión de **A**. Antes del calentamiento, precipitan tanto el cloruro como el nitrito:



Para una mezcla 1:1 de un nitrito de un metal monovalente y cloruro de amonio, cada mol de mezcla de reacción produce un mol de cada precipitado. Sus masas molares son

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, el precipitado inicial corresponde a

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Puesto que

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

la masa molar deducida de **A** es

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar la contribución del nitrito se obtiene la masa del catión:

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

que coincide con la del sodio, 22.99 g mol^{-1} . Por tanto, **A** es nitrito de sodio.

La identificación completa es, por tanto:

Compuesto	Fórmula	Nombre	SMILES
A	NaNO_2	Nitrito de sodio	[Na+].[O-]N=O
B	NH_4Cl	Cloruro de amonio	[NH4+].[Cl-]
C	N_2	Nitrógeno	N#N
D	NO	Monóxido de nitrógeno (óxido nítrico)	[N]=O

Una comprobación directa utilizando la mezcla propuesta da

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Esto predice

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g},$$

en concordancia con 0.8224 g. Después del calentamiento, solo queda el precipitado de cloruro:

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g}.$$

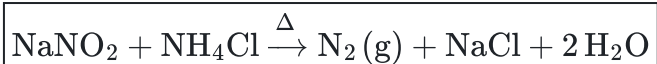
El cociente entre ambas masas es

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

lo que concuerda con «aproximadamente el doble». La presión final predicha es 1.5985 atm, compatible con el valor indicado de 1.600 atm, dado que el radio se proporciona con dos cifras significativas.

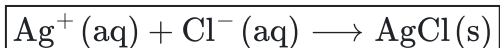
4.3

Reacción 1: producción térmica de nitrógeno



El nitrógeno del amonio tiene un estado de oxidación de -3 , mientras que el nitrógeno del nitrito tiene un estado de oxidación de $+3$. Ambos se convierten en nitrógeno con estado de oxidación cero. A la temperatura final, el agua se trata como un producto condensado según el modelo establecido en el problema.

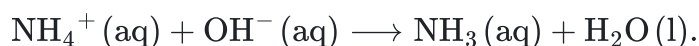
Reacción 2: precipitación de cloruro de plata



El residuo de cloruro de sodio aporta los iones cloruro.

Reacción 3: disolución mediante la formación de un complejo con amoníaco

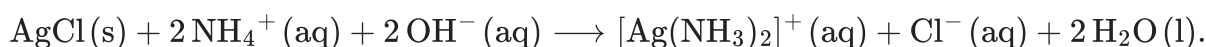
El aumento del pH libera amoníaco:



El amoníaco se une a la plata(I), desplazando el equilibrio de disolución:

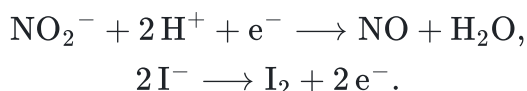


Al combinar estas ecuaciones se obtiene una ecuación global equivalente que incluye explícitamente los iones amonio de **B** y la base añadida:

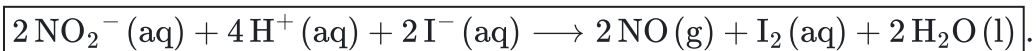


Reacción 4: oxidación del yoduro por el nitrito acidificado

El nitrito se reduce, pasando el nitrógeno del estado de oxidación $+3$ al $+2$, mientras que el yoduro se oxida a yodo:

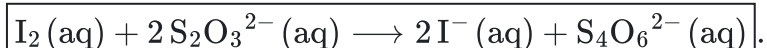


Al sumar las semirreacciones se obtiene



El yodo liberado es el responsable del color marrón.

Reacción 5: reducción del yodo por el tiosulfato



El yodo se reduce a yoduro, mientras que el tiosulfato se oxida a tetratiónato, lo que elimina el color marrón.

Las especies adicionales utilizadas anteriormente tienen los siguientes nombres y SMILES:

Fórmula	Nombre	SMILES
NaCl	Cloruro de sodio	[Na+] . [Cl-]
H ₂ O	Agua	O

Fórmula	Nombre	SMILES
Ag^+	Ion plata(I)	[Ag+]
Cl^-	Ion cloruro	[Cl-]
AgCl	Cloruro de plata(I)	[Ag+] . [Cl-]
AgNO_2	Nitrito de plata(I)	[Ag+] . [O-]N=O
NH_4^+	Ion amonio	[NH4+]
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
NH_3	Amoníaco	N
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ion diaminoplatá(I)	[NH3]->[Ag+]<-[NH3]
NO_2^-	Ion nitrito	[O-]N=O
H^+	Ion hidrógeno, protón	[H+]
I^-	Ion yoduro	[I-]
I_2	Yodo	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Ion tetratiónato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

Los SMILES de las sales separados por puntos especifican los iones constituyentes, en lugar de una red cristalina. El SMILES con enlaces dativos de la diaminoplatá(I) no especifica su geometría de coordinación N–Ag–N aproximadamente lineal.

4.4a

La presión se aproxima a la presión atmosférica. Por tanto, la magnitud que disminuye hasta cero es la sobrepresión

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

Para una despresurización de primer orden,

$$-\frac{dq}{dt} = k_{\text{N}_2}q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{\text{N}_2}t}.$$

Por tanto,

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

Utilizando la primera medición,

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Utilizando la segunda medición, con 21 days = 504 h,

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Estos valores concuerdan con una diferencia de aproximadamente el 0.8%, compatible con el carácter aproximado del segundo tiempo y el redondeo de las presiones. En particular, el primer valor predice

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

que se redondea al valor indicado de 1.19 atm.

Por tanto, los datos respaldan una disminución de primer orden de la sobrepresión, con

$$k_{N_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4b

Para la misma sobrepresión inicial q_0 , la pelota de gama alta tiene una velocidad inicial

$$v_{\text{premium},0} = k_{N_2} q_0.$$

Según el modelo indicado de velocidades aditivas, la velocidad inicial para el aire es la suma ponderada por la composición:

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2})q_0.$$

La pelota llena de aire se despresuriza inicialmente un 10% más rápido, por lo que

$$0.80k_{N_2} + 0.20k_{O_2} = 1.10k_{N_2}.$$

En consecuencia,

$$k_{O_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{N_2} = 1.50k_{N_2},$$

y

$$k_{O_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4c

Primero, calculamos la constante de velocidad a 30.0°C :

$$T_0 = 298.15 \text{ K}, \quad T_W = 303.15 \text{ K}.$$

La ecuación de Arrhenius da

$$\ln\left(\frac{k_W}{k_0}\right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W}\right).$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{k_W}{k_0} &= \exp\left[\frac{50000}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15}\right)\right] = 1.39471, \\ k_W &= (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

El rápido cambio de temperatura también aumenta la presión de forma inmediata. A volumen constante y antes de que se produzca una pérdida apreciable de gas,

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019 \text{ atm}.$$

La sobrepresión resultante disminuye después durante 12.0 h:

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}] e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

Al sustituir los valores se obtiene

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000)e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117 \text{ atm}.$$

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

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

Problema 5: Desalinización por evaporación súbita multietapa alimentada con energía solar

6.5% del total

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	Total
2	2	3	2	2	2	1	2	16

El agua dulce escasea en el clima árido de los Emiratos Árabes Unidos. El país depende de plantas desalinizadoras alimentadas con energía solar para producir agua dulce. Una planta desalinizadora de Dubái utiliza un proceso de desalinización por evaporación súbita multietapa (MSF). En la desalinización MSF, el agua de mar se calienta al pasar por una serie de intercambiadores de calor que elevan su temperatura hasta alcanzar su temperatura de saturación a alta presión. Cuando se reduce la presión, esta agua de mar sobrecalentada desprende vapor de agua pura hasta volver a quedar saturada, en un proceso conocido como evaporación súbita.



Suponga que el agua de mar de Dubái se encuentra a $T_0 = 25.00^\circ\text{C}$ y es una disolución acuosa de NaCl al 3.45 % en masa. Suponga que el NaCl se ioniza completamente en agua.

El punto de ebullición del agua de mar es mayor que el del agua pura. La constante ebulloscópica es $K_b = 0.5120\text{ K kg mol}^{-1}$.

5.1 Calcule el punto de ebullición, T , (en $^\circ\text{C}$) del agua de mar de Dubái a presión atmosférica.

Si no ha podido calcular la respuesta, utilice una temperatura de 373.50 K en los cálculos posteriores.

5.2 Calcule el porcentaje en masa de NaCl, w_{NaCl} , en agua cuyo punto de ebullición es $T_b = 378.00\text{ K}$.

5.3 El punto de ebullición del agua de mar también aumenta al aumentar la presión. **Calcule** el punto de ebullición, T , (en $^\circ\text{C}$) del **agua de mar inicial de Dubái** a una presión $p = 2.50\text{ atm}$. El calor latente de vaporización del agua es $E_{\text{vap}} = 2260\text{ kJ kg}^{-1}$ (40.716 kJ/mol). Suponga que es el mismo para el agua de mar.

En la planta, una cámara de evaporación súbita (de volumen $V = 100\text{ L}$) contiene una masa de 1.00 kg de agua de mar (l) a $T_1 = 90.0^\circ\text{C}$.

A continuación, otra masa de 1.00 kg de agua de mar se sobrecalienta hasta $T_2 = 110.0^\circ\text{C}$ a alta presión antes de introducirla en esta cámara, donde una reducción de la presión hace que parte del agua se convierta en vapor.

Una vez establecido el equilibrio, la temperatura en la cámara era $T_f = 97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suponga que no hubo pérdida de energía y que el calor latente de vaporización es independiente de la temperatura.

La capacidad calorífica específica del agua de mar es $C_p = 3.85\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ y se supone independiente de la temperatura. La densidad del agua de mar es $d = 1025\text{ kg m}^{-3}$.

5.4 Calcule la cantidad, n , (en mol) de agua que se vaporizó, suponiendo que el calor latente de vaporización no depende de la presión y que la capacidad calorífica del vapor de agua en la cámara es despreciable.

Si no ha podido calcular la respuesta, utilice 0.56 mol en los cálculos posteriores.

5.5 Suponiendo que la presión de vapor **inicial**, antes de añadir el agua sobrecalentada a la cámara, era $p_i = 0.690\text{ atm}$, **calcule** la presión de vapor final, p_f , (en atm) en la cámara, suponiendo que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

5.6 Calcule la energía térmica, E , (en kWh) necesaria para calentar una masa de 1.00 kg de agua de mar desde $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Si no ha podido calcular la respuesta, utilice 0.1 kWh en los cálculos posteriores.

5.7 Una planta produce $50,000\text{ m}^3$ de agua pura al día. La planta hace pasar el agua de mar de Dubái por 30 ciclos de evaporación súbita y, en conjunto, puede extraer el 85% del agua presente. **Calcule** la masa, m , (en kg) de agua de mar de Dubái necesaria por día.

Si no ha podido calcular la respuesta, utilice $6.0 \times 10^7\text{ kg}$ en los cálculos posteriores.

Las plantas utilizan de forma eficiente los intercambiadores de calor para ahorrar energía. Podemos suponer que la energía total que necesita la planta es igual a la energía necesaria para calentar toda el agua de mar desde $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.8 Suponiendo que un panel solar de 10 m^2 tiene una potencia media de 2.00 kW durante las 12 horas de funcionamiento diarias y que la eficiencia de aprovechamiento de la energía es del 67%, **calcule** el número de paneles, N , necesarios para la planta.

Tabla periódica y hoja de datos

Constantes físicas y fórmulas

Constante de Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
constante molar de los gases	R	$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
constante de Faraday	F	96485 C mol^{-1}
constante de Planck	h	$6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$
velocidad de la luz en el vacío	c	$2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$
masa del electrón	m_e	$9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$
carga del electrón	e	$1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$
presión atmosférica	p_{atm}	101325 Pa
producto iónico del agua a 298 K	K_w	10^{-14}

$$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$$

$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

área de un triángulo	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
volumen de un cubo	$V = a^3$
volumen de una esfera	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
área de la superficie de una esfera	$S = 4\pi r^2$
ecuación de los gases ideales	$pV = nRT$
frecuencia de la luz	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
energía de un fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
ley de Beer-Lambert	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
momento magnético debido únicamente al espín	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
ecuación de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
ley de velocidad integrada de orden 0 th	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
ley de velocidad integrada de orden 1 st	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
ecuación de Arrhenius	$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
entalpía	$H = U + pV$
energía de Gibbs	$G = H - TS$
variación de la energía de Gibbs estándar	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
ecuación de Clausius-Clapeyron	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
calor específico	$Q = mC_p \Delta T$
elevación del punto de ebullición	$\Delta T = iK_b m_i$
descenso del punto de congelación	$\Delta T = iK_f m_i$

Considere todos los gases ideales, salvo que se indique lo contrario.

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones se refieren a una concentración de 1 mol dm^{-3} .

Tabla periódica

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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:** $T = 100.63\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- **5.2:** $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$ en masa.
- **5.3:** $T = 128.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- **5.4:** $n = 0.567\text{ mol}$.
- **5.5:** $p_f = 0.886\text{ atm}$, teniendo en cuenta el volumen ocupado por el líquido.
- **5.6:** $E = 0.0909\text{ kWh}$.
- **5.7:** $m \approx 6.1 \times 10^7\text{ kg}$ de agua de mar por día.
- **5.8:** $N \approx 3.4 \times 10^5$ paneles; el cálculo nominal da un mínimo de **344,422 paneles**.

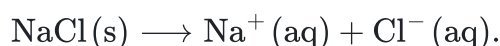
En los apartados 5.7–5.8 se utiliza $\rho_{\text{agua pura}} = 1000\text{ kg m}^{-3}$.

Solución

Las especies relevantes son el agua, H_2O , SMILES `O`; el ion sodio, Na^+ , SMILES `[Na+]`; y el ion cloruro, Cl^- , SMILES `[Cl-]`. El cloruro de sodio, NaCl , tiene la representación SMILES iónica `[Na+].[Cl-]`.

5.1 — Punto de ebullición a presión atmosférica (2 puntos)

La ionización completa produce dos iones por unidad fórmula:



Por tanto, el factor de van 't Hoff es $i = 2$. A partir de la tabla periódica,

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44\text{ g mol}^{-1}.$$

Tomemos 100.00 g de agua de mar. Contiene 3.45 g de sal y 96.55 g = 0.09655 kg de agua. Su molalidad es

$$b = \frac{3.45 \text{ g} / (58.44 \text{ g mol}^{-1})}{0.09655 \text{ kg}} = 0.611444 \text{ mol kg}^{-1}.$$

La elevación del punto de ebullición es

$$\Delta T_b = i K_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119 \text{ K}.$$

El agua pura hierve a 100.00 °C a presión atmosférica, por lo que

$$T = 100.63 \text{ °C}.$$

La temperatura absoluta correspondiente, que se conserva para el apartado 5.3, es 373.776119 K.

5.2 — Porcentaje en masa de sal para un punto de ebullición de 378.00 K (2 puntos)

A presión atmosférica,

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85 \text{ K}.$$

Por tanto,

$$b = \frac{\Delta T_b}{i K_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Para 1.000 kg de agua, la masa de sal necesaria es

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328 \text{ mol})(58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 276.791 \text{ g}.$$

Para calcular el porcentaje en masa se utiliza la masa total de la disolución:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$w_{\text{NaCl}} = 21.7\%.$$

5.3 — Punto de ebullición a 2.50 atm (3 puntos)

Utilizamos como referencia el punto de ebullición del agua de mar inicial obtenido en el apartado 5.1:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

Con la entalpía molar de vaporización constante dada,

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

la ecuación de Clausius–Clapeyron da

$$\ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Despejando,

$$T = \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

La sustitución da

$$T = \left[\frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

Así,

$$T = 128.7^{\circ}\text{C}.$$

5.4 — Cantidad de agua vaporizada (2 puntos)

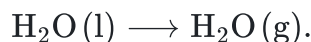
El agua de mar caliente cede calor al enfriarse desde 110.0°C hasta 97.0°C :

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05 \text{ kJ}.$$

Calentar el agua de mar inicial desde 90.0°C hasta 97.0°C consume

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95 \text{ kJ}.$$

Al no haber pérdidas de calor y ser despreciable la capacidad calorífica del vapor, la energía restante provoca la vaporización:



En consecuencia,

$$n \Delta H_{\text{vap}} = Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10 \text{ kJ}.$$

$$n = \frac{23.10 \text{ kJ}}{40.716 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345 \text{ mol}.$$

$$n = 0.567 \text{ mol}.$$

La masa evaporada correspondiente es

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212 \text{ kg}.$$

5.5 — Presión de vapor final (2 puntos)

El vapor inicial permanece en la cámara y a él se añade el agua recién evaporada. Deben tenerse en cuenta tanto el cambio de temperatura como el cambio en el volumen del espacio ocupado por el vapor.

Inicialmente,

$$T_i = 363.15 \text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244 \text{ m}^3.$$

Por tanto, la cantidad inicial de vapor es

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304 \text{ mol}.$$

La masa final de líquido es

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779 \text{ kg}.$$

Utilizando la densidad del líquido dada,

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588 \text{ m}^3.$$

A $T_f = 370.15 \text{ K}$,

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039 \text{ mol}.$$

Así,

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4 \text{ Pa},$$

y

$$p_f = 0.886 \text{ atm}.$$

Si se desprecia el volumen del líquido y se aproxima el volumen del vapor a 100 L en todo momento, la aproximación correspondiente es

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm}.$$

5.6 — Energía necesaria para calentar 1.00 kg de agua de mar (2 puntos)

El aumento de temperatura es

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K}.$$

Por tanto,

$$E = mC_p\Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ}.$$

Utilizando $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$,

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh}.$$

$$E = 0.0909 \text{ kWh}.$$

5.7 — Necesidad diaria de agua de mar (1 punto)

Utilizando la aproximación habitual $\rho_{\text{agua pura}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, la masa diaria de producto es

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg}.$$

La fracción másica de agua en la alimentación es

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

Puesto que se recupera el 85% de esta agua,

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

Por consiguiente,

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg}.$$

$$m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day}.$$

El 85% indicado es la recuperación global en el conjunto de los 30 ciclos, por lo que se aplica una sola vez.

5.8 — Número de paneles solares (2 puntos)

Bajo la hipótesis indicada de recuperación de calor, la necesidad térmica diaria es la energía necesaria para calentar una sola vez toda la alimentación diaria de agua de mar:

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh}.$$

Cada panel suministra una energía útil diaria de

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh}.$$

Los 2.00 kW indicados ya corresponden a la potencia de un panel completo de 10 m^2 .

Por tanto,

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

Al redondear hacia arriba a un número entero se obtiene el mínimo nominal:

$$N_{\text{min}} = 344422 \text{ paneles}.$$

Con la precisión de la eficiencia proporcionada,

$$N \approx 3.4 \times 10^5 \text{ paneles}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Conversión de energía solar mediante la reducción de CO₂

6. Conversión de energía solar mediante la reducción de CO₂

6% del total

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total
5	2	3	3	3	2	4	22

Utilice los siguientes datos para resolver este problema. Suponga que las variaciones de entalpía y entropía de las reacciones no dependen de la temperatura.

	CO ₂ (g)	CO (g)	O ₂ (g)	Zn (s)	Zn (l)	Zn (g)	ZnO (s)
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Punto de fusión / K				692.7			2247
Punto de ebullición / K					1180		

La reducción fotoquímica del dióxido de carbono es una vía prometedora tanto para la conversión de energía solar como para la reducción del contenido de CO₂ en la atmósfera. Existen varias formas de convertir CO₂ en CO y otras sustancias útiles.

Descomposición directa

La descomposición directa de CO₂ en CO y O₂ es un proceso muy endotérmico que requiere una gran cantidad de energía, ya sea en forma de calor o de luz.

6.1 Estime la temperatura (en K) a la que la mitad del CO₂ se descompone en el equilibrio a una presión total de 1 bar.

Descomposición catalítica

El uso de sistemas catalíticos de metal/óxido metálico permite reducir significativamente la temperatura de descomposición del CO₂ y facilita la separación de los productos gaseosos mediante el uso de ciclos termoquímicos.

Considere un ciclo catalítico basado en el sistema Zn/ZnO y que consta de dos reacciones. La reacción neta es la descomposición de CO₂ en CO y O₂. La **Reacción 1** es exotérmica, mientras que la **Reacción 2** es muy endotérmica: los reactivos deben calentarse hasta la temperatura

requerida.

6.2 Escriba las ecuaciones de la **Reacción 1** y la **Reacción 2**.

La temperatura de operación de la **Reacción 1** es 1073 K.

6.3 Calcule la constante de equilibrio, K , de la **Reacción 1** y **determine** el grado de conversión del CO_2 , x , a esta temperatura.

La **Reacción 2** se lleva a cabo a una temperatura mucho mayor, de 2000 K.

6.4 Calcule la presión de equilibrio del oxígeno, $p(\text{O}_2)$, en bar, a esta temperatura.

Reducción fotocatalítica

La reducción fotocatalítica de CO_2 con agua es semejante a la fotosíntesis natural. Las plantas convierten CO_2 en carbohidratos como fuente de energía, pero la civilización humana necesita hidrocarburos para producir energía. En la transformación de CO_2 en C_xH_y existen muchos productos intermedios posibles de la reducción del CO_2 .

6.5 Complete la tabla con las fórmulas de las especies de **un solo átomo de carbono** procedentes de la reducción de CO_2 , que contengan únicamente átomos de H y/o O además del **único C**. Se indica el número de oxidación del carbono en cada especie. Para el estado de oxidación +2, indique las fórmulas tanto de un anión "**anión**" como de una molécula neutra "**molécula neutra**". **Indique solo una especie** en cada casilla.

+3	+2 (anión)	+2 (molécula neutra)	0	-2	-4

La luz visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) constituye >40% de la radiación solar total que llega a la Tierra. Los semiconductores o los colorantes pueden absorber luz, lo que provoca una excitación electrónica que puede promover reacciones redox. Se indican las anchuras de la banda prohibida de algunos semiconductores comunes.

Semiconductor	CdS	Ge	Si	SiC	WO_3	ZrO_2
Anchura de la banda prohibida / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 Marque qué semiconductor(es) puede(n) ser excitado(s) por luz visible para actuar como posible(s) fotocatalizador(es). **Justifique** su respuesta con cálculos.

En uno de los primeros experimentos de fotocatalisis, se suspendió el semiconductor SiC en $V = 100 \text{ mL}$ de agua y se hizo burbujear CO_2 a través de la suspensión a un caudal de $v = 3.0 \text{ L min}^{-1}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$). La suspensión se irradió con una lámpara de $P = 500 \text{ W}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durante $t = 7 \text{ h}$. Tras la irradiación, la disolución contenía $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

El rendimiento cuántico aparente ϕ se define como:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

donde N_e es el número de electrones transferidos y N_i es el número de fotones incidentes.

6.7 Calcule el grado total de conversión del CO_2 , η , y el rendimiento cuántico aparente de la reducción fotocatalítica, ϕ .

Tabla periódica y hoja de datos

Constantes físicas y fórmulas

Constante de Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante molar de los gases	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
constante de Faraday	F	96485 C mol^{-1}
constante de Planck	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
velocidad de la luz en el vacío	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
masa del electrón	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
carga del electrón	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
presión atmosférica	p_{atm}	101325 Pa
producto iónico del agua a 298 K	K_W	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

área de un triángulo	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
volumen de un cubo	$V = a^3$
volumen de una esfera	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
área de la superficie de una esfera	$S = 4\pi r^2$
ecuación de los gases ideales	$pV = nRT$
frecuencia de la luz	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
energía de un fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
ley de Beer-Lambert	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cd$
momento magnético debido únicamente al espín	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
ecuación de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
ley de velocidad integrada de orden 0 th	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
ley de velocidad integrada de orden 1 st	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
ecuación de Arrhenius	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
entalpía	$H = U + pV$
energía de Gibbs	$G = H - TS$
variación de la energía de Gibbs estándar	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

ecuación de Clausius-Clapeyron	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
calor específico	$Q = mC_p \Delta T$
elevación del punto de ebullición	$\Delta T = iK_b m_i$
descenso del punto de congelación	$\Delta T = iK_f m_i$

Considere que todos los gases son ideales, salvo que se indique lo contrario.

En los cálculos de las constantes de equilibrio, todas las concentraciones se refieren a una concentración de 1 mol dm^{-3} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1:** $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$.
- **6.2:** A las temperaturas de operación indicadas:
- Reacción 1: $\text{Zn(l)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{CO(g)}$.
- Reacción 2: $\text{ZnO(s)} \longrightarrow \text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.
- **6.3:** Para la Reacción 1 tal como está escrita, $K = 2.46 \times 10^2$ y $x = 0.99595 \approx 99.6\%$.
- **6.4:** $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$.
- **6.5:** Complete las casillas, de izquierda a derecha, con: $\text{CO}_2^{\bullet-}$ — anión radical del dióxido de carbono, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$; HCOO^- — formiato, $\text{O}=\text{C}[\text{O-}]$; CO — monóxido de carbono, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; HCHO — formaldehído, $\text{C}=\text{O}$; CH_3OH — metanol, CO ; CH_4 — metano, C .
- **6.6:** Marque CdS , Ge , Si , WO_3 .
- **6.7:** $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$ y $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$.

Solución

Utilice la presión estándar $p^\circ = 1 \text{ bar}$, actividades adimensionales de los gases p_i/p° y actividades unitarias para las fases sólidas y líquidas puras. Las entalpías estándar de formación de $\text{O}_2(\text{g})$ y Zn(s) son cero.

Las especies moleculares que aparecen en las ecuaciones de reacción incluyen dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; monóxido de carbono, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; dioxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; y agua, H_2O , O . El SMILES del dioxígeno no codifica su estado electrónico fundamental triplete. Los metales, los óxidos metálicos y otros semiconductores sólidos son fases extendidas cuyas estructuras cristalinas no se representan mediante SMILES moleculares.

6.1

Escribimos la descomposición por mol de dióxido de carbono:



Partiendo de 1.00 mol de dióxido de carbono puro, una descomposición del 50% da

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

La cantidad total es 1.25 mol. A una presión total de 1 bar,

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

Por tanto, la constante de equilibrio requerida es

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ] [p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

La entalpía y la entropía estándar de reacción son

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Utilizando

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

obtenemos

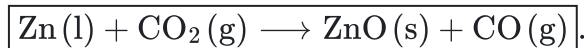
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

Así,

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

6.2

En la Reacción 1, el zinc se oxida del estado de oxidación 0 a +2, mientras que el carbono se reduce de +4 en el dióxido de carbono a +2 en el monóxido de carbono:



El zinc es líquido a 1073 K, puesto que

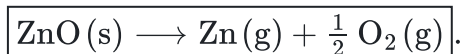
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

El óxido de zinc permanece sólido. La variación de entalpía es

$$\begin{aligned} \Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

lo que confirma que la Reacción 1 es exotérmica.

La Reacción 2 regenera el zinc mediante la descomposición del óxido de zinc:



A 2000 K, el zinc es gaseoso porque esta temperatura supera su punto de ebullición, mientras que el óxido de zinc sigue siendo sólido porque $2000 < 2247 \text{ K}$. Su entalpía de reacción es

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

por lo que es muy endotérmica.

El vapor de zinc se enfría y se condensa antes de reutilizarse en la Reacción 1. Incluyendo esta etapa física de reciclaje, $\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn(l)}$, la reacción química neta es



6.3

Para la Reacción 1,

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

A 1073 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{49106.4}{8.314(1073)}\right) = 245.83.$$

Así,

$$\boxed{K = 2.46 \times 10^2}.$$

En presencia de zinc líquido puro y óxido de zinc sólido,

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Partiendo de dióxido de carbono y sin monóxido de carbono, sea x la fracción de dióxido de carbono convertida. Las cantidades de monóxido de carbono y de dióxido de carbono restante son proporcionales a x y $1 - x$, respectivamente. Por tanto,

$$K = \frac{x}{1 - x}, \quad x = \frac{K}{1 + K}.$$

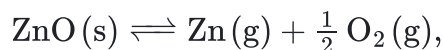
Esto da

$$\boxed{x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%}.$$

Esta conversión de equilibrio supone que se dispone de suficiente zinc.

6.4

Para



la variación de entropía es

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

A 2000 K,

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

Así,

$$K_2 = \exp\left(-\frac{41200}{8.314(2000)}\right) = 0.083932.$$

Como el zinc es gaseoso, su presión parcial debe aparecer en la expresión de equilibrio:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}.$$

Para los gases generados únicamente por la descomposición del óxido de zinc, la estequiometría da

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

En consecuencia,

$$K_2 = 2 \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{3/2},$$

y

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left(\frac{K_2}{2} \right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left(\frac{0.083932}{2} \right)^{2/3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}}.$$

6.5

Asignamos al hidrógeno el número de oxidación $+1$ y al oxígeno el número de oxidación -2 . La suma de los números de oxidación es igual a la carga total.

Número de oxidación del carbono	Especie que debe indicarse	Nombre y SMILES	Comprobación de los números de oxidación
$+3$	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	Anión radical del dióxido de carbono, $[\text{O}-][\text{C}]=\text{O}$	$+3 + 2(-2) = -1$
$+2$, anión	HCOO^-	Ion formiato, $\text{O}=\text{C}[\text{O}-]$	$+2 + 1 + 2(-2) = -1$
$+2$, molécula neutra	CO	Monóxido de carbono, $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$	$+2 - 2 = 0$
0	HCHO	Formaldehído (metanal), $\text{C}=\text{O}$	$0 + 2(+1) - 2 = 0$
-2	CH_3OH	Metanol, CO	$-2 + 4(+1) - 2 = 0$
-4	CH_4	Metano, C	$-4 + 4(+1) = 0$

La especie $+3$ resulta de la reducción del dióxido de carbono mediante un electrón. Su SMILES representa una estructura de Lewis localizada; no codifica la geometría angular ni la deslocalización por resonancia. Las cargas formales en el SMILES del monóxido de carbono son distintas de sus números de oxidación.

6.6

La energía de un fotón es

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

Utilizando las constantes proporcionadas,

$$E \text{ (eV)} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda \text{ (nm)} \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}.$$

En los límites del intervalo visible,

$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

Un fotón puede excitar un electrón a través de la banda prohibida cuando $E \geq E_g$. De forma equivalente, la mayor longitud de onda capaz de producir la excitación es

$$\lambda_{\max} (\text{nm}) \approx \frac{1240}{E_g (\text{eV})}.$$

Semiconductor	E_g / eV	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ aproximada	Excitación por luz visible
Sulfuro de cadmio, CdS	2.4	517	Marcar
Germanio, Ge	0.67	1850	Marcar
Silicio, Si	1.1	1130	Marcar
Carburo de silicio, SiC	3.2	388	Dejar sin marcar
Óxido de tungsteno(VI), WO ₃	2.8	443	Marcar
Óxido de zirconio(IV), ZrO ₂	5.0	248	Dejar sin marcar

Así,

$$\boxed{\text{CdS, Ge, Si, WO}_3}.$$

El germanio y el silicio cumplen el criterio porque los fotones visibles tienen más energía que sus bandas prohibidas. Este cálculo establece la posibilidad de excitación óptica; las anchuras de las bandas prohibidas por sí solas no establecen la idoneidad de los potenciales de los bordes de banda para una reacción redox determinada.

6.7

La duración de la irradiación y del flujo de gas es

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

El volumen total de dióxido de carbono suministrado, medido en las condiciones de entrada indicadas, es

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

A $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ y $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$,

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

Las cantidades de productos en 0.100 L de disolución son

$$\begin{aligned} n(\text{HCHO}) &= (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}, \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Cada molécula de producto contiene un átomo de carbono, por lo que

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

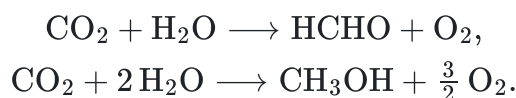
Por tanto,

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

Con dos cifras significativas,

$$\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%.$$

Para el rendimiento cuántico, la reducción del carbono desde el estado de oxidación +4 hasta 0 en el formaldehído requiere cuatro electrones por molécula; la reducción hasta -2 en el metanol requiere seis electrones por molécula. Las reacciones globales correspondientes con agua son



Así, la cantidad de electrones transferidos es

$$\begin{aligned}n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}.\end{aligned}$$

El número de electrones transferidos es

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

La energía por fotón incidente es

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Utilizando la potencia indicada de la lámpara como potencia radiante monocromática incidente,

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J}.$$

Por tanto,

$$N_i = \frac{Pt}{E_\gamma} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

Finalmente,

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

Con dos cifras significativas,

$$\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Petróleo crudo de Dubai

7% del total

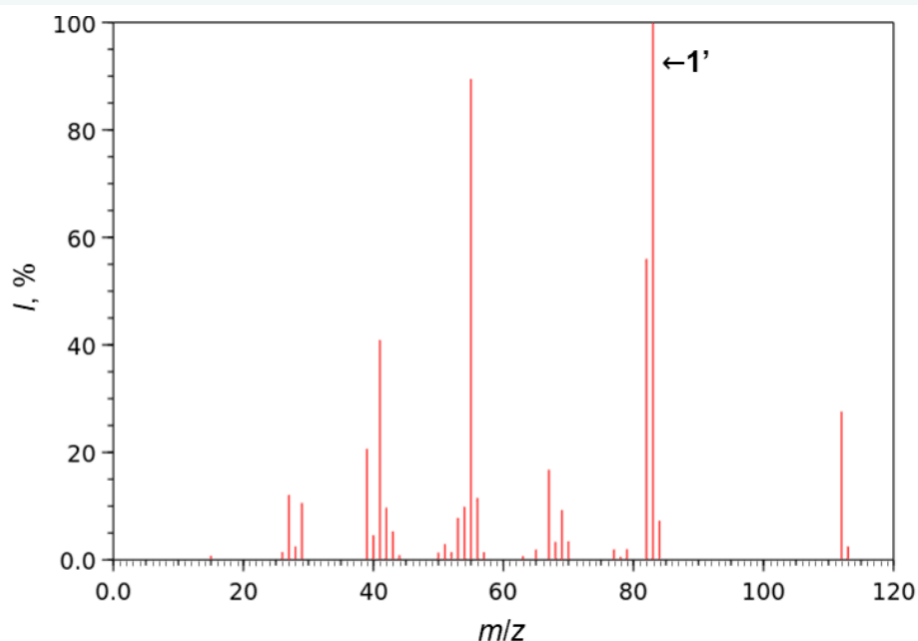
7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Total
8	2	3	1	8	22

La industria petrolera desempeña un papel importante en la economía de los EAU. El petróleo denominado «Dubai Crude» es una referencia para los precios mundiales del petróleo. El petróleo crudo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, junto con cantidades menores de compuestos que contienen S, N y O.

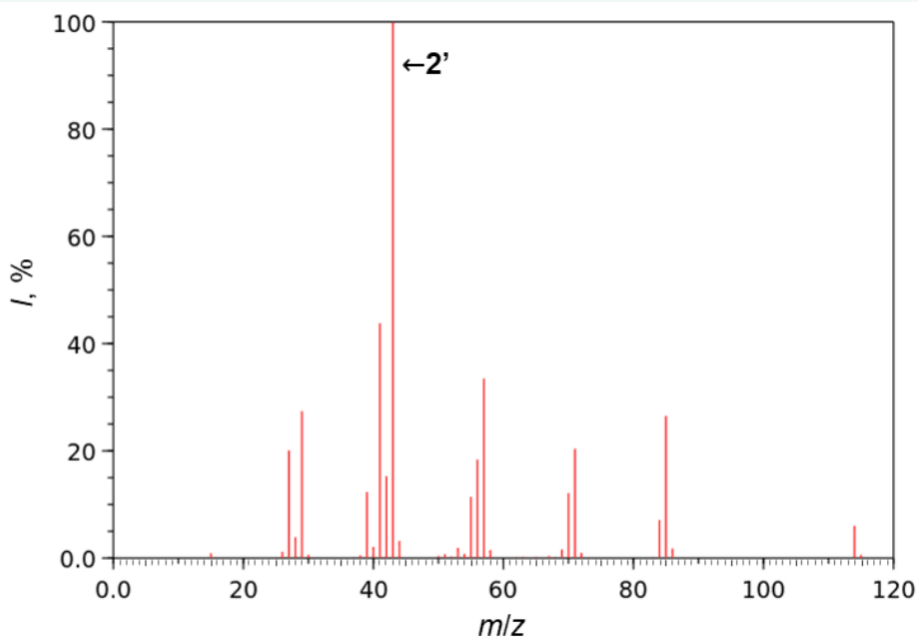
La composición de hidrocarburos del petróleo se caracteriza mediante el índice PONA. La abreviatura corresponde a *P* – parafinas (alcanos), *O* – olefinas (alquenos), *N* – naftenos (cicloalcanos) y *A* – aromáticos (arenos). Un método para determinar la composición del petróleo es la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC–MS).

A continuación se muestran los espectros de masas (ionización por impacto electrónico, *I* – intensidad relativa) de cuatro hidrocarburos **1–4** del petróleo Dubai Crude. Entre ellos se encuentran un alcano **lineal P**, un alqueno **lineal O**, un cicloalcano **monosustituido N** y un areno **A**. El alqueno **O** no presenta isómeros *cis–trans*. **1'–4'** son productos de fragmentación seleccionados.

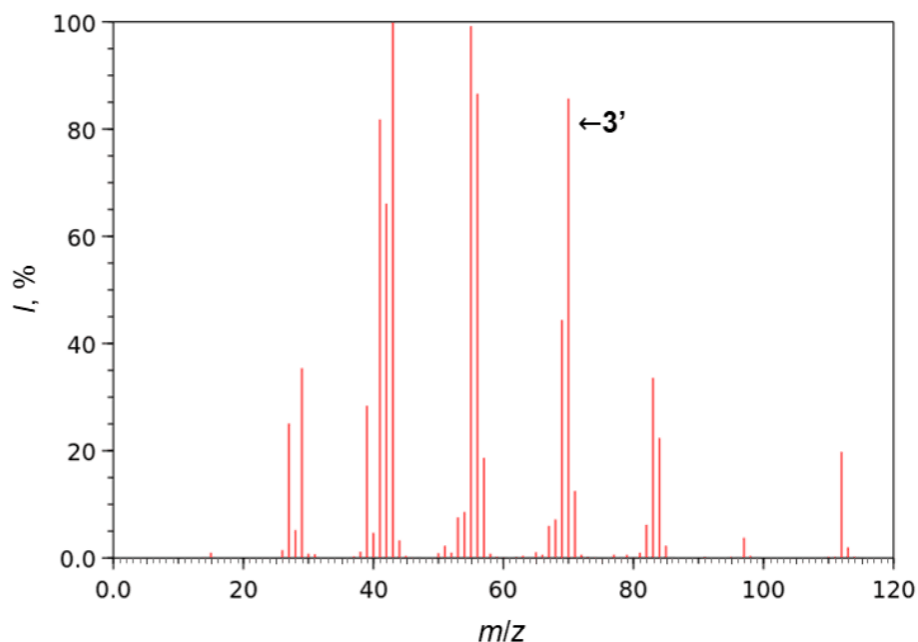
Compound 1



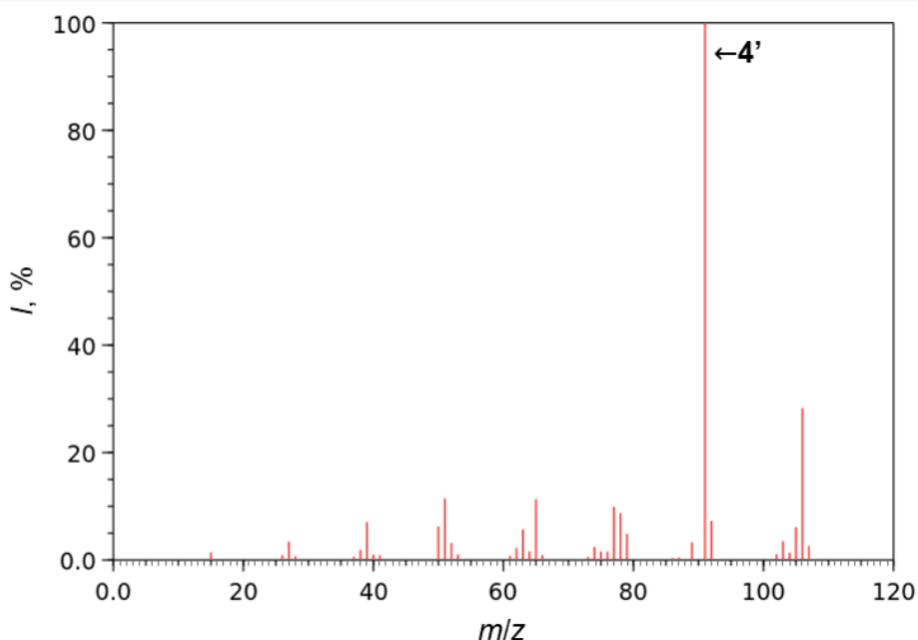
Compound 2



Compound 3



Compound 4

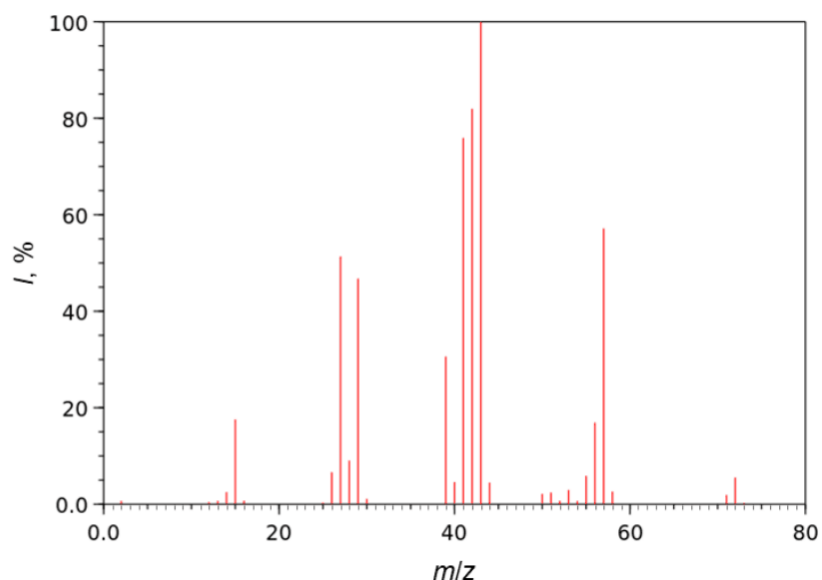


7.1 Dibuje las estructuras de **1–4** y **1'–4'**. Si no puede determinar la estructura o las estructuras de **1–4**, **escriba** el código de letras correspondiente (**P/O/N/A**) y la fórmula molecular.

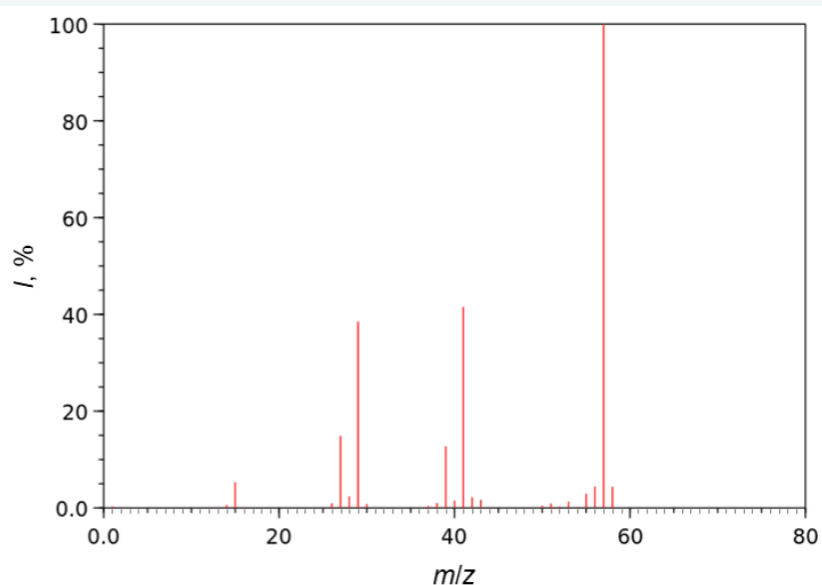
Pista: La especie 3' se forma por un reordenamiento del ion molecular mediante el mecanismo de McLafferty.

Para diferenciar las isoparafinas (isoalcanos, I) de los n -alcanos, puede utilizarse el índice PIONA para describir con mayor precisión la composición del petróleo crudo. A continuación se muestran dos espectros de masas de los alcanos ramificados **5** y **6**. En el espectro de masas de **6**, el pico $[M_1^+]^+$ tiene una intensidad de *aproximadamente* el 5.4% respecto a la intensidad del pico $[M]^+$ del ion molecular.

Compound 5



Compound 6



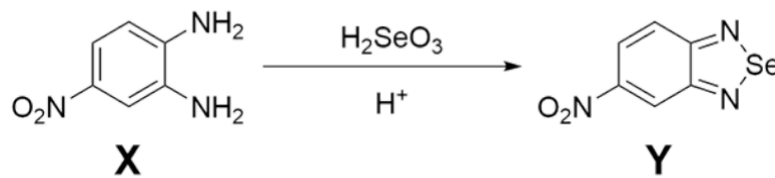
7.2 Dibuje las estructuras de los compuestos 5 y 6.

El petróleo crudo se clasifica según su contenido de azufre como dulce ($<0.5\%$ en masa) o agrio ($>0.5\%$ en masa). Se quemó completamente una muestra de $V = 115 \mu\text{L}$ de petróleo Dubai Crude ($\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$). La mezcla gaseosa resultante se hizo pasar por una disolución de H_2O_2 que contenía un exceso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, lo que dio lugar a la formación de $m = 1.395 \text{ g}$ de un precipitado blanco. Al acidificar con HNO_3 , la masa del precipitado disminuyó un 98.95% .

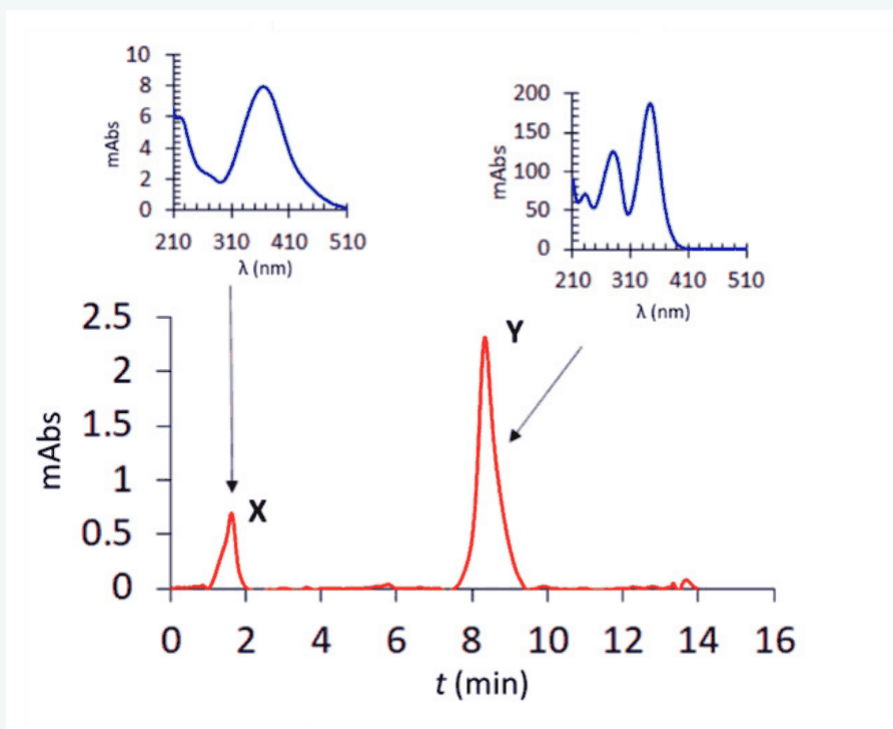
7.3 Calcule el contenido de azufre ($w(\text{S})$, % en masa) del petróleo Dubai Crude.

Además de azufre, el petróleo crudo contiene cantidades traza de selenio, que pasa al agua utilizada durante el refinado. En disolución acuosa, el selenio se encuentra como SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-} .

La concentración de SeO_3^{2-} puede determinarse cromatográficamente mediante su reacción selectiva con la diamina **X** en medio ácido, que forma el piazoselenol **Y**. Esta reacción solo es completa en el intervalo de pH adecuado.



X e **Y** eluyen a tiempos distintos (t) en el cromatograma que se muestra a continuación. También se proporcionan los espectros de absorción (1 mAbs corresponde a una absorbancia $A = 0.001$) de **X** e **Y**.



7.4 Marque la longitud de onda (λ) óptima para las medidas de absorbancia en el cromatograma.

- ☐ 270 nm ☐ 300 nm ☐ 350 nm ☐ 510 nm

Se analizó del siguiente modo agua acidificada procedente del proceso de refinado, que contenía SeO_3^{2-} y SeO_4^{2-} (**disolución 1**). Se mezcló una muestra de 9.50 mL con 0.50 mL de una disolución acuosa de **X** (300 μM , en exceso) para formar la **disolución 2**.

Se midió el área, S , bajo cada pico del cromatograma. Estas áreas son proporcionales a la cantidad de la especie correspondiente en el pico. En un ensayo en blanco realizado en las mismas condiciones con agua sin Se, el área del pico de **X**, $S(\mathbf{X})$, correspondiente a la diamina libre, fue de 0.825 mAbs·min. Al realizar medidas idénticas con cantidades conocidas de SeO_3^{2-} , se observó que el área del pico de **Y** (mAbs·min) depende de la concentración de Se (μM) del siguiente modo: $S(\mathbf{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$.

Las medidas de la muestra que contenía Se (**disolución 2**) se realizaron a distintos valores de pH, ajustados mediante la adición de cuatro ácidos fuertes diferentes. Los cocientes $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ entre el área bajo el pico de **X** y el área bajo el pico de **Y** correspondientes a estas medidas se muestran en **la tabla siguiente**. Suponga que todas las reacciones han alcanzado el equilibrio.

Tabla. $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ medido a distintos valores de pH con cuatro ácidos fuertes

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO ₃	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

Pista: Solo necesita dos valores de la tabla para resolver esta pregunta.

7.5 Calcule las concentraciones de las especies de selenio ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$, $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$, en μM) en la **disolución 1**.

Tabla periódica

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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

• 7.1

Compuesto	Asignación	Fórmula molecular	SMILES
1	N, etilciclohexano	C ₈ H ₁₆	CCC1CCCCC1
2	P, <i>n</i> -octano	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
3	O, oct-1-eno	C ₈ H ₁₆	C=CCCCCCC
4	A, etilbenceno, la asignación preferida	C ₈ H ₁₀	CCc1ccccc1

Fragmento	<i>m/z</i>	Asignación	SMILES
1'	83	Catión ciclohexilo, C ₆ H ₁₁ ⁺	[CH+]1CCCCC1
2'	43	Catión propilo, C ₃ H ₇ ⁺ : propan-1-ilio procedente de la ruptura directa, capaz de	CC[CH2+]; forma reordenada C[CH+]C

Fragmento	m/z	Asignación	SMILES
		reordenarse a propan-2-ilo	
3'	70	Catión radical del pent-1-eno, $C_5H_{10}^{+\bullet}$	[CH2][CH+]CCC, una representación con carga y radical localizados
4'	91	Catión tropilio, $C_7H_7^+$	[CH+]1C=CC=CC=C1

- **7.2:** **5** es **2-metilbutano**, $CC(C)CC$; **6** es **2,2-dimetilpropano (neopentano)**, $CC(C)(C)C$.
- **7.3:** $w(S) = 2.01 \text{ wt}\%$. Por tanto, el petróleo Dubai Crude es **agrio**.
- **7.4:** Marque **350 nm**.
- **7.5:** En la **disolución 1**:
 - Selenito, SeO_3^{2-} , $[O-][Se](=O)[O-]$: $c_0 = 1.26 \mu M$.
 - Selenato, SeO_4^{2-} , $[O-][Se](=O)(=O)[O-]$: $c_0 = 0.473 \mu M$, aproximadamente $0.47 \mu M$.

Solución

7.1 — Identificación de los compuestos y los fragmentos

Los picos de los iones moleculares aparecen a valores nominales de $m/z = 112, 114, 112$, y 106 para **1–4**, respectivamente. Los picos isotópicos situados inmediatamente por encima de estas masas no son iones moleculares distintos.

Compuesto	m/z del ion molecular	Fórmula	Grado de insaturación
1	112	C_8H_{16}	1
2	114	C_8H_{18}	0
3	112	C_8H_{16}	1
4	106	C_8H_{10}	4

Aquí, el grado de insaturación es

$$DBE = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2}.$$

Compuesto 1 y fragmento 1'. El fragmento destacado a $m/z = 83$ es $C_6H_{11}^+$. Su formación a partir del ion molecular corresponde a la pérdida de un radical etilo:



El radical etilo es $C[CH_2]$. La ruptura del enlace entre un sustituyente etilo y un anillo de seis miembros da el **catión ciclohexilo** secundario, cuya estructura figura en las respuestas. Así, **1** se identifica como **etilciclohexano**, el nafteno **N**.

En la hoja de respuestas, dibuje para **1** un anillo de ciclohexano con un sustituyente etilo. Para **1'**, dibuje el anillo de seis miembros con una carga positiva en el carbono del anillo del que se eliminó el grupo etilo; ese carbono conserva un hidrógeno.

Compuesto 2 y fragmento 2'. Una masa molecular de 114 corresponde al alcano lineal:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

Por consiguiente, **2** es *n*-**octano**, **P**. Los picos a $m/z = 43$, 57, 71, y 85 pertenecen a la serie característica de cationes alquilo, que difieren en unidades sucesivas de CH_2 .

El fragmento seleccionado a $m/z = 43$ tiene la fórmula C_3H_7^+ . La ruptura directa de la cadena puede escribirse como



donde el cofragmento neutro es el **radical pentan-1-ilo**, $[\text{CH}_2]\text{CCCC}$.

La ruptura directa da **propan-1-ilio**, $\text{CC}[\text{CH}_2^+]$. Un desplazamiento 1,2 de hidruro posterior da el **propan-2-ilio** secundario, más estable, $\text{C}[\text{CH}^+]\text{C}$. La masa de este pico por sí sola no permite distinguir estas estructuras iónicas.

Compuesto 3 y fragmento 3'. Este compuesto tiene la fórmula C_8H_{16} y es el alqueno lineal especificado. Un doble enlace interno en un monoalqueno lineal de ocho carbonos permitiría la isomería *cis-trans*. Por tanto, el doble enlace debe ser terminal: **3 es oct-1-eno**, **O**.

El fragmento señalado se encuentra a $m/z = 70$, lo que corresponde a $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+\bullet}$. Su formación implica la pérdida de **propeno** neutro, $\text{C}=\text{CC}$:



Numere la cadena de oct-1-eno desde el extremo del doble enlace, de modo que el doble enlace inicial esté entre C1 y C2. En el reordenamiento de McLafferty:

1. Un hidrógeno de C5 se transfiere a C1 a través de una disposición de seis miembros en la que participan C1–C5 y el hidrógeno transferido.
2. Se rompe el enlace C3–C4.
3. Se forman dobles enlaces entre C2–C3 y C4–C5.

La porción C1–C3 se convierte en propeno neutro. La porción C4–C8 se convierte en el **catión radical del pent-1-eno**, **3'**.

Para el dibujo solicitado, muestre la estructura del pent-1-eno entre corchetes con $+\bullet$ fuera de ellos. El SMILES $[\text{CH}_2][\text{CH}^+]\text{CCC}$ proporciona una representación con carga y radical localizados; la estructura electrónica del ion está deslocalizada sobre la unidad de alqueno original. El SMILES no muestra la geometría plegada del reordenamiento ni el movimiento acoplado de electrones descrito anteriormente.

Compuesto 4 y fragmento 4'. El ion molecular a $m/z = 106$ da C_8H_{10} , compatible con un areno. El pico dominante a $m/z = 91$ es característico del ion C_7H_7^+ , estabilizado por resonancia.

La asignación preferida es **etilbenceno**, **A**. La pérdida de un **radical metilo**, $[\text{CH}_3]^\bullet$, da un **catión bencilo**, $[\text{CH}_2^+]\text{c1ccccc1}$, que puede reordenarse al **catión tropilio**:



Para **4'**, dibuje un anillo de siete átomos de carbono con tres dobles enlaces alternados y una carga positiva global. La carga positiva está deslocalizada; el anillo contiene seis electrones π . El SMILES de la respuesta representa una forma de Kekulé.

7.2 — Identificación de los alcanos ramificados

Para **5**, el pico del ion molecular a $m/z = 72$ da

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

por lo que su fórmula es C_5H_{12} .

Existen dos estructuras de alcanos ramificados con esta fórmula: **2-metilbutano**, $CC(C)CC$, y **2,2-dimetilpropano**, $CC(C)(C)C$.

El intenso pico a $m/z = 43$ de **5** es compatible con la fragmentación del 2-metilbutano para dar el ion secundario propan-2-ilio:



Por tanto, **5 es 2-metilbutano**.

Para **6**, la contribución habitual de la abundancia natural de ^{13}C es de aproximadamente 1.1% al pico $M + 1$ por átomo de carbono. Por tanto,

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

Al ser un alcano, **6** también tiene, por tanto, la fórmula C_5H_{12} . Su pico dominante a $m/z = 57$ corresponde a un **catión terc-butilo**, $C[C^+](C)C$:



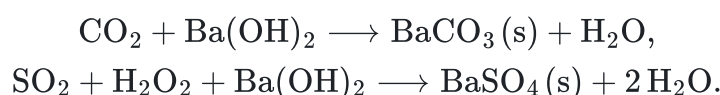
Los cuatro enlaces carbono-carbono del neopentano son equivalentes, y la ruptura de cualquiera de ellos produce este carbocatión terciario estabilizado. Esto explica el fragmento dominante y el ion molecular de muy baja intensidad.

Por tanto, **6 es 2,2-dimetilpropano**. Dibuje un carbono central unido a cuatro grupos metilo.

7.3 — Contenido de azufre

La combustión produce dióxido de carbono y óxidos de azufre. En la disolución alcalina de peróxido, el carbono se recoge como **carbonato de bario**, $[Ba+2] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$, y el azufre como **sulfato de bario**, $[Ba+2] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.

Las reacciones ajustadas pertinentes para la recogida son



El ácido nítrico disuelve el carbonato:



El sulfato de bario permanece como precipitado insoluble en ácido.

Las demás especies de estas ecuaciones son dióxido de carbono $O=C=O$, dióxido de azufre $O=S=O$, peróxido de hidrógeno OO , hidróxido de bario $[Ba+2] \cdot [OH^-] \cdot [OH^-]$, agua O , ácido nítrico $O=[N^+](O^-)O$ y nitrato de bario $[Ba+2] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-] \cdot [O^-][N^+](=O)[O^-]$. Los SMILES iónicos con componentes desconectados especifican la composición, no las estructuras cristalinas.

La masa del precipitado restante es

$$m(BaSO_4) = 1.395(1 - 0.9895) = 0.0146475 \text{ g}.$$

Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

$$M(BaSO_4) = 137.33 + 32.06 + 4(16.00) = 233.39 \text{ g mol}^{-1}.$$

Cada mol de sulfato de bario contiene un mol de azufre, por lo que

$$m(\text{S}) = 0.0146475 \text{ g} \frac{32.06}{233.39} = 2.01208 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

La masa original de petróleo es

$$m_{\text{oil}} = \rho V = (871 \text{ g dm}^{-3})(1.15 \times 10^{-4} \text{ dm}^3) = 0.100165 \text{ g}.$$

Por tanto,

$$w(\text{S}) = \frac{2.01208 \times 10^{-3}}{0.100165} \times 100\% = 2.00876\%.$$

$$w(\text{S}) = 2.01 \text{ wt}\%.$$

Como este valor supera el 0.5 wt%, el petróleo es **agrio**.

7.4 — Longitud de onda de detección

Elija

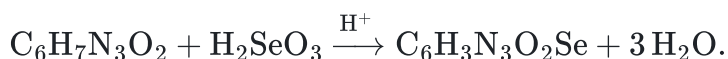
$$\lambda = 350 \text{ nm}.$$

El espectro de absorción de **Y** presenta su máximo más intenso cerca de esta longitud de onda, lo que proporciona la mayor sensibilidad para el derivado que contiene selenio entre las opciones indicadas. Las otras longitudes de onda dan una absorción más débil de **Y**; a 510 nm su absorción es esencialmente nula.

7.5 — Especiación del selenio

El reactivo de derivatización **X** es **4-nitrobenceno-1,2-diamina**, Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1N. El producto **Y** es **5-nitro-2,1,3-benzoselenadiazol**, O=[N+]([O-])c1ccc2n[se]nc2c1.

La condensación con **ácido selenioso**, O[Se](=O)O, es



Por tanto, **se consume un mol de X por cada mol de Y formado**, y cada mol de **Y** contiene un mol de selenio.

Los dos cocientes útiles son los valores mínimos constantes a pH 1.0–1.5:

$$R_{\text{HCl}} = 0.523, \quad R_{\text{HBr}} = 0.368.$$

Estas son las condiciones para una derivatización cuantitativa. En ácido clorhídrico, el cloruro, [Cl-], no reduce el selenato en estas condiciones, de modo que la señal mide el selenio(IV) original.

El bromuro, [Br-], reduce el selenio(VI) a selenio(IV):



Aquí, el bromo es BrBr y el protón es [H+]. Por tanto, la medida con HBr mide la **suma** del selenio(IV) y el selenio(VI) originales.

Primero, calcule la concentración de **X** introducida en la disolución 2:

$$c_{\text{X},0} = 300 \mu\text{M} \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu\text{M}.$$

El blanco establece el coeficiente de respuesta de **X** libre:

$$k_{\text{X}} = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu\text{M}} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu\text{M}^{-1}.$$

Sea y , expresada en μM , la concentración de **Y** formada en la disolución 2. La concentración restante de diamina libre es $15.0 - y$. Por tanto,

$$S(\mathbf{X}) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(\mathbf{Y}) = 1.21y,$$

con ambas áreas de pico en $\text{mAbs} \cdot \text{min}$.

Por consiguiente,

$$R = \frac{S(\mathbf{X})}{S(\mathbf{Y})} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

y

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu\text{M}.$$

Para la medida con HCl ,

$$y_{\text{HCl}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu\text{M}.$$

Esta es la concentración original de selenito después de la dilución para obtener la disolución 2.

Para la medida con HBr ,

$$y_{\text{HBr}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu\text{M}.$$

Esta es la concentración total de selenio en la disolución 2. Por tanto, la contribución del selenato original en la disolución 2 es

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu\text{M}.$$

Por último, corrija la dilución de 9.50 mL de la disolución 1 a 10.00 mL de la disolución 2:

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu\text{M},$$

$$c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu\text{M}.$$

Por tanto,

$$\boxed{c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.26 \mu\text{M}}, \quad \boxed{c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.473 \mu\text{M}}.$$

El último valor es aproximadamente $0.47 \mu\text{M}$, teniendo en cuenta el redondeo de los cocientes tabulados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Monóxido de carbono: ¿veneno mortal o agente terapéutico prometedor?

7.5% del total

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	Total
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

El monóxido de carbono es un gas tóxico porque se une a la hemoglobina e impide la unión del oxígeno. Una fuente importante de CO es la combustión incompleta del combustible de los motores. Por ello, muchos sistemas de escape están equipados con convertidores catalíticos que eliminan el CO y otros compuestos peligrosos, incluidos los hidrocarburos no quemados y los óxidos de nitrógeno (NO_x), formando principalmente vapor de agua, dióxido de carbono y nitrógeno.

8.1 Escriba las ecuaciones de las reacciones de las siguientes sustancias en un convertidor.

Marque la casilla para indicar si el átomo o los átomos de carbono o nitrógeno se han oxidado por acción del oxígeno, "**Ox**", se han reducido, "**Red**", o han permanecido en el mismo estado de oxidación, "**Same**". Ignore las reacciones entre los gases de escape.

(a) CO

(b) Hidrocarburo no quemado C_xH_y

(c) Óxidos de nitrógeno NO_x

Los convertidores catalíticos contienen nanopartículas de metales nobles que actúan como catalizadores, inmovilizadas sobre un material económico de gran superficie específica, como el Al_2O_3 .

En un experimento, se utilizaron $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$ de catalizador que contenía $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$ en un reactor tubular. Se hicieron pasar gases sobre el catalizador en flujo continuo. El caudal de gas CO era $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$, y se mezclaba con un segundo flujo de aire (suponga un 20% de O_2 y un 80% de N_2), a $T = 273.15 \text{ K}$ y $p = 1.00 \text{ atm}$, antes de entrar en el reactor.

8.2 Calcule el caudal v (en mL min^{-1}) de aire necesario para que los reactivos estén presentes en una proporción estequiométrica.

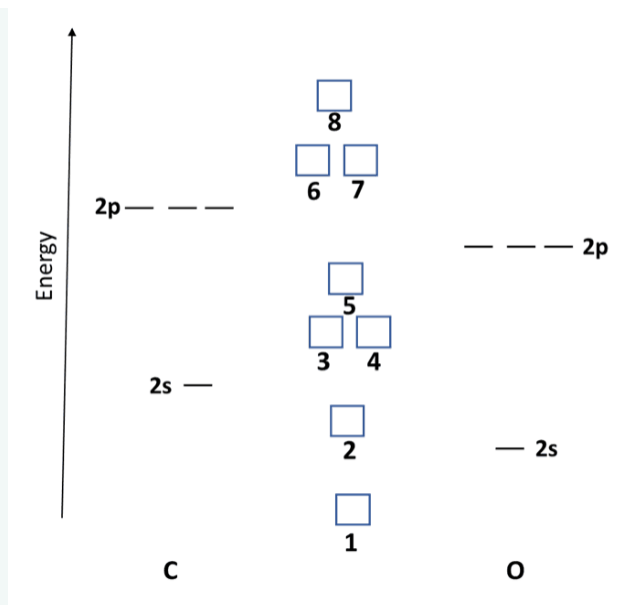
Suponga que el 10% de los átomos de Pd de las nanopartículas están expuestos en la superficie. Suponga que la conversión de CO en CO_2 fue de $\eta = 70\%$.

8.3 Calcule el número de moléculas de CO_2 , N , formadas después de $t = 1 \text{ h}$ por cada átomo superficial de Pd.

Las nanopartículas de rutenio son catalizadores eficientes para la combustión del CO. Las interacciones de enlace entre las moléculas de CO y los átomos superficiales de Ru son de dos tipos:

1. Enlace σ mediante un par de electrones no compartidos del átomo de carbono;
2. Interacción π mediante el solapamiento entre los orbitales d de valencia del Ru y los orbitales moleculares del CO.

8.4 Complete el diagrama de orbitales moleculares (OM) del CO con electrones y la siguiente tabla con el tipo (σ/π) de solapamiento que forma cada OM.



OM	1	2	3	4	5	6	7	8
Tipo de solapamiento								

8.5 ¿Qué efecto tiene la interacción π Ru–CO sobre la fuerza de los enlaces Ru–CO y C–O?
Marque la respuesta correcta.

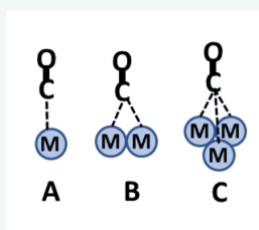
(i) Fuerza del enlace Ru–CO:

- ☐ aumenta "**in**"
☐ disminuye "**dec**"
☐ no cambia "**nc**"

(ii) Fuerza del enlace C–O:

- ☐ aumenta "**in**"
☐ disminuye "**dec**"
☐ no cambia "**nc**"

Las moléculas de CO adsorbidas presentan absorciones IR intensas debidas a las vibraciones de tensión del enlace C–O. Se muestran tres modos de unión del CO adsorbido sobre una superficie metálica, en los que el CO puede interactuar con uno o varios átomos metálicos. Se observaron picos IR en los espectros del CO libre y de los tres modos de unión del CO adsorbido a valores de 1850, 1930, 2100 y 2143 cm^{-1} .

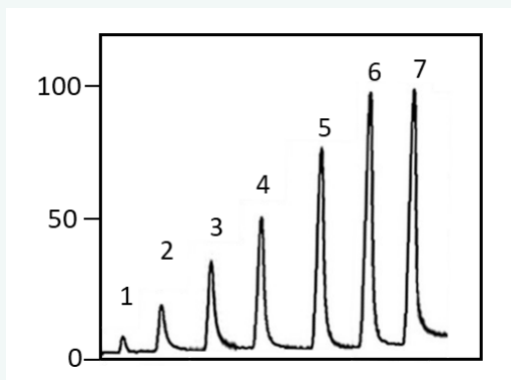


8.6 Marque qué número de onda corresponde a cada modo de adsorción (**A**, **B** y **C**) y al CO libre.

La dispersión de un catalizador metálico se refiere al porcentaje de sus átomos expuestos en la superficie. La dispersión puede determinarse mediante quimisorción de CO por pulsos, ya que este se adsorbe selectivamente sobre los átomos superficiales. Se inyectan pulsos iguales de

cantidades conocidas de CO y una cierta cantidad de cada pulso se adsorbe. La cantidad restante se mide con un detector y se representa un pico cuya área se correlaciona con la cantidad de CO no adsorbido de cada pulso, como se muestra a continuación. Las inyecciones continúan hasta que deja de adsorberse CO.

En un experimento se utilizaron pulsos de $50\ \mu\text{L}$ constituidos por un 10% en volumen de CO en He, a $25\ ^\circ\text{C}$ y 100 kPa. Se utilizaron 15 mg de catalizador, compuesto por un 10% en masa de Ni sobre un soporte de Al_2O_3 . Suponga que se adsorbe una molécula de CO sobre cada átomo superficial de Ni.



N.º de pulso (eje x)	1	2	3	4	5	6	7
% del pulso no adsorbido (eje y)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 Calcule el porcentaje de átomos de Ni expuestos en la superficie, $\%_{\text{Ni}}$.

A pesar de ser tóxico a concentraciones más altas, a una concentración de 10-250 ppm el CO presenta propiedades antiinflamatorias. Los profármacos conocidos como moléculas liberadoras de CO (CORMs) permiten administrar de forma dirigida dosis eficaces de CO a los tejidos en respuesta a un estímulo. Los complejos carbonílicos de Mn(I) han mostrado resultados prometedores como PhotoCORMs, ya que pueden liberar CO cuando se exponen a la luz.

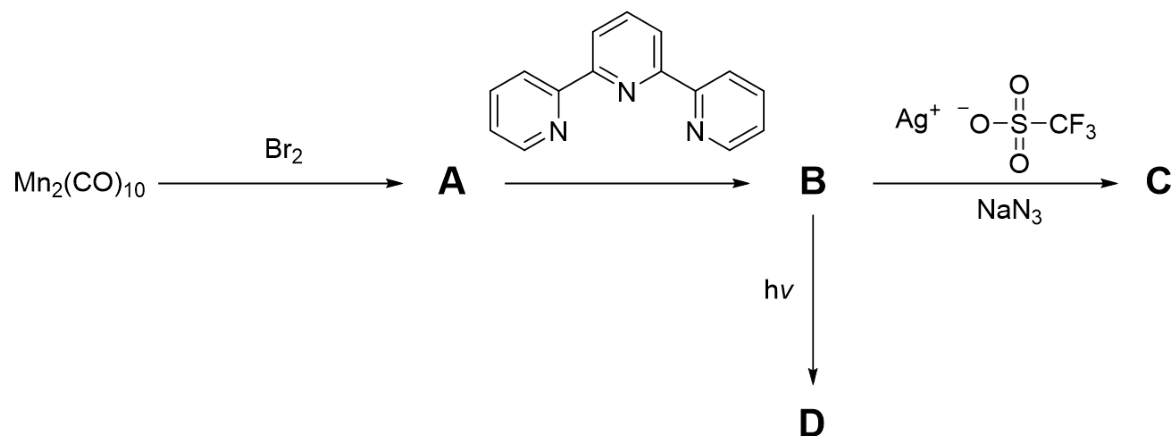
Los compuestos **A-D** son todos complejos carbonílicos neutros de Mn(I).

B, C y D no contienen dos ligandos CO en disposición *trans*.

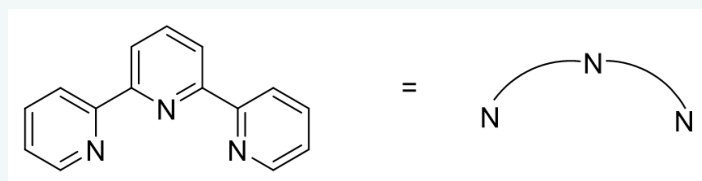
El espectro IR de **C** contiene una banda a $2042\ \text{cm}^{-1}$, además de las bandas de tensión del CO.

La tabla con el número de bandas de tensión del CO en los espectros IR de complejos carbonílicos metálicos se encuentra en la sección de datos al principio del examen.

Compuesto	% de Mn en masa	Número de bandas de tensión del CO
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



Para simplificar, el ligando puede dibujarse así:



8.8 Dibuje las estructuras de los compuestos **A-D**, asegurándose de que la geometría tridimensional quede clara. Si el compuesto es quiral, basta con dibujar un enantiómero.

El compuesto **C** reacciona con alquinos y esto puede utilizarse para marcar proteínas. Esta reacción se conoce como reacción click inorgánica (iClick).



Durante la conversión de **C** en **E**, desaparece la banda a 2042 cm^{-1} del espectro IR de **C**. El espectro IR de **E** presenta dos nuevas bandas de $\text{C}=\text{O}$ en el intervalo de $1735\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$. Tras otras 6 h, el compuesto **E** se convierte en el compuesto **F**, que solo presenta una banda de $\text{C}=\text{O}$ en el intervalo de $1735\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$. El compuesto **G** no contiene manganeso y tiene dos planos de simetría.

8.9 Dibuje las estructuras de los compuestos **E**, **F** y **G**, asegurándose de que la geometría tridimensional quede clara. Si el compuesto es quiral, basta con dibujar un enantiómero.

Tabla periódica y hoja de datos

Constantes físicas y fórmulas

Constante de Avogadro	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante molar de los gases	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	96485 C mol^{-1}
Constante de Planck	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Masa del electrón	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Presión atmosférica	p_{atm}	101325 Pa
Producto iónico del agua a 298 K	K_w	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Área de un triángulo	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
Volumen de un cubo	$V = a^3$
Volumen de una esfera	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Superficie de una esfera	$S = 4\pi r^2$
Ecuación de los gases ideales	$pV = nRT$
Frecuencia de la luz	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Energía de un fotón	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Ley de Beer-Lambert	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
Momento magnético de solo espín	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Ley de velocidad integrada de orden 0 th	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Ley de velocidad integrada de orden 1 st	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Ecuación de Arrhenius	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
Entalpía	$H = U + pV$
Energía de Gibbs	$G = H - TS$
Variación de la energía de Gibbs estándar	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
Ecuación de Clausius-Clapeyron	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Calor específico	$Q = mC_p \Delta T$
Elevación del punto de ebullición	$\Delta T = iK_b m_i$
Descenso del punto de congelación	$\Delta T = iK_f m_i$

Considere ideales todos los gases, salvo que se indique lo contrario.

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones se refieren a una concentración de 1 mol dm^{-3} .

Datos de absorción IR

Frecuencias de tensión de enlaces

Tipo de enlace		Número de onda (cm^{-1})
C–H	Alcano	3000-2850
	Alqueno	3100-3000
	Aromático	3150-3050
	Alquino	~ 3300
	Aldehído	2900-2700
C=C	Alqueno	1680-1600
	Aromático	1600-1400
C $\equiv$ C	Alquino	2250-2100
C=O	Aldehído	1740-1720
	Cetona	1725-1705
	Ácido carboxílico	1725-1700
	Éster	1750-1720
	Amida	1670-1640
	Anhídrido	1810, 1760
C–O	Alcohol, éter, éster, ácido carboxílico, anhídrido	1300-800
O–H	Alcohol, fenol, libre	3600-3200
	Con enlace de hidrógeno	3500-3200
	Ácido carboxílico	3400-2500
N–H	Amina y amida primarias y secundarias	3500-3100
C–N	Amina	1350-1000
C=N	Imina y oxima	1690-1640
C $\equiv$ N	Nitrilo	2260-2240
N=O	Nitro ($\text{R}-\text{NO}_2$)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Sulfóxido	1050
	Sulfato, sulfonamida	1200-1140

Frecuencias características de tensión de enlaces de especies aniónicas

Anión	Número de onda (cm^{-1})
SO_4^{2-}	1100-1200 (ν_{as})
ClO_4^-	1050-1170 (ν_{as})
NO_3^-	1370 (ν_{as})
CN^-	2089
SCN^-	2053 ($\nu_{\text{C-N}}$), 748 ($\nu_{\text{C-S}}$)
N_3^-	2042 (ν_{as}), 1343 (ν_{s})
CNO^-	2052 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1057 ($\nu_{\text{N-O}}$)

Número de bandas de tensión del CO en los espectros IR de complejos carbonílicos metálicos

Complejo	Número de bandas
$M(CO)_6$	1
$M(CO)_5X$	3
<i>cis</i> - $M(CO)_4X_2$	4
<i>trans</i> - $M(CO)_4X_2$	1
<i>fac</i> - $M(CO)_3X_3$	2
<i>mer</i> - $M(CO)_3X_3$	3
<i>fac</i> - $M(CO)_3X_2Y$	3
<i>cis</i> - $M(CO)_2X_4$	2
<i>trans</i> - $M(CO)_2X_4$	1

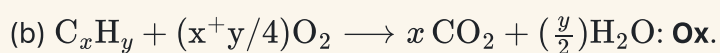
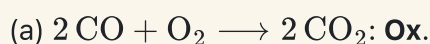
Tabla periódica

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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

• 8.1 – 4 puntos



Las especies moleculares son monóxido de carbono $[C-]\#[O+]$, oxígeno $O=O$, dióxido de carbono $O=C=O$, agua O y nitrógeno $N\#N$. Las fórmulas variables C_xH_y y NO_x especifican familias, por lo que ninguna tiene un SMILES único.

• 8.2 — 1 punto

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• 8.3 — 6 puntos

$$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3 \text{ moléculas de CO}_2 \text{ por átomo superficial de Pd}$$

• 8.4 — 3 puntos

OM	1	2	3	4	5	6	7	8
Electrones	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Vacío	Vacío	Vacío
Tipo de solapamiento	σ	σ	π	π	σ	π	π	σ

• 8.5 — 2 puntos

- (i) Fuerza del enlace $Ru-CO$: **aumenta, "in"**.
(ii) Fuerza del enlace $C-O$: **disminuye, "dec"**.

• 8.6 — 2 puntos

Especie o modo de adsorción	Número de onda (cm^{-1})	SMILES o SMILES esquemático de coordinación
A: monóxido de carbono terminal	2100	$[C-](->*)\#[O+]$
B: monóxido de carbono puente entre dos átomos	1930	$[C-](->*)(->*)\#[O+]$
C: monóxido de carbono puente entre tres átomos	1850	$[C-](->*)(->*)(->*)\#[O+]$
Monóxido de carbono libre	2143	$[C-]\#[O+]$

Aquí * denota un átomo metálico superficial no especificado. Estos fragmentos describen la conectividad; no representan electrónicamente la superficie metálica ni su retrodonación π .

• 8.7 — 4 puntos

$$\%_{Ni} = 2.65\% \quad (\text{aproximadamente } 2.7\%)$$

• 8.8 — 8 puntos

Utilice **tpy** para la **2,2':6',2''-terpiridina**, $n1c(-c2ccccc2)cccc1-c3ccccc3$.

Los cuatro complejos son octaédricos. Los SMILES de coordinación utilizan flechas del donador al metal; los descriptores @OH especifican la disposición octaédrica. En la Solución se proporcionan descripciones espaciales explícitas.

A: Bromidopentacarbonilmanganeso(I), $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$.

SMILES: [Br-]>[Mn+](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

B: fac-Bromidotricarbonil(κ^2 -terpiridina)manganeso(I), $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$. Se coordinan el nitrógeno piridílico central y un nitrógeno piridílico terminal; el otro nitrógeno terminal permanece sin coordinar.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

C: fac-Azidotricarbonil(κ^2 -terpiridina)manganeso(I), $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$. La azida se coordina a través de un nitrógeno terminal.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[N-]=[N+]=[N-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

D: cis-Bromododicarbonil(κ^3 -terpiridina)manganeso(I), $\text{cis-}[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$. Los tres nitrógenos de la terpiridina se coordinan en una disposición meridional.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH9+](12<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]3c(-c4cccc[n]->14)cccc3-c1cccc[n]->21

• 8.9 — 5 puntos

E: fac-Tricarbonil(κ^2 -terpiridina)(4,5-bis(metoxycarbonil)-1,2,3-triazolato- κN^1)manganeso(I). El triazolato se coordina a través de un nitrógeno de un extremo de su secuencia de tres nitrógenos.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

F: fac-Tricarbonil(κ^2 -terpiridina)(4,5-bis(metoxycarbonil)-1,2,3-triazolato- κN^2)manganeso(I). El triazolato se coordina ahora a través del nitrógeno central de su secuencia de tres nitrógenos.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

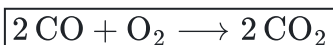
G: 2H-1,2,3-Triazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo. El hidrógeno está en el nitrógeno central, N2.

SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

Solución

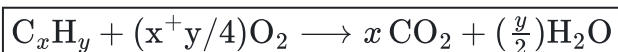
8.1

El monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono:



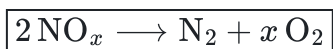
El estado de oxidación del carbono aumenta de +2 a +4, por lo que la casilla correcta es **Ox**.

La combustión completa de un hidrocarburo no quemado produce dióxido de carbono y agua:

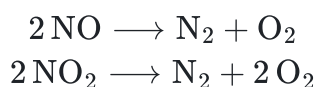


Los productos contienen x átomos de carbono, y átomos de hidrógeno y $2x + y/2$ átomos de oxígeno. Por tanto, el coeficiente del oxígeno es $x + y/4$. El estado de oxidación medio del carbono aumenta de $-y/x$ a $+4$, por lo que la casilla correcta es **Ox**.

Al excluir las reacciones entre los gases de escape, la conversión formal solicitada de los óxidos de nitrógeno es:



El nitrógeno pasa de un estado de oxidación medio de $+2x$ a cero, por lo que la casilla correcta es **Red**. Por ejemplo:



Aquí el monóxido de nitrógeno es $[\text{N}]=\text{O}$ y el dióxido de nitrógeno es $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$. Estas ecuaciones siguen la instrucción del problema de excluir la reducción por otros componentes de los gases de escape.

8.2

La ecuación de combustión requiere un mol de oxígeno por cada dos moles de monóxido de carbono. A la misma temperatura y presión, los caudales volumétricos de los gases guardan la misma proporción:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{CO}) = \frac{1}{2}(10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

El aire contiene un 20% de oxígeno en volumen, por lo que

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

de donde se obtiene

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

8.3

En una hora, el volumen de monóxido de carbono que entra es

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Cada molécula de monóxido de carbono convertida produce una molécula de dióxido de carbono. Por tanto,

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La masa total de paladio es

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g}.$$

Dado que el 10% de los átomos de paladio son átomos superficiales,

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

La constante de Avogadro se cancela en el cociente:

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

Así,

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ moléculas de dióxido de carbono por átomo superficial de Pd.}$$

8.4

El carbono aporta cuatro electrones de valencia y el oxígeno aporta seis, lo que da **diez electrones de valencia**.

Llene los niveles proporcionados de menor a mayor energía. Los orbitales 1 y 2 reciben dos electrones cada uno, el par degenerado 3 y 4 recibe cuatro electrones en total y el orbital 5 recibe los dos restantes. Los orbitales 6, 7 y 8 permanecen vacíos.

La configuración de valencia, utilizando las etiquetas orbitales habituales, es

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

Tomando z como eje molecular, el solapamiento frontal produce orbitales σ y el solapamiento lateral produce orbitales π . Por tanto:

OM	Ocupación	Tipo de solapamiento
1	2	σ
2	2	σ
3	2	π
4	2	π
5	2	σ
6	0	π
7	0	π
8	0	σ

En el dibujo solicitado, coloque un par de electrones con espines opuestos en cada una de las casillas 1–5 y deje vacías las casillas 6–8.

8.5

La interacción π es una **retrodonación del metal al carbonilo**: los orbitales d ocupados del rutenio donan densidad electrónica a los orbitales π^* vacíos del monóxido de carbono, representados por los niveles 6 y 7.

Esta interacción es enlazante entre el rutenio y el ligando carbonilo, pero antienlazante dentro del monóxido de carbono. En consecuencia:

$$\text{Ru-CO se fortalece; C-O se debilita.}$$

8.6

Para una vibración de tensión,

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

donde k es la constante de fuerza del enlace y μ es la masa reducida. Como los átomos siguen siendo carbono y oxígeno, el orden de las frecuencias refleja principalmente la constante de fuerza del enlace C–O.

El monóxido de carbono libre tiene el enlace interno más fuerte y, por tanto, el número de onda más alto, 2143 cm^{-1} . La retrodonación del metal debilita ese enlace. En los modos de adsorción mostrados, al aumentar el número de átomos metálicos que interactúan, los números de onda de tensión disminuyen progresivamente:

Monóxido de carbono libre :	2143 cm^{-1} ,
A, terminal :	2100 cm^{-1} ,
B, puente entre dos metales :	1930 cm^{-1} ,
C, puente entre tres metales :	1850 cm^{-1} .

Los tres modos de adsorción se unen por el extremo del carbono.

8.7

Cada pulso contiene

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50\text{ }\mu\text{L})(0.10) = 5.0\text{ }\mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9}\text{ m}^3.$$

A $T = 298.15\text{ K}$ y $p = 1.00 \times 10^5\text{ Pa}$,

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7}\text{ mol}.$$

Las fracciones adsorbidas se obtienen restando de uno cada fracción no adsorbida:

Pulso	Fracción adsorbida
1	0.96
2	0.90
3	0.80
4	0.50
5	0.20
6	0
7	0

Su suma es

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

Así, la cantidad total adsorbida es

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7}\text{ mol}.$$

Una molécula adsorbida corresponde a un átomo superficial de níquel, por lo que esta es también la cantidad de átomos superficiales de níquel.

La cantidad total de níquel es

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3}\text{ g})(0.10)}{58.69\text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5}\text{ mol}.$$

Por tanto,

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

8.8

El ligando terpiridina tiene la fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ y la masa molar

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

Además,

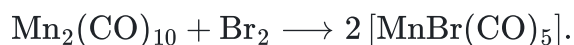
$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las composiciones propuestas dan:

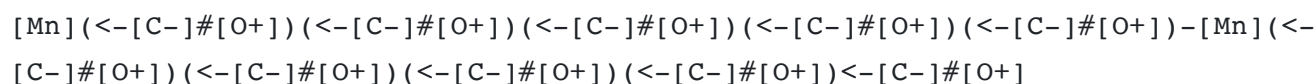
Compuesto	Composición	Masa molar calculada (g mol^{-1})	Porcentaje másico de Mn calculado
A	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	274.890	19.986%
B	$[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	452.138	12.151%
C	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	414.268	13.262%
D	$[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$	424.128	12.954%

Estos valores concuerdan con las composiciones proporcionadas, salvo por la discrepancia insignificante en el último decimal para A.

Identificación de A. El bromo rompe el enlace manganeso–manganeso y oxida ambos átomos de manganeso de $\text{Mn}(0)$ a $\text{Mn}(\text{I})$:

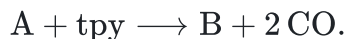


El bromo tiene el SMILES BrBr . El material de partida, **decacarbonildimanganeso(0)**, tiene un enlace manganeso–manganeso y cinco carbonilos terminales en cada metal; su SMILES de coordinación es:



A es un complejo octaédrico $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$, lo que concuerda con sus **tres bandas de tensión de carbonilo**.

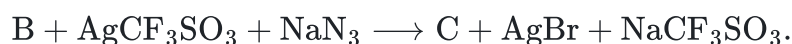
Identificación de B. La adición de un ligando terpiridina sustituye dos carbonilos:



El porcentaje másico requiere que se conserven tres carbonilos y un ligando bromuro. Estos ocupan cuatro posiciones de coordinación, dejando dos posiciones para la terpiridina. Por ello, la terpiridina se coordina a través del nitrógeno central y de un nitrógeno terminal; el otro grupo piridilo terminal queda como grupo pendiente.

La ausencia de carbonilos trans exige una **disposición facial de los carbonilos**. Sus tres bandas de carbonilo concuerdan con el patrón proporcionado para *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$.

Identificación de C. La plata elimina el bromuro en forma de bromuro de plata, y la azida lo sustituye:



Las especies de esta sustitución son **triflato de plata(I)** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, **azida de sodio** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{N}-]=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$, **bromuro de plata(I)** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}-]$ y **triflato de sodio** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$.

La banda a 2042 cm^{-1} identifica el **ion azida**, $[\text{N}-]=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$. La sustitución del bromuro por este ion también explica el cambio de masa:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87\text{ g mol}^{-1}.$$

C conserva el grupo tricarbonilo facial y la κ^2 -terpiridina. La azida se coordina por un extremo, a través de un nitrógeno terminal.

Identificación de D. La fotólisis elimina un carbonilo:



El nitrógeno piridílico terminal que antes no estaba coordinado ocupa entonces la posición vacante. Así, D contiene **κ^3 -terpiridina**, dos carbonilos y bromuro.

La terpiridina se coordina meridionalmente: sus dos nitrógenos donadores terminales están en posición trans entre sí. Los dos carbonilos están en posición cis, como exige la pregunta y como respaldan las **dos bandas de tensión de carbonilo**.

Las cuatro estructuras son compatibles con un centro de Mn(I) , d^6 , de 18 electrones.

Descripciones tridimensionales precisas. Sitúe el manganeso en el origen y sus seis átomos donadores a lo largo de los ejes $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$. Los signos opuestos en un mismo eje corresponden a posiciones trans; todos los demás pares de posiciones son cis. Sea N_c el nitrógeno central de la terpiridina, N_t el primer nitrógeno terminal y N_u el otro nitrógeno terminal.

Compuesto	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
A	CO	CO	CO	CO	CO	Br
B	CO	N_c	CO	N_t	CO	Br
C	CO	N_c	CO	N_t	CO	N terminal de la azida
D	CO	N_c	N_u	N_t	CO	Br

Todos los carbonilos se coordinan a través del carbono. En B y C, N_u no está coordinado. En D ocupa la posición que deja vacante el carbonilo de $+y$. Conecte N_c con cada anillo piridílico terminal mediante el esqueleto real de la terpiridina indicado en el SMILES.

Esto especifica un estereoisómero permitido de B y C; sus imágenes especulares son igualmente aceptables.

8.9

El alquino es **acetilendicarboxilato de dimetilo**, también llamado **but-2-inodioato de dimetilo**, con el SMILES COC(=O)C#CC(=O)OC.

Formación de E. La azida coordinada experimenta una cicloadición $[3 + 2]$ con el alquino. Los tres átomos de nitrógeno de la azida y los dos átomos de carbono del alquino se convierten en los cinco átomos de un **anillo de 1,2,3-triazolato**:

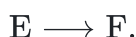


El grupo funcional azida original se consume, lo que explica la desaparición de su banda a 2042 cm^{-1} . Los dos grupos éster permanecen intactos.

Numere consecutivamente el anillo como **N1–N2–N3–C4–C5**, con C5 unido de nuevo a N1. Tanto C4 como C5 llevan un grupo metoxicarbonilo, $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$.

En **E**, el manganeso permanece unido al nitrógeno de la azida que se convierte en **N1**. N1 es adyacente a C5, mientras que el nitrógeno del extremo opuesto, N3, es adyacente a C4. Esta disposición de coordinación distingue los dos lados del anillo que llevan grupos éster y es compatible con las **dos nuevas bandas de carbonilo de éster**.

Conversión de E en F. El punto de unión al metal migra del nitrógeno del extremo N1 al nitrógeno central N2:



En **F**, los dos lados del triazolato sustituidos con grupos éster están relacionados por la simetría del fragmento de ligando coordinado por N2, lo que concuerda con la **única banda de carbonilo de éster** observada. E y F son, por tanto, **isómeros de coordinación unidos por N1 y por N2**, respectivamente; los grupos éster no se han eliminado.

Tanto en E como en F, el manganeso conserva su grupo tricarbonilo facial y la κ^2 -terpiridina. Sus disposiciones octaédricas son las mismas que las de C en la tabla anterior, con la posición $-z$ ocupada por:

- **E**: N1 del triazolato;
- **F**: N2 del triazolato.

El anillo es aromático y aproximadamente plano. Su conformación rotacional en torno al enlace metal–nitrógeno no queda fijada por el SMILES ni por los datos proporcionados.

Formación de G. El ácido bromhídrico protona el ligando triazolato y aporta bromuro para regenerar B:



El **bromuro de hidrógeno** tiene el SMILES molecular Br ; su disociación acuosa puede representarse como $[\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-]$.

El producto G es el **tautómero 2H**: el hidrógeno está unido a **N2**, el nitrógeno central. Su fórmula es $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ y su SMILES es $\text{COC}(=\text{O})\text{c1n}[\text{nH}]\text{nc1C}(=\text{O})\text{OC}$.

Para el dibujo solicitado, represente el anillo de triazol plano y dibuje los dos grupos éster idénticos en conformaciones equivalentes, relacionadas por simetría. Los dos planos de simetría son:

1. El plano del anillo de triazol y del esqueleto plano de los grupos éster.
2. Un plano perpendicular al anillo, que pasa por N2–H y por el punto medio del enlace C4–C5. Este intercambia N1 con N3, C4 con C5 y los dos grupos éster.

Un tautómero protonado en N1 destruiría el segundo de estos planos, por lo que la simetría indicada selecciona el **tautómero 2H**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: Enzimas y cofactores

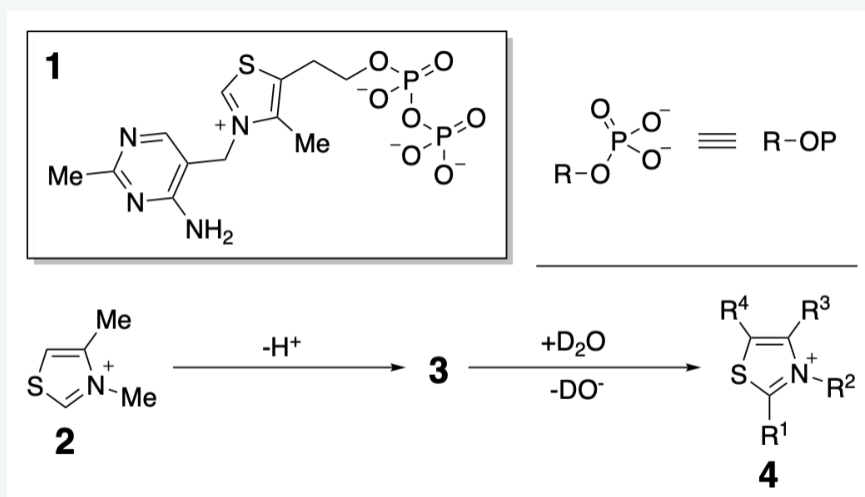
7% del total

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	Total
2	6	2	6	10	10	36

En cualquier respuesta a este problema, **no se requiere indicar la estereoquímica** y el grupo fosfato puede abreviarse como "OP" (véase el esquema siguiente).

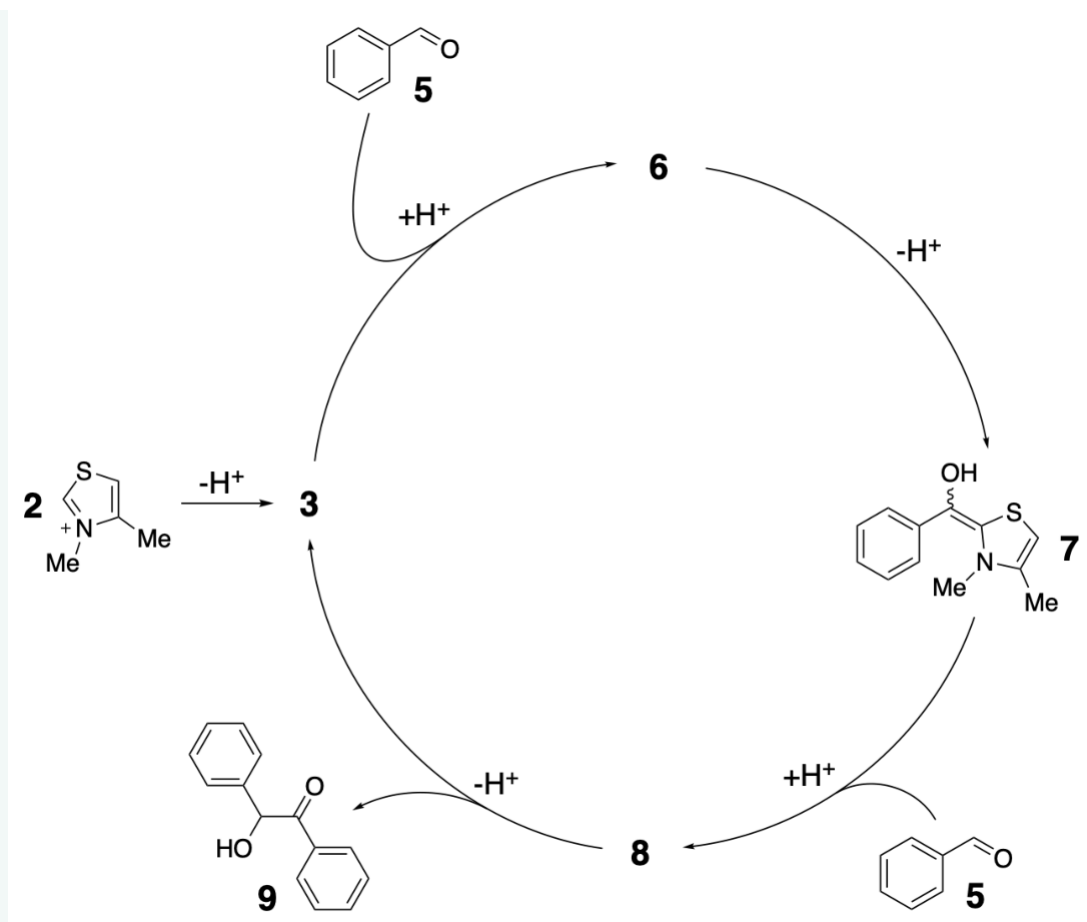
La transcetolasa (TK) y la transaldolasa (TA) son enzimas que catalizan la ruptura de enlaces C-C. La TK contiene en su centro activo el cofactor pirofosfato de tiamina **1**, un derivado de la vitamina B1.

Breslow y sus colaboradores estudiaron el catión **2**, un modelo del cofactor **1**, para demostrar las propiedades relativamente ácidas de la tiamina. El catión **2** experimentó un **único** intercambio H/D en D₂O, que produjo **4** a través del intermedio **3**.



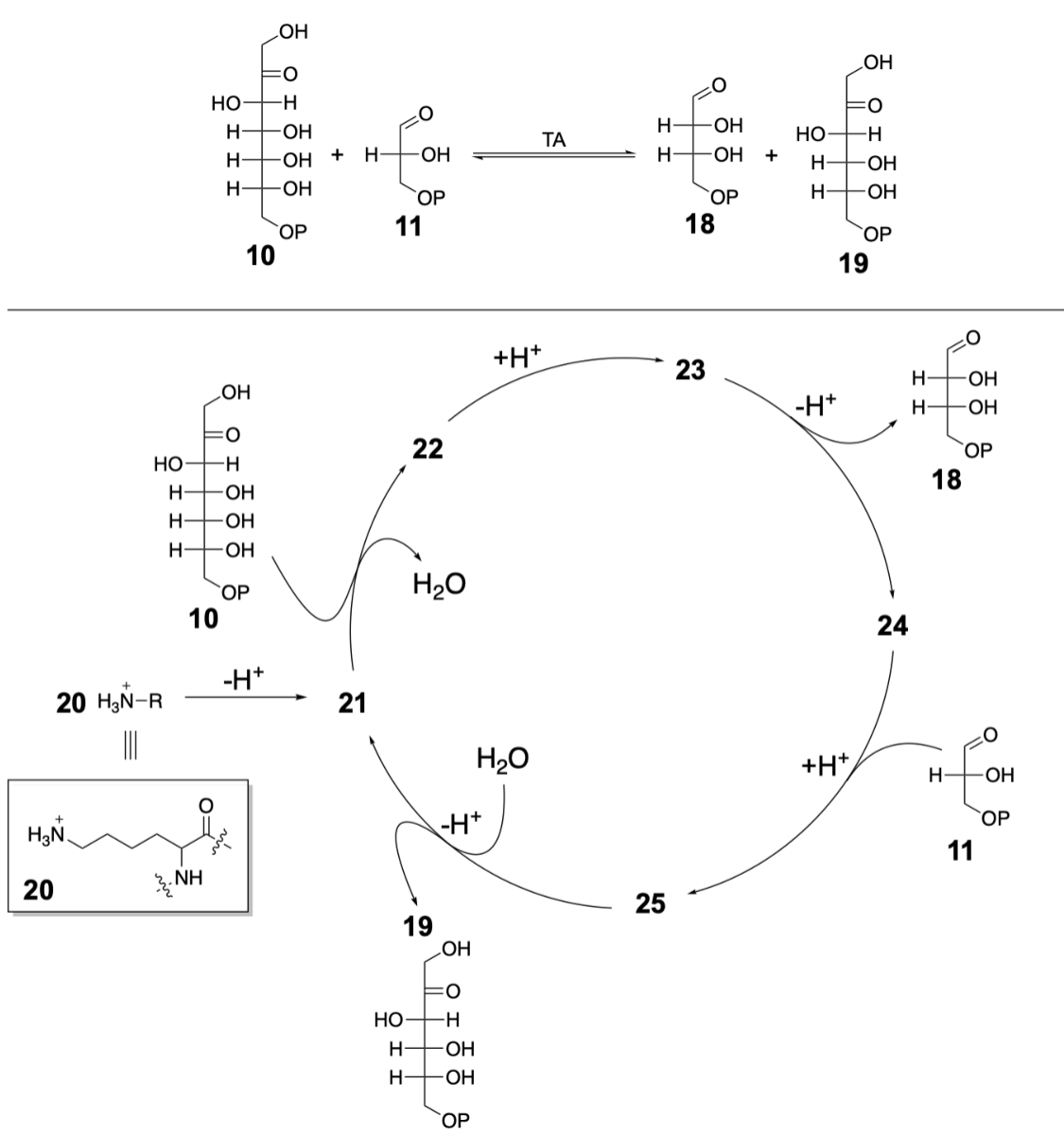
9.1 De las estructuras de la hoja de respuestas, **elija** la que corresponde al compuesto **4**.

Los compuestos como **3** tienen numerosas aplicaciones en organocatálisis. Cuando se genera una cantidad catalítica de **3** en una disolución de benzaldehído **5**, una reacción de condensación da lugar al producto **9** mediante el ciclo catalítico mostrado.



9.2 Dibuja las estructuras de los compuestos **3**, **6** y **8**. Los intermedios **6** y **8** son cationes. No hay ningún reordenamiento en este ciclo catalítico.

Una aldosa es un azúcar que contiene un grupo aldehído. Una cetosa es un azúcar que contiene un grupo cetona. La enzima TK contiene **1** como cofactor, que cataliza la transferencia de un fragmento de dos carbonos de una cetosa a una aldosa mediante el ciclo catalítico que se presenta a continuación.

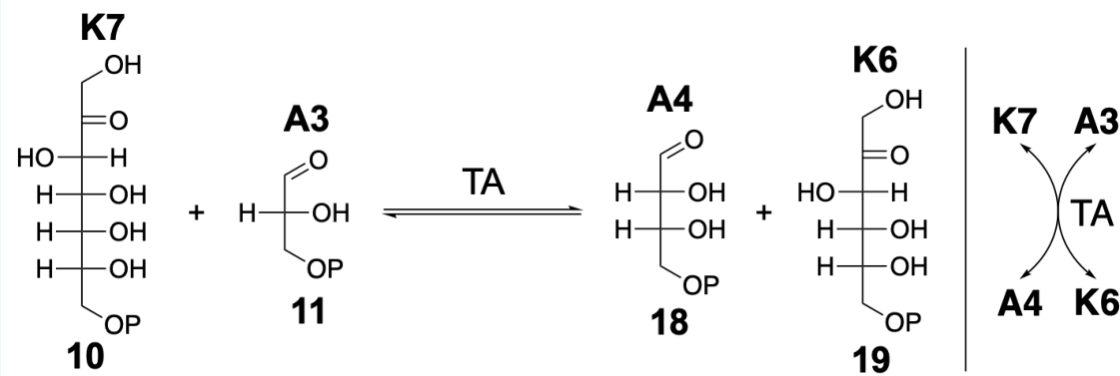


9.5 Dibuje las estructuras de los intermedios **21-25**. **23** y **25** tienen los mismos grupos funcionales.

Algunos organismos utilizan la TK y la TA para transformar **cinco moléculas de azúcares de tres carbonos** en **tres moléculas de azúcares de cinco carbonos**.

9.6 Proponga una secuencia de reacciones para esta transformación. **Identifique** todos los azúcares con una letra seguida de un número. **Utilice** la letra **A** para cualquier aldosa y la letra **K** para cualquier cetosa. **Utilice** el número correspondiente al número de átomos de carbono del azúcar; véase el ejemplo siguiente (p. ej., represente la estructura **10** como **K7**; no es necesario utilizar fórmulas estructurales completas). El número de átomos de carbono de los azúcares intermedios está **entre 3 y 7**. **No hay etapas no enzimáticas** en la ruta.

Escriba TA o TK como catalizador de cada etapa. **Ignore** cualquier reacción de fosforilación, desfosforilación e isomerización. Además de su actividad transaldolasa, la TA presenta actividad aldolasa que da lugar a un único producto. Cualquier azúcar de cinco carbonos (A5 o K5) es un producto aceptable. **Utilice** el mismo estilo que se muestra en la figura siguiente.



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Se omite la estereoquímica en todo el texto, tal como se permite. Las cargas de los fosfatos en los SMILES corresponden a las de los dibujos. Para **21–25**, [* : 1] representa el sustituyente proteico inalterado *R* unido al nitrógeno de la lisina.

- **9.1 — 2 puntos.**

4 es **2-deuterio-3,4-dimetiltiazolio**, con D en el carbono del anillo situado entre S y N:

C[N+]1=C([2H])SC=C1C

En la notación de la figura:

$$R^1 = D, \quad R^2 = R^3 = CH_3, \quad R^4 = H.$$

- **9.2 — 6 puntos.**

3: 3,4-Dimetiltiazol-2-ilideno, representado mediante su forma resonante de iluro de tiazolio, neutra y con separación de cargas:

C[N+]1=[C-]SC=C1C

6: 2-[Hidroxifenil]metil]-3,4-dimetiltiazolio, el primer aducto con el aldehído:

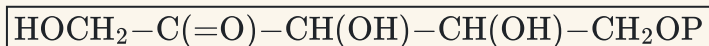
C[N+]1=C(C(O)c2ccccc2)SC=C1C

8: 2-(1,2-Dihidroxi-1,2-difenilet)-3,4-dimetiltiazolio, el aducto diólico formado por acoplamiento:

C[N+]1=C(C(O)(c2ccccc2)C(O)c2ccccc2)SC=C1C

- **9.3 — 2 puntos.**

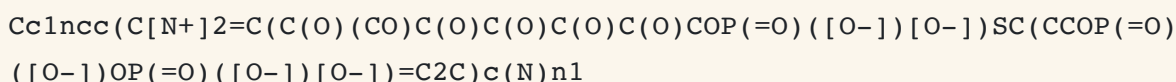
13 es **cetopentosa 5-fosfato**, convencionalmente xilulosa 5-fosfato:



SMILES: OCC(=O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]

• 9.4 — 6 puntos.

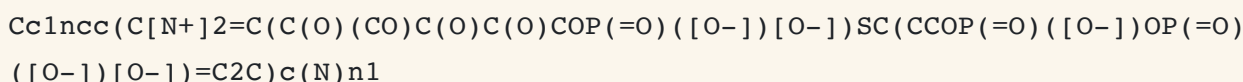
15: Aducto covalente de sedoheptulosa 7-fosfato–TPP; el C2 del azúcar donante lleva un grupo OH y está unido al C2 del tiazolio:



16: Enaminol de dihidroxietil-TPP; el C2 del tiazol está unido mediante un doble enlace al carbono externo que lleva OH y CH₂OH:

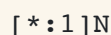


17: Aducto covalente de cetopentosa 5-fosfato–TPP, inmediatamente antes de la liberación de la cetopentosa:



• 9.5 — 10 puntos.

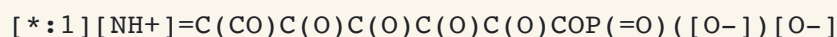
21: ε-Amina neutra de la lisina, RNH₂:



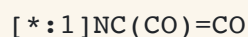
22: Cetimina de sedoheptulosa 7-fosfato–lisina, con el nitrógeno imínico sin carga:



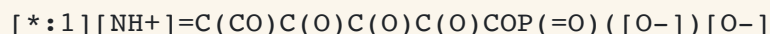
23: Cetimina de sedoheptulosa 7-fosfato–lisina protonada en N, un intermedio de iminio:



24: Enamina de tres carbonos unida a la lisina, RNH–C(CH₂OH)=CH(OH):

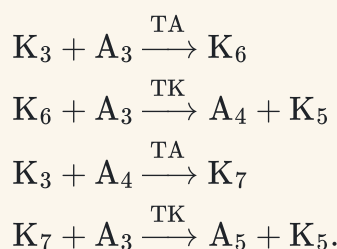


25: Cetimina de fructosa 6-fosfato–lisina protonada en N, un intermedio de iminio:

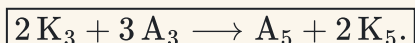


• 9.6 — 10 puntos.

Una secuencia válida de cuatro etapas es



La TA actúa como **aldolasa** en la primera y la tercera etapas. La transformación neta es



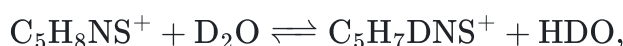
Solución

9.1

El compuesto **2** es **3,4-dimetiltiazolio**, $C[N^+]1=CSC=C1C$. El hidrógeno que se intercambia con mayor facilidad está unido al **C2**, **el carbono situado entre el azufre y el nitrógeno con carga positiva**.

La eliminación de este protón da lugar a **3**, un iluro de tiazolio/carbeno N-heterocíclico estabilizado por resonancia. El SMILES de las respuestas utiliza la representación de iluro: N tiene una carga de +1, C2 tiene una carga de -1 y la molécula es globalmente neutra.

La reacción de este centro de carbono con agua pesada, D_2O , $[2H]O[2H]$, incorpora D en C2. No se modifica ninguno de los grupos metilo ni la otra posición C-H del anillo. El intercambio isotópico neto ajustado es



donde HDO es óxido de hidrógeno y deuterio, $[2H]O$.

Por tanto, el dibujo requerido es el anillo de tiazolio original con su hidrógeno de C2 sustituido por D.

9.2

Las estructuras adicionales necesarias para seguir el ciclo son:

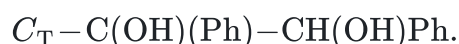
Compuesto	Nombre	SMILES
5	Benzaldehído	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
7	Intermedio enaminólico de Breslow	<chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem>
9	Benzoína, 2-hidroxi-1,2-difeniletan-1-ona	<chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

Sea C_T el C2 del anillo de tiazol y sea Ph el grupo fenilo.

Formación de 6. El carbono nucleófilo de **3** ataca al carbono carbonílico del benzaldehído. Los electrones π del carbonilo se desplazan hacia el oxígeno, que después se protona. Por tanto, dibuje un enlace sencillo entre C_T y un grupo $CH(OH)Ph$. El nitrógeno del tiazolio conserva su carga positiva.

Formación de 7. El intermedio **6** pierde el protón de su **carbono bencílico**, no el protón del hidroxilo. La redistribución electrónica resultante crea un doble enlace exocíclico entre ese carbono y C_T , mientras que el enlace $N=C_T$ del anillo pasa a ser sencillo. El nitrógeno se vuelve neutro. Este es el intermedio de Breslow, un equivalente de anión acilo.

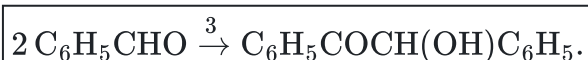
Formación de 8. El carbono externo del enaminol **7** ataca al carbono carbonílico de una segunda molécula de benzaldehído. La protonación del alcóxido recién formado da lugar a **8**. La conectividad de su cadena lateral es



El carbono directamente unido al catalizador **no tiene hidrógeno**: está unido a OH, Ph, al carbono procedente del segundo aldehído y a C_T . El nitrógeno del anillo vuelve a tener carga positiva.

Liberación de 9. La desprotonación del hidroxilo directamente adyacente al catalizador permite que ese oxígeno forme un carbonilo. La ruptura del enlace con C_T libera benzoína y regenera **3**.

La reacción global ajustada es



Aunque se denomina condensación benzoínica, esta reacción neta **no** elimina agua.

9.3

Las identidades de los azúcares dados y sus estructuras de cadena abierta son:

Compuesto	Nombre	SMILES
10	Sedoheptulosa 7-fosfato	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
11	Gliceraldehído 3-fosfato	<chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
12	Ribosa 5-fosfato	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

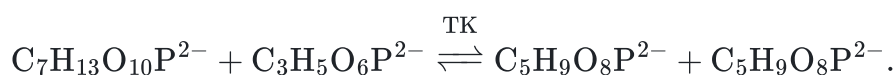
Numere los carbonos de **10** desde su extremo CH_2OH no fosforilado. La TK separa su **unidad de dos carbonos C1–C2** al romper el enlace C2–C3. El fragmento restante, constituido por los carbonos C3–C7 originales, se convierte en la aldosa de cinco carbonos **12**.

La unidad de dos carbonos transferida se combina entonces con la aldosa de tres carbonos **11**. Su carbono carbonílico se convierte en el C2 de la nueva cetosa, lo que da lugar a



que es **13**, una cetopentosa 5-fosfato.

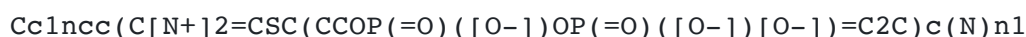
La ecuación molecular ajustada, utilizando el estado de ionización del fosfato mostrado en el enunciado, es



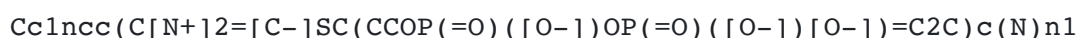
Los dos productos tienen la misma fórmula molecular, pero distintas posiciones del carbonilo: **12** es una aldosa y **13**, una cetosa.

9.4

El cofactor **1** es **difosfato de tiamina**, representado en el estado de protonación dibujado en el enunciado mediante:



Su forma desprotonada en C2, **14**, el **iluro de difosfato de tiamina**, es:



La química es análoga a la del ciclo de la benzoína.

Intermedio 15. El C2 nucleófilo del tiazol de **14** ataca al C2 del azúcar, el carbono cetónico de **10**. La protonación del oxígeno da lugar a un alcohol tetraédrico.

Para el dibujo, conserve todos los sustituyentes de la tiamina y una su C2 del tiazolio al segundo carbono de esta cadena:



donde T indica el enlace sencillo con el anillo de tiazolio. El nitrógeno del anillo tiene una carga de +1.

Intermedio 16. Rompa el enlace entre C2 y C3 del azúcar. El hidroxilo del C3 original se convierte en el oxígeno aldehídico de **12**, con pérdida de su protón. El fragmento C1–C2 permanece unido a TPP.

La redistribución electrónica da lugar a un doble enlace exocíclico entre el C2 del tiazol y el carbono retenido que lleva OH y CH₂OH. El enlace C2–N del tiazol es ahora sencillo y N es neutro. Este es el enamino de dos carbonos **16**.

Intermedio 17. El carbono externo del enamino ataca al carbono aldehídico de **11**. La protonación del nuevo alcóxido produce el aducto de cinco carbonos:



El nitrógeno del tiazolio vuelve a tener una carga de +1.

Finalmente, la desprotonación del hidroxilo del C2 del azúcar y la formación de su carbonilo rompen el enlace con el catalizador, liberando **13** y regenerando **14**.

Las cargas positivas del nitrógeno en **15** y **17** corresponden al anillo de tiazolio; sus estructuras completas también contienen grupos fosfato con carga negativa.

9.5

El grupo amonio de la lisina unida a la enzima **20** se representa mediante [* : 1] [NH₃⁺]. La desprotonación da lugar a la ε-amina neutra **21**, RNH₂.

Los azúcares liberados en este ciclo son:

Compuesto	Nombre	SMILES
18	Eritrosa 4-fosfato	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
19	Fructosa 6-fosfato	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

Formación de 22. La amina de la lisina ataca al carbono cetónico, C2, de **10**. La pérdida de agua, O, da lugar a una base de Schiff. Por tanto, sustituya el oxígeno carbonílico del C2 de **10** por N–R:



El nitrógeno imínico de **22** no tiene hidrógeno ni carga formal.

Formación de 23. La protonación se produce en el nitrógeno imínico:



El grupo iminio resultante facilita la siguiente ruptura C–C.

Formación de 24. La ruptura se produce entre los carbonos **C3** y **C4** del azúcar original. El hidroxilo de C4 se convierte en un aldehído, liberando el fragmento C4–C7 como eritrosa 4-fosfato **18**.

El fragmento C1–C3 retenido se convierte en la enamina



El doble enlace C2=C3 se forma a medida que los electrones π del iminio se desplazan hacia el nitrógeno. Por tanto, el nitrógeno es neutro y conserva su hidrógeno.

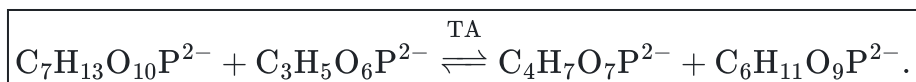
Formación de 25. El carbono terminal de la enamina, el C3 original, ataca al carbono aldehídico de **11**. El nuevo alcóxido se protona y se restablece el enlace de iminio. La estructura resultante de seis carbonos es



Así, **tanto 23 como 25 contienen un grupo iminio, grupos alcohol y un éster fosfórico**, tal como se requiere. Difieren en la longitud de la cadena carbonada.

La hidrólisis de **25** consume agua y restablece la cetona, liberando fructosa 6-fosfato **19**, la amina neutra de la lisina **21** y un protón, H^+ , $[H^+]$.

El agua liberada durante la formación de la base de Schiff se consume durante la hidrólisis. La transformación global ajustada es



9.6

Elija **dos moléculas de K3 y tres moléculas de A3** como las cinco triosas de partida. En este apartado se omite la fosforilación, tal como se indica. Las identidades de algunos azúcares representativos son:

Etiqueta	Azúcar representativo	SMILES sin estereoquímica ni fosfato
A3	Gliceraldehído	O=CC(O)CO
K3	Dihidroxiacetona	OCC(=O)CO
A4	Eritrosa	O=CC(O)C(O)CO
A5	Ribosa	O=CC(O)C(O)C(O)CO
K5	Xilulosa	OCC(=O)C(O)C(O)CO
K6	Fructosa	OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO
K7	Sedoheptulosa	OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO

La secuencia funciona de la siguiente manera:

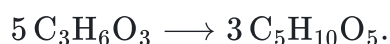
Etapas	Reacción	Explicación
1	$K_3 + A_3 \xrightarrow{TA} K_6$	La actividad aldolasa de la TA une dos triosas y produce una cetosa de seis carbonos.
2	$K_6 + A_3 \xrightarrow{TK} A_4 + K_5$	La TK transfiere dos carbonos de K6 a A3. Conserve K5 como producto final.
3	$K_3 + A_4 \xrightarrow{TA} K_7$	La actividad aldolasa de la TA une la K3 restante a A4 y produce una cetosa de siete carbonos.
4	$K_7 + A_3 \xrightarrow{TK} A_5 + K_5$	La TK transfiere dos carbonos de K7 a la A3 restante, dando lugar a otras dos pentosas.

Para el diagrama de la hoja de respuestas, conecte estas cuatro etapas en orden a través de **K6**, **A4** y **K7**. Dibuje una **rama de salida de K5 en la etapa 2** y termine la etapa 4 con **A5 y K5**. Etiquete las reacciones sucesivas como **TA, TK, TA, TK**.

Al cancelar los intermedios se obtiene



Al omitir la fosforilación, el balance molecular es



Por tanto, se conservan

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

átomos de carbono. Todos los azúcares contienen entre tres y siete carbonos y todas las reacciones mostradas son enzimáticas. Las dos etapas de aldolasa son adiciones; no implican una eliminación neta de agua.

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