

IChO 2026

Problemas teóricos y soluciones · Taskent, Uzbekistán · 9 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2026/

Problema 1: Un viaje a través del tiempo: Los secretos de Avicenna

T1. Un viaje a través del tiempo: Los secretos de Avicenna

7%

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25



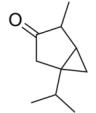
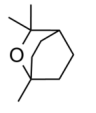
Una química se encontró en el siglo XI, donde conoció al célebre médico Avicenna. En el laboratorio de Avicenna, descubrió un elixir azul y una misteriosa piedra amarilla. Los trajo consigo de vuelta a 2026. Decidida a descubrir su composición, comenzó su investigación.

Parte 1. El elixir azul

En primer lugar, la química elaboró una tabla con los nombres de las únicas cuatro plantas que vio en el laboratorio de Avicenna que podrían haberse utilizado para preparar el elixir, y los compuestos que pueden extraerse de estas plantas.

Plantas	Compuestos que pueden extraerse		
<i>Zingiber</i>	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Hypericum</i>	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Chamomilla</i>	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Artemisia</i>	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Plants	Compounds that can be extracted		
<i>Zingiber</i>			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Hypericum</i>			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Chamomilla</i>			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Mediante cromatografía, determinó que el elixir consta de cuatro sustancias diferentes (**X**, **Y**, **Z** y **W**).

La química descubrió entonces que **X** puede isomerizarse a **Y** en un medio ácido y que **Y** tiene un plano de simetría.

1.1 Identifique **X** e **Y**. — 3.0 pt

La cromatografía también reveló que era la sustancia **Z** la que confería al elixir su color azul. **Z** es un derivado de la conocida sustancia **A**, que tiene dos planos de simetría perpendiculares. Al calentarse, **A** se isomeriza al compuesto aromático **B**, que tiene tres planos de simetría mutuamente perpendiculares. Cuando se clora la sustancia **Z**, se observa en el espectro de masas un par de picos con una relación de intensidades de 3:1 a m/z 218 y 220, respectivamente.

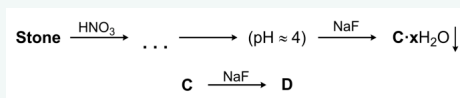
1.2 Identifique **Z** y dibuje las estructuras de las sustancias **A** y **B**. — 4.0 pt

La química extrajo **W** del elixir. Al añadir **W** a una disolución acuosa de Fe^{3+} , se observó un cambio de color característico. El análisis de **W** por espectrometría de masas reveló una relación de intensidades de $[\text{M}]^+ : [\text{M} + 1]^+ = 9 : 1$, donde **M** es el ion molecular. Suponga que el carbono consta exclusivamente de ^{12}C y ^{13}C , que la abundancia isotópica natural de ^{12}C es del 98.9% y que todos los demás elementos son monoisotópicos.

1.3 Determine el número de átomos de carbono (n) a partir de los datos de espectrometría de masas e identifique **W**. Muestre sus cálculos. — 3.0 pt

Parte 2. La piedra misteriosa

Avicenna le había dicho que la **piedra** era un compuesto estequiométrico. La disolvió en ácido nítrico diluido. Después, ajustó el pH de la disolución a ~4 y añadió NaF. Esto dio lugar a la formación del precipitado $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que contenía un 39.16% de agua en masa. **C** anhidro reacciona con un exceso de NaF para dar el compuesto **D**, que contiene un 32.85% de sodio y un 12.85% del metal **Q** en masa, y se utiliza en la producción industrial de **Q**.



1.4 Identifique el metal **Q** y los compuestos $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y **D**. — 4.0 pt

Avicenna le dijo que había encontrado la **piedra** en un yacimiento de carbón. La **piedra** contiene el anión de un ácido **F** muy simétrico. La reacción de **F** con P_2O_5 da el compuesto binario **G**, que contiene un 49.98% de oxígeno en masa y tiene un eje de simetría de orden tres. **F** puede prepararse oxidando el compuesto **E** con permanganato de potasio en disolución ácida. **E** contiene un 11.18% de hidrógeno en masa y tiene un eje de simetría de orden seis.



1.5 Dibuje las estructuras de **E**, **F** y **G**. — 7.0 pt

A continuación, analizó la **piedra** mediante termogravimetría al aire. Una muestra de 10.00 g comenzó a perder masa a aproximadamente 100°C y dejó de perderla al alcanzar 5.75 g a 200°C . Se observó una segunda disminución de masa a 400°C , con una masa final de 1.50 g del compuesto **H** que permaneció constante a temperaturas superiores.

Tabla periódica de los elementos

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

- **1.1:** **X** = **6**, linalol; **Y** = **3**, 1,8-cineol (eucaliptol).
- **1.2:** **Z** = **7**, camazuleno; **A** es azuleno; **B** es naftaleno.
- **1.3:** $n = \boxed{10}$; **W** = **5**, eugenol.
- **1.4:** **Q** es aluminio; $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \boxed{\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$, por lo que $x = 3$; **D** es criolita, $\boxed{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$.
- **1.5:** **E** es hexametilbenceno, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$; **F** es ácido melítico, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$; **G** es trianhídrido melítico, C_{12}O_9 .
- **1.6:** La **piedra** es melita, $\boxed{\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}}$; **H** es óxido de aluminio, $\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

1.1

C=CC(C)(O)CCC=C(C)CCC12CCC(CC1)C(C)(C)O2
$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \quad (\mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{Y}).$$

En el 1,8-cineol, un plano de simetría contiene el puente que incluye el oxígeno y los dos carbonos cabeza de puente, e intercambia los dos puentes carbonados equivalentes. Esto satisface la pista relativa a la simetría. La configuración del linalol no está especificada en el dibujo proporcionado, por lo que su SMILES no asigna un enantiómero.

$$C1=CC=C2C=CC=C2C=C1$$

El azuleno tiene dos planos de simetría perpendiculares: el plano molecular y un plano perpendicular a él que biseca ambos anillos.

Al calentarse, el azuleno se isomeriza a **B, naftaleno**, $C_{10}H_8$:

c1ccc2ccccc2c1



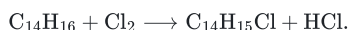
El naftaleno consta de dos anillos aromáticos de seis miembros fusionados. Su plano molecular y los dos planos perpendiculares a él que pasan por sus ejes moleculares largo y corto constituyen tres planos de simetría mutuamente perpendiculares.

Por tanto, el componente azul es **Z, compuesto 7, camazuleno**, o 7-etil-1,4-dimetilazuleno, $C_{14}H_{16}$:

CCC1=CC2=C(C)C=CC2=C(C)C=C1

Los datos de cloración confirman de manera independiente esta identificación. Un par de picos del ion molecular separados por dos unidades de masa y con intensidades de aproximadamente 3 : 1 es característico de **un átomo de cloro**, debido a ^{35}Cl y ^{37}Cl .

La monocloración por sustitución da:



Las masas nominales de los dos isotopólogos del cloro son

$$\begin{aligned} 14(12) + 15(1) + 35 &= 218, \\ 14(12) + 15(1) + 37 &= 220. \end{aligned}$$

Estos son exactamente los picos indicados. Sus masas permiten establecer la fórmula del compuesto clorado sin necesidad de conocer la posición de sustitución del cloro.

1.3

Sean

$$p = P(^{12}\text{C}) = 0.989, \quad q = P(^{13}\text{C}) = 0.011.$$

Para una molécula que contiene n átomos de carbono, las probabilidades de no contener ningún átomo de ^{13}C y de contener exactamente un átomo de ^{13}C son

$$P_0 = p^n, \quad P_1 = nqp^{n-1}.$$

Por tanto,

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} = \frac{P_1}{P_0} = n \frac{q}{p} = \frac{1}{9}.$$

De ahí que

$$n = \frac{0.989}{9(0.011)} = 9.9899 \approx \boxed{10}.$$

La pequeña desviación respecto de un número entero refleja el redondeo de la abundancia y de la relación de intensidades proporcionadas.

El color característico con hierro(III) acuoso identifica un **grupo fenólico**, mediante la formación de complejos coloreados de hierro-fenolato. Los compuestos **1** y **5** contienen grupos hidroxilo fenólicos, pero solo **5** contiene diez átomos de carbono.

Por tanto, **W es el compuesto 5, eugenol**, o 2-metoxi-4-(prop-2-en-1-il)fenol, $C_{10}H_{12}O_2$:

COc1cc(CC=C)ccc1O

1.4

El compuesto **D** es un fluoruro de sodio y un metal. Su porcentaje en masa de flúor es

$$w_F = 100.00 - 32.85 - 12.85 = 54.30\%.$$

Para 100.00 g de **D**,

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}} &= \frac{32.85 \text{ g}}{22.99 \text{ g mol}^{-1}} = 1.4289 \text{ mol}, \\ n_F &= \frac{54.30 \text{ g}}{19.00 \text{ g mol}^{-1}} = 2.8579 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Por tanto, $\text{Na} : \text{F} = 1 : 2$. En consecuencia, una fórmula escrita con un átomo de metal es $\text{Na}_a\text{QF}_{2a}$, con el metal en estado de oxidación $+a$. Su masa molar atómica debe satisfacer

$$\frac{M_Q}{a} = \frac{12.85}{32.85}(22.99) = 8.993 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para $a = 3$, esto da $M_Q = 26.98 \text{ g mol}^{-1}$, lo que identifica al **aluminio**.

Por tanto, **Q es aluminio**, **Al**, SMILES **[Al]**, y **D es criolita**, hexafluoroaluminato de sodio, Na_3AlF_6 .

Su masa molar es

$$M_D = 3(22.99) + 26.98 + 6(19.00) = 209.95 \text{ g mol}^{-1}.$$

Los porcentajes calculados son

$$w_{\text{Na}} = \frac{68.97}{209.95}(100\%) = 32.85\%, \quad w_{\text{Al}} = \frac{26.98}{209.95}(100\%) = 12.85\%.$$

La criolita se utiliza como medio electrolítico fundido en la producción de aluminio, lo que concuerda con la pista industrial.

Su SMILES de composición iónica es:

[Na+].[Na+].[Na+].[Al+3].[F-].[F-].[F-].[F-].[F-].[F-]

La criolita contiene unidades octaédricas de $[\text{AlF}_6]^{3-}$. El SMILES con componentes desconectados registra la composición y las cargas, no esta geometría de coordinación ni la red cristalina.

C es fluoruro de aluminio, AlF_3 :

[Al+3].[F-].[F-].[F-]

Dado que

$$M_{\text{AlF}_3} = 26.98 + 3(19.00) = 83.98 \text{ g mol}^{-1},$$

la fracción de agua del hidrato da

$$\frac{18.016x}{83.98 + 18.016x} = 0.3916.$$

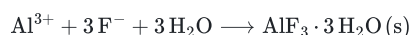
Por tanto,

$$x = \frac{0.3916(83.98)}{0.6084(18.016)} = 3.0003 \approx \boxed{3}.$$

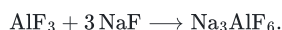
El precipitado es **fluoruro de aluminio trihidratado**, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

[Al+3].[F-].[F-].[F-].O.O.O

Las reacciones ajustadas pertinentes son



y



1.5

E es hexametilbenceno, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:

Cc1c(C)c(C)c(C)c(C)c1C

Para dibujar **E**, coloque un grupo metilo en cada carbono de un anillo de benceno. Los seis sustituyentes equivalentes confieren al patrón de sustitución la simetría de orden seis requerida respecto de un eje perpendicular al anillo.

Su porcentaje en masa de hidrógeno es

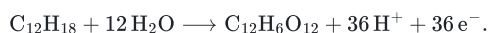
$$w_{\text{H}} = \frac{18(1.008)}{12(12.01) + 18(1.008)}(100\%) = 11.1818\% \approx 11.18\%.$$

La oxidación de los seis grupos metilo bencílicos a grupos carboxilo produce **F**, **ácido melítico**, o ácido bencenohexacarboxílico, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$:

O=C(O)c1c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c1C(=O)O

Para dibujar **F**, sustituya cada grupo metilo de **E** por $-\text{COOH}$.

Cada carbono de un grupo metilo experimenta una oxidación de seis electrones, lo que da 36 electrones por molécula de **E**. La semirreacción de oxidación ajustada es



Al combinarla con la reducción del permanganato en medio ácido se obtiene



La deshidratación de tres pares de grupos carboxilo adyacentes da **G**, **trianhídrido melítico**, C_{12}O_9 :

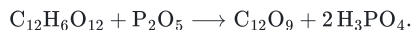
O=C1OC(=O)c2c1c1c(c3c2C(=O)OC3=O)C(=O)OC1=O

Para dibujar **G**, conserve el anillo central de benceno y forme anhídridos cíclicos a partir de los pares de grupos carboxilo en las posiciones 1, 2, 3, 4 y 5, 6. Cada par se convierte en un anillo de cinco miembros que contiene el enlace $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, fusionado con una arista del anillo de benceno. Una rotación de 120° intercambia los tres anillos de anhídrido, lo que da un eje de orden tres perpendicular al anillo central.

Formalmente, **F** pierde tres moléculas de agua:



Si se incluye la captación de estas por el agente deshidratante, el balance neto es



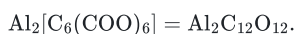
El porcentaje de oxígeno de **G** es

$$w_{\text{O}} = \frac{9(16.00)}{12(12.01) + 9(16.00)}(100\%) = 49.9792\% \approx 49.98\%.$$

Por tanto, tanto la composición elemental como la simetría concuerdan.

1.6

El ácido melítico es hexabásico. Su anión completamente desprotonado tiene carga 6−, por lo que el balance de cargas con aluminio(III) da la sal anhidra



Su masa molar es

$$M_{\text{anhidra}} = 2(26.98) + 12(12.01) + 12(16.00) = 390.08 \text{ g mol}^{-1}.$$

La primera pérdida de masa corresponde a la deshidratación:

$$m_{\text{agua}} = 10.00 - 5.75 = 4.25 \text{ g,}$$

$$n_{\text{agua}} = \frac{4.25}{18.016} = 0.2359 \text{ mol.}$$

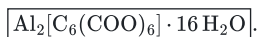
La cantidad de sal anhidra es

$$n_{\text{sal}} = \frac{5.75}{390.08} = 0.0147406 \text{ mol.}$$

Por tanto, el número de moléculas de agua por unidad fórmula es

$$x = \frac{0.235901}{0.0147406} = 16.0036 \approx \boxed{16}.$$

En consecuencia, la piedra es **melita**, melitato de aluminio hexadecahidratado:

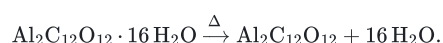


Su SMILES de composición de la unidad fórmula es:

[Al+3].[Al+3].O=C([O-])c1c(C(=O)[O-])c(C(=O)[O-])c(C(=O)[O-])c(C(=O)[O-])c1C(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O

Esta notación indica los dos iones de aluminio, el anión melitato y las dieciséis moléculas de agua; no asigna su coordinación en estado sólido.

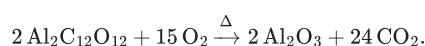
La ecuación de deshidratación es



En presencia de aire, el anión orgánico se oxida y deja **H, óxido de aluminio**, Al_2O_3 :

[Al+3].[Al+3].[O-2].[O-2].[O-2]

La oxidación ajustada es



Por tanto,

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Utilizando

$$M_{\text{piedra}} = 390.08 + 16(18.016) = 678.336 \text{ g mol}^{-1},$$

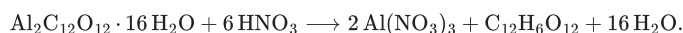
las dos masas de residuo previstas a partir de 10.00 g son

$$m_{\text{anhidra}} = 10.00 \frac{390.08}{678.336} = 5.7505 \text{ g} \approx 5.75 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.00 \frac{101.96}{678.336} = 1.5031 \text{ g} \approx 1.50 \text{ g.}$$

Ambas concuerdan con las mesetas medidas. La segunda pérdida de masa es una pérdida **net**a: entra oxígeno del aire mientras sale dióxido de carbono.

La disolución previa en ácido nítrico también es coherente con esta fórmula:



La solución se comprobó con la solución oficial.

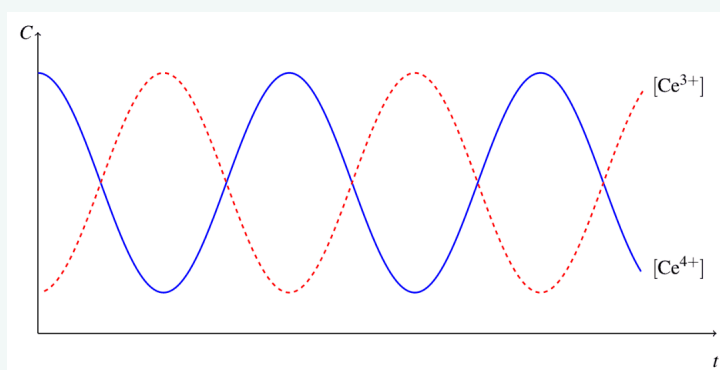
Problema 2: Cinética de la reacción de Belousov-Zhabotinsky

T2. Cinética de la reacción de Belousov-Zhabotinsky

6%

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

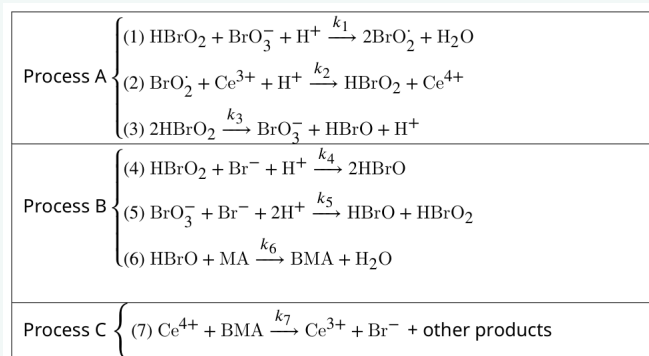
Cuando se mezclan las sustancias KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (ácido malónico, - MA), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ y H_2SO_4 , la concentración, C , de las especies de Ce oscila, y el color de la disolución alterna entre amarillo (debido a Ce^{4+}) e incoloro (debido a Ce^{3+}). A continuación se muestra una representación esquemática:



2.1 — 2.0 pt

Escriba la ecuación global ajustada de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (reacción BZ). Nota: en esta reacción, MA se oxida a CO_2 , BrO_3^- se reduce a Br^- y Ce(IV) es un catalizador.

El mecanismo de la reacción BZ se muestra a continuación (BMA = $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):



$k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En la reacción BZ, el **Proceso C** tiene lugar de forma continua, mientras que los **Procesos A y B** se alternan.

Suponga que:

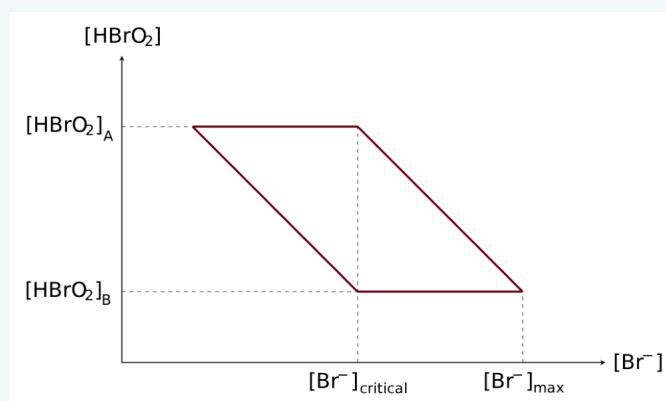
- cuando tiene lugar el **Proceso A**, la disolución es amarilla y el **Proceso B** prácticamente no tiene lugar;
- cuando tiene lugar el **Proceso B**, la disolución es incolora y el **Proceso A** prácticamente no tiene lugar;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- las concentraciones de los reactivos (excepto Ce^{4+}) y el pH se mantienen constantes durante toda la reacción BZ.

2.2 — 11.0 pt

Utilizando la aproximación del estado estacionario, **calcule** las concentraciones molares estacionarias de HBrO_2 en los **Procesos A y B**, $[\text{HBrO}_2]_A$ y $[\text{HBrO}_2]_B$.

Si no ha podido calcular $[\text{HBrO}_2]_A$ y $[\text{HBrO}_2]_B$, puede utilizar los valores $[\text{HBrO}_2]_A = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{HBrO}_2]_B = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ para los cálculos siguientes.

Durante la reacción BZ, las concentraciones de HBrO_2 y Br^- oscilan de forma estrictamente correlacionada, como se representa esquemáticamente en el retrato de fases de $[\text{HBrO}_2]$ frente a $[\text{Br}^-]$:



Aquí, $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ es la concentración máxima y $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ es la concentración crítica de Br^- a la que se produce un cambio de proceso de **A a B** o de **B a A**. Para pasar del **Proceso A al Proceso B**, la velocidad de reacción de la etapa elemental (4) debe superar la de la etapa elemental (1), y viceversa.

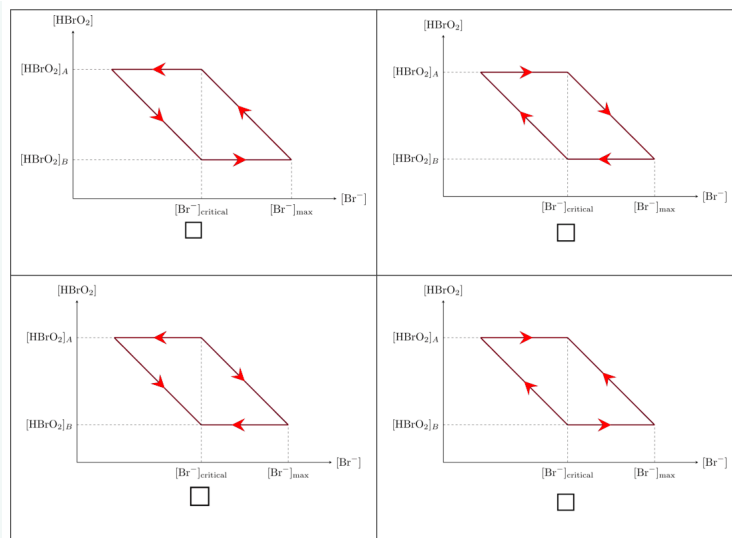
2.3 — 4.0 pt

Calcule $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$.

Si no ha podido calcular $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$, utilice $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ para los cálculos siguientes.

2.4 — 2.0 pt

¿En **qué sentido** cambiarán con el tiempo las concentraciones de $[\text{HBrO}_2]$ y $[\text{Br}^-]$ en el retrato de fases de $[\text{HBrO}_2]$ frente a $[\text{Br}^-]$? **Marque** la casilla correcta.



El sistema no recorre el retrato de fases de $[\text{HBrO}_2]$ frente a $[\text{Br}^-]$ a velocidad constante; es decir, la concentración de $[\text{Br}^-]$ disminuye lentamente desde $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ hasta $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ y, a continuación, vuelve a alcanzar casi inmediatamente $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$.

2.5 — 9.0 pt

Calcule, a partir de los datos, el período de las oscilaciones, τ , de la reacción BZ, en segundos.

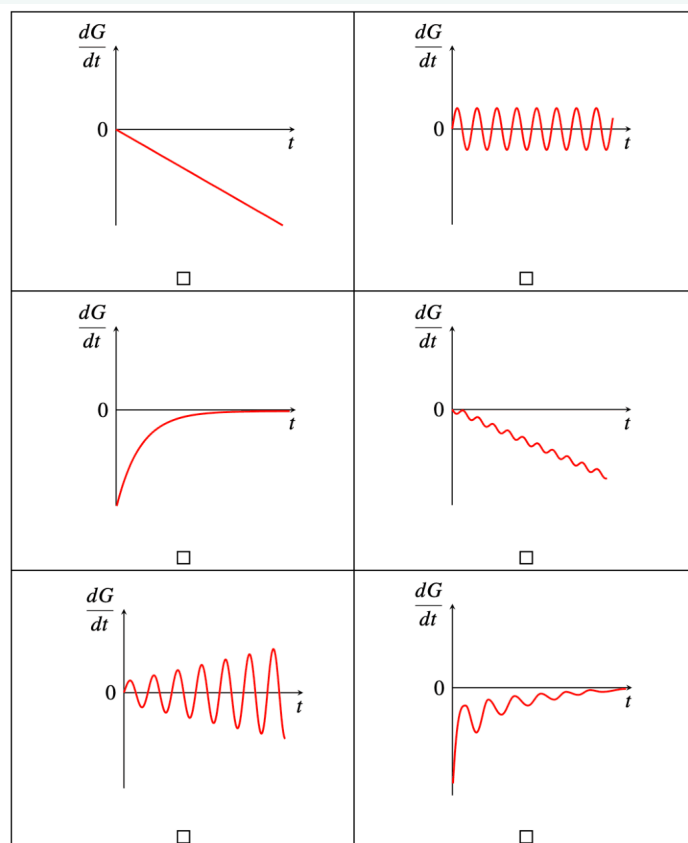
2.6 — 4.0 pt

¿Qué efecto tendrán las siguientes acciones **(1-4)** sobre un sistema **abierto** en el que tiene lugar una reacción BZ? **Marque** solo una casilla **(a-e)** para cada caso.

- | | |
|--|--|
| 1. Adición de una pequeña cantidad de Ce^{4+} durante el Proceso A . | [a] prolonga el Proceso A |
| 2. Adición de una pequeña cantidad de Ag^+ durante el Proceso B . | [b] prolonga el Proceso B |
| 3. Adición de una pequeña cantidad de Br^- durante el Proceso B . | [c] el Proceso A cambia al Proceso B |
| 4. Adición continua de Br^- . | [d] el Proceso B cambia al Proceso A |
| | [e] las oscilaciones se detienen |

2.7 — 3.0 pt

¿Qué gráfica ilustra cualitativamente la velocidad de variación de la energía de Gibbs $\left(\frac{dG}{dt}\right)$ de un sistema **cerrado** en el que tiene lugar una reacción oscilante? **Marque** la casilla correcta.



Respuestas

- **2.1:** $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \longrightarrow 9 \text{CO}_2 + 4 \text{Br}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- **2.2:** $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$.
- **2.3:** $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **2.4:** **Diagrama superior derecho** de la figura de la hoja de respuestas para 2.4: recorrido **en sentido horario**.
- **2.5:** $\tau \approx 48 \text{ s}$.
- **2.6:** Opciones previstas: **1–c; 2–d; 3–b; 4–e**, siempre que la perturbación sea suficientemente intensa, como se explica a continuación.
- **2.7:** **Gráfica inferior derecha** de la figura de la hoja de respuestas para 2.7: dG/dt presenta oscilaciones amortiguadas por debajo de cero y se aproxima a cero.

Solución

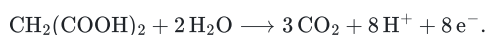
Las especies utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES.

Especie	Nombre	SMILES
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MA	Ácido malónico	<chem>O=C(O)CC(=O)O</chem>
$\text{CHBr}(\text{COOH})_2$, BMA	Ácido bromomalónico	<chem>O=C(O)C(Br)C(=O)O</chem>
BrO_3^-	Ion bromato	<chem>[O-][Br](=O)=O</chem>
Br^-	Ion bromuro	<chem>[Br-]</chem>
HBrO_2	Ácido bromoso	<chem>O[Br]=O</chem>
HBrO	Ácido hipobromoso	<chem>OBr</chem>
$\text{BrO}_2^\bullet$	Radical dióxido de bromo	<chem>O=[Br]=O</chem>
CO_2	Dióxido de carbono	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
H^+	Ion hidrógeno (protón)	<chem>[H+]</chem>
Ce^{4+}	Ion cerio(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Ion cerio(III)	<chem>[Ce+3]</chem>
Ag^+	Ion plata(I)	<chem>[Ag+]</chem>
AgBr	Bromuro de plata	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>

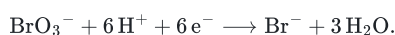
El SMILES del bromuro de plata especifica los iones que lo constituyen, no la red cristalina del sólido. Los SMILES iónicos no muestran la solvatación.

2.1

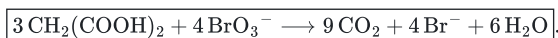
La oxidación completa de una molécula de ácido malónico a tres moléculas de dióxido de carbono libera ocho electrones:



La reducción del bromato a bromuro consume seis electrones:



Multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la semirreacción de reducción por 4. Al cancelar 24 electrones, 24 iones hidrógeno y el agua común a ambos miembros, se obtiene



El cerio alterna cíclicamente entre sus estados de oxidación y se regenera, por lo que no aparece en la ecuación neta.

2.2

Definimos

$$\begin{aligned} x &= [\text{HBrO}_2], & r &= [\text{BrO}_2^\bullet], & b &= [\text{Br}^-], \\ a &= [\text{BrO}_3^-] = 0.06 \text{ M}, & h &= [\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}. \end{aligned}$$

Sea v_i la velocidad de reacción de la etapa elemental i , con los factores estequiométricos incluidos por separado en los balances de las especies.

Para el **Proceso A**,

$$v_1 = k_1 x a h, \quad v_2 = k_2 r [\text{Ce}^{3+}] h, \quad v_3 = k_3 x^2.$$

Al aplicar la aproximación del estado estacionario al radical dióxido de bromo, se obtiene

$$\frac{dr}{dt} = 2v_1 - v_2 \simeq 0 \quad \Longrightarrow \quad v_2 = 2v_1.$$

El balance del ácido bromoso es

$$\frac{dx}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0.$$

El factor 2 que precede a v_3 es esencial: cada vez que tiene lugar la etapa (3), se consumen dos moléculas de ácido bromoso. Al sustituir $v_2 = 2v_1$,

$$k_1 x a h - 2k_3 x^2 = 0.$$

Por tanto, la concentración estacionaria no nula correspondiente al Proceso A activo es

$$x_A = \frac{k_1 a h}{2k_3}.$$

Numéricamente,

$$x_A = \frac{(1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2(4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

Para el **Proceso B**, la etapa (5) produce ácido bromoso y la etapa (4) lo consume:

$$v_4 = k_4 x b h, \quad v_5 = k_5 a b h^2.$$

Por tanto,

$$\frac{dx}{dt} = v_5 - v_4 \simeq 0,$$

y, al cancelar los factores no nulos b y h ,

$$x_B = \frac{k_5 a h}{k_4}.$$

Así,

$$x_B = \frac{(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ M} \approx \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}.$$

2.3

En el umbral de cambio, las etapas (1) y (4) tienen la misma velocidad:

$$k_1 x a h = k_4 x b_{\text{critical}} h.$$

Al cancelar x y h , se obtiene

$$b_{\text{critical}} = \frac{k_1 a}{k_4} = \frac{1.0 \times 10^4}{2.0 \times 10^9} (0.06 \text{ M}) = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

Por debajo de esta concentración, predomina la etapa (1), que favorece el Proceso A. Por encima de ella, predomina la etapa (4), que favorece el Proceso B.

2.4

Durante el Proceso A, la disolución contiene una cantidad apreciable de cerio(IV), por lo que el Proceso C produce bromuro. La concentración de bromuro aumenta a lo largo de la rama superior hasta que el sistema cambia al Proceso B.

Durante el Proceso B, se consume bromuro mientras la concentración de ácido bromoso permanece baja. El sistema se desplaza hacia la izquierda a lo largo de la rama inferior hasta que el bromuro desciende al umbral de cambio y se reanuda el Proceso A.

Por consiguiente, las flechas deben apuntar:

- hacia la derecha a lo largo del borde horizontal superior;
- hacia abajo y hacia la derecha a lo largo del borde inclinado derecho;
- hacia la izquierda a lo largo del borde horizontal inferior;
- hacia arriba y hacia la izquierda a lo largo del borde inclinado izquierdo.

Este es un **recorrido en sentido horario**, representado en el **diagrama superior derecho de la figura de la hoja de respuestas para 2.4**.

2.5

El período está dominado por la disminución lenta del bromuro durante el Proceso B. Se considera que el retorno posterior a la concentración máxima requiere un tiempo despreciable.

El balance completo del bromuro durante B es

$$\frac{db}{dt} = -v_4 - v_5 + v_7.$$

En la aproximación prevista, durante el intervalo incoloro B hay muy poco cerio(IV), por lo que

$$v_7 = k_7 [\text{Ce}^{4+}] [\text{BMA}]$$

se desprecia durante este intervalo lento. Del cálculo del estado estacionario se obtiene $v_4 = v_5$. Por tanto,

$$\frac{db}{dt} \simeq -2v_5 = -2k_5 a h^2 b.$$

Tanto la etapa (4) como la (5) consumen bromuro; de ahí procede el factor 2.

La constante efectiva de disminución de primer orden es

$$k_{\text{eff}} = 2k_5 a h^2 = 2(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})^2 = 0.16128 \text{ s}^{-1}.$$

La integración da

$$b(t) = b_{\text{max}} e^{-k_{\text{eff}} t}.$$

Al hacer $b(\tau) = b_{\text{critical}}$,

$$\tau \simeq \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{critical}}} \right).$$

Por tanto,

$$\tau = \frac{\ln\left(\frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-7}}\right)}{0.16128 \text{ s}^{-1}} = 48.0844 \text{ s} \approx \boxed{48 \text{ s}}.$$

2.6

1. Adición de cerio(IV) durante el Proceso A: (c).

El aumento de $[\text{Ce}^{4+}]$ acelera el Proceso C y, por tanto, la producción de bromuro. Si esto eleva la concentración de bromuro por encima de su valor crítico, la etapa (4) supera en velocidad a la etapa (1) y el **Proceso A cambia al Proceso B**.

2. Adición de plata(I) durante el Proceso B: (d).

La plata(I) elimina bromuro por precipitación:



Si la concentración de bromuro desciende por debajo de su valor crítico, la etapa (1) pasa a ser predominante y el **Proceso B cambia al Proceso A**.

3. Adición de bromuro durante el Proceso B: (b).

La concentración de bromuro se sitúa aún más por encima del umbral de cambio. Se necesita más tiempo para consumirlo hasta alcanzar dicho umbral, por lo que la adición **prolonga el Proceso B**.

4. Adición continua de bromuro: (e).

Un aporte continuo suficiente mantiene el bromuro por encima de la concentración crítica, lo que sostiene el Proceso B e impide los cambios alternantes. Las **oscilaciones se detienen**.

2.7

Para un sistema cerrado en el que tiene lugar una reacción espontánea a temperatura y presión constantes,

$$\frac{dG}{dt} \leq 0.$$

Las concentraciones pueden oscilar y la velocidad de disminución de la energía de Gibbs puede variar, mientras la propia energía de Gibbs sigue disminuyendo. A medida que se aproxima el equilibrio,

$$\frac{dG}{dt} \longrightarrow 0.$$

Por tanto, la gráfica prevista muestra oscilaciones de dG/dt que permanecen por debajo de cero y se atenúan a medida que la curva se aproxima a cero: la **gráfica inferior derecha de la figura de la hoja de respuestas para 2.7**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Adentrándonos en la química reticular

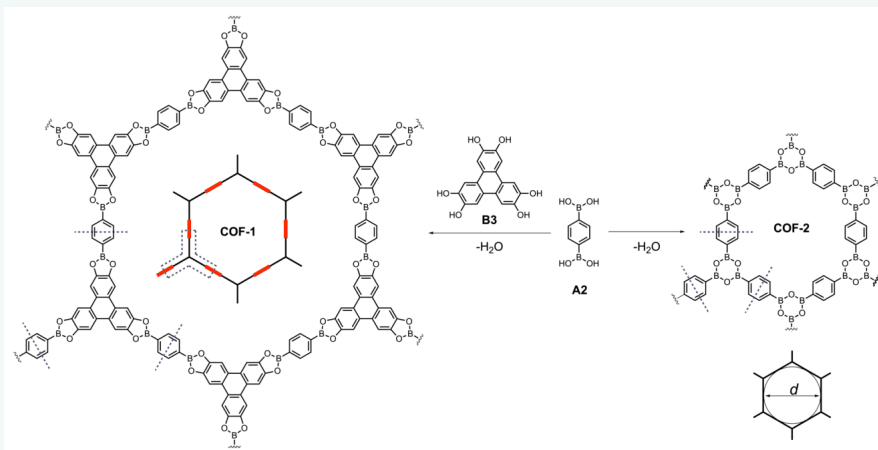
T3. Adentrándonos en la química reticular

7%

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Las redes orgánicas covalentes (COF) son una clase de polímeros que forman estructuras bidimensionales o tridimensionales mediante reacciones entre precursores orgánicos, en las que se generan enlaces covalentes para dar materiales porosos y cristalinos. En la figura siguiente se muestran dos ejemplos de COF bidimensionales de tipo panal formados por anillos de éster de boronato y de boroxina (las unidades de repetición se indican mediante líneas discontinuas).

Las líneas negras y rojas gruesas representan diferentes unidades de construcción en todas las figuras de topologías de COF.

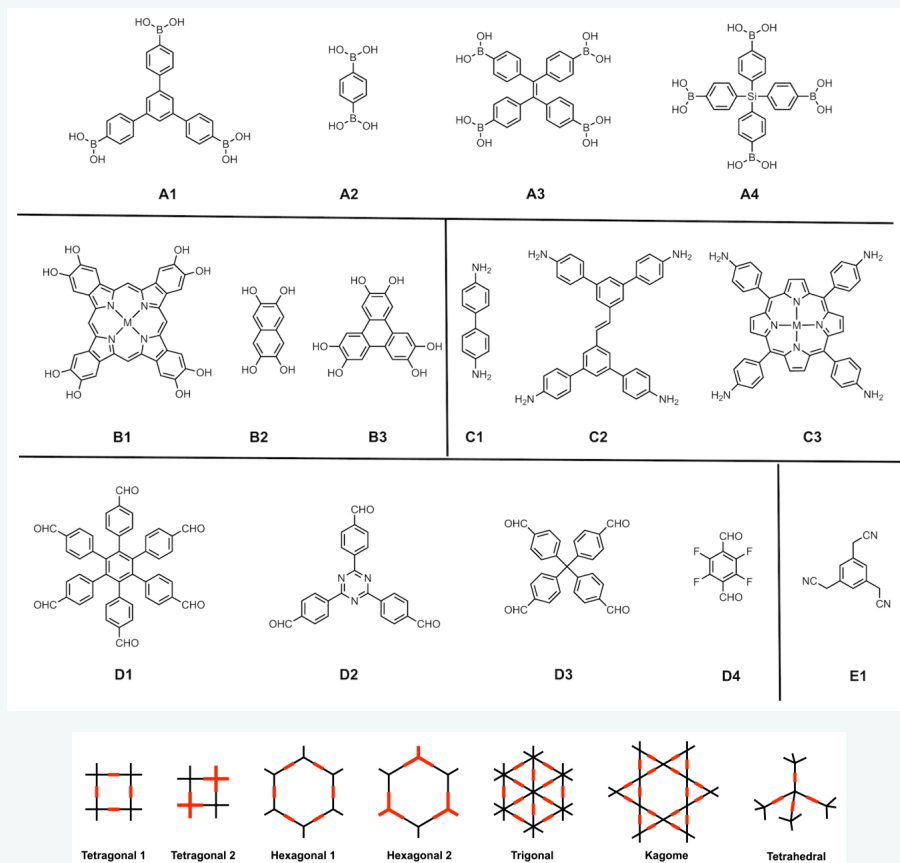


3.1 Determine la fórmula empírica de **COF-1** y calcule el porcentaje en masa (% , con dos decimales) de carbono en **COF-1**. **2.0 pt**

3.2 Calcule el diámetro interior, d , en Å, del panal de **COF-2**, con las siguientes suposiciones: **3.0 pt**

- $C-C/C=C$ (arenos) = 1.39 Å
- $C-B$ = 1.56 Å
- $B-O$ = 1.38 Å
- Tenga en cuenta que el diámetro de un círculo, d , inscrito en un hexágono viene dado por $d = \sqrt{3}a$, donde a es la longitud del lado del hexágono.
- Desprecie la anchura de los conectores.

Las estructuras que se muestran a continuación pueden formar COF bidimensionales y tridimensionales. Para esta pregunta, considere únicamente la formación de COF con ésteres de boronato, iminas y enlaces $C=C$ mediante reacciones de condensación. **A-E** representan clases de compuestos con diferentes grupos funcionales.

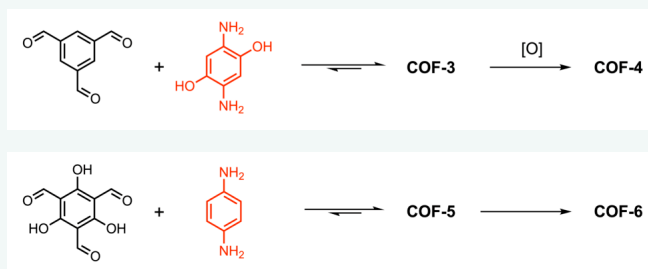


Tetragonal significa *tetragonal*, **Hexagonal** significa *hexagonal*, **Trigonal** significa *trigonal*, **Kagome** significa *Kagome*, **Tetrahedral** significa *tetraédrica*.

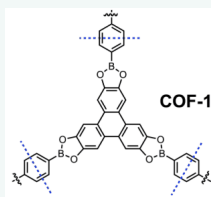
3.3 Rellene todas las celdas de la tabla con nuevos ejemplos de combinaciones de monómeros que den las topologías mostradas arriba o con «XXX» si tiene la certeza de que ninguna combinación adicional satisface esa topología. Se evaluarán tanto las combinaciones como las entradas «XXX». Las respuestas incorrectas (tanto las combinaciones como las entradas «XXX») se penalizarán. Las celdas de la tabla que se dejen en blanco no se evaluarán. **23.0 pt**

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraédrica
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

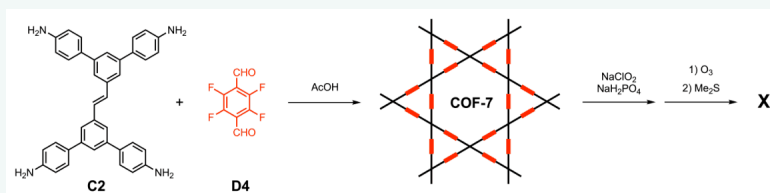
Aunque las COF basadas en iminas se sintetizan fácilmente, también son susceptibles a la hidrólisis en condiciones fuertemente ácidas y básicas. La incorporación de grupos hidroxilo a los monómeros de aldehído o de amina permite superar este problema. El espectro IR de **COF-3** presentaba bandas de tensión correspondientes al grupo funcional imina, pero el de **COF-4** no. **COF-4** contiene un tipo diferente de enlaces $C=N$, y el análisis elemental reveló como único cambio la pérdida de seis átomos de hidrógeno adicionales por unidad de repetición con respecto a **COF-3**. **COF-5** se isomeriza irreversiblemente a **COF-6**, cuyo espectro IR no presentaba bandas de tensión de imina.



3.4 Dibuje las unidades de repetición de las **COF 3–6**. Indique los límites de cada unidad de repetición con una línea discontinua, como se muestra a continuación para **COF-1**. **12.0 pt**

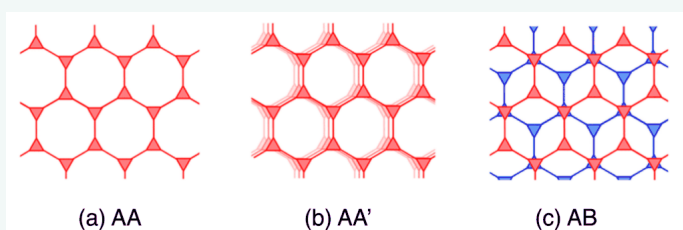


El macrociclo **X** se sintetizó mediante modificación postsintética de **COF-7 (C2 + D4)** seguida de degradación.

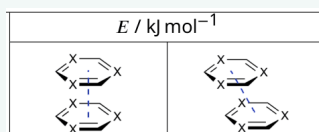


3.5 Dibuje la unidad de repetición más pequeña del macrociclo **X**. **6.0 pt**

Las interacciones π - π dan lugar a diferentes modos de apilamiento de las capas de COF, algunos de los cuales se muestran a continuación.

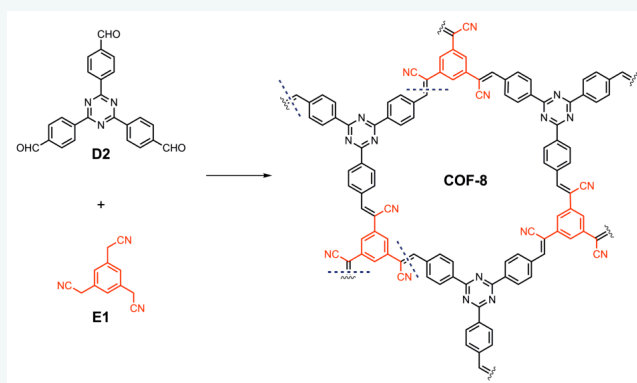


Dependiendo de la geometría de apilamiento, la energía de interacción puede ser diferente, como se muestra a continuación.



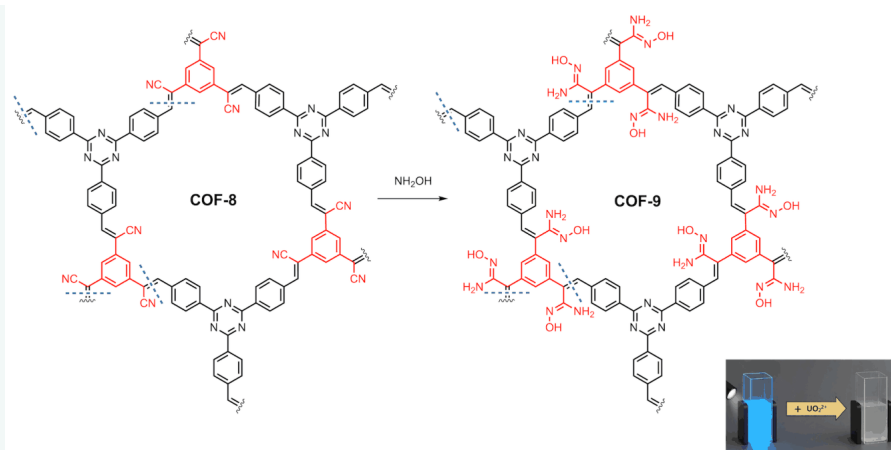
Geometría de interacción	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$
benceno ($X = \text{CH}$) – benceno (b-b)	-7.9	-12.6
benceno-triazina ($X = \text{N}$) (b-t)	-49.8	-55.6
triazina-triazina (t-t)	-6.7	-16.7

COF-8, sintetizada a partir de (**E1 + D2**), destaca por su notable estabilidad. El modo **AA'** ligeramente desplazado de una bicapa de **COF-8** tiene una energía de interacción de apilamiento π - π de $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre dos capas de una unidad de repetición.



3.6 Calcule la energía de apilamiento π - π entre dos capas de una unidad de repetición de **COF-8**, para las disposiciones **AA**, **AB** y **AB'**. Suponga que el apilamiento π - π solo se produce entre unidades aromáticas. **12.0 pt**

COF-9, obtenida a partir de **COF-8**, absorbe iones UO_2^{2+} y pierde su fluorescencia. En un experimento, se filtró una suspensión de 5.000 mg de **COF-9** en una disolución de UO_2^{2+} de 19.90 mg dm^{-3} (200.0 mL) una vez alcanzado el equilibrio. La concentración final de UO_2^{2+} fue de 9.225 mg dm^{-3} .



3.7 Calcule la capacidad de absorción en el equilibrio a una temperatura dada (q_e) en mg g^{-1} de **COF-9**. Indique el número de iones UO_2^{2+} absorbidos por poro. Suponga que todo el uranio se encuentra en forma de iones UO_2^{2+} . **5.0 pt**

Tabla periódica de los elementos

1 H 1.008																	18 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 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	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

- 3.1: Fórmula empírica $\text{C}_9\text{H}_4\text{BO}_2$; porcentaje en masa de carbono 69.77% .
- 3.2: $d = 15.00 \text{ \AA}$.
- 3.3: Rellene las dos filas vacías de la siguiente manera:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraédrica
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

- 3.4: **COF-3**: red de imina sustituida con grupos hidroxilo; **COF-4**: red de benzobisoxazol; **COF-5**: red de enol-imina; **COF-6**: red de β -cetoenamina. Su conectividad precisa, sus fragmentos SMILES y los límites de las unidades de repetición se indican más adelante.
- 3.5: La unidad de repetición más pequeña contiene una **unidad derivada del 3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehído** y una **unidad de tetrafluorotereftaloilo**, unidas mediante enlaces amida. Su fórmula es $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3$, y su SMILES con puntos de unión es $[*:1]\text{Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(F)c1F)C(=O)[*:2]$.
- 3.6: $E_{AA} = -38.3$, $E_{AB} = -49.8$, $E_{AB'} = -55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, por par de unidades de repetición.

- 3.7: $q_e = 427.0 \text{ mg g}^{-1}$; aproximadamente un ion UO_2^{2+} por poro.

Solución

En los SMILES estructurales que aparecen a continuación, [*] denota una unión con el resto de la red. Se trata de fragmentos estructurales finitos: un SMILES ordinario no especifica por sí mismo una red periódica infinita ni los límites discontinuos de sus unidades de repetición. El agua, eliminada en las condensaciones, tiene el SMILES o.

3.1 — Composición de COF-1

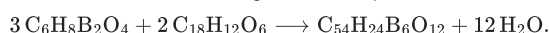
Los monómeros son:

- **A2, ácido benceno-1,4-diborónico**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{B}_2\text{O}_4$: OB(O)c1ccc(B(O)O)cc1.
- **B3, trifenileno-2,3,6,7,10,11-hexol**, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$: Oc1cc2c(cc1O)c1cc(O)c(O)cc1c1cc(O)c(O)cc21.

Cada molécula de B3 contiene tres grupos catecol, mientras que A2 contiene dos grupos de ácido borónico. Por tanto, su proporción estequiométrica es

$$n(\text{A2}) : n(\text{B3}) = 3 : 2.$$

La formación de cada éster de boronato cíclico elimina dos moléculas de agua. Por tanto, seis uniones de este tipo dan



La fórmula del producto representa aquí la composición de una red, en lugar de una molécula aislada. Al dividir sus subíndices entre seis se obtiene



Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

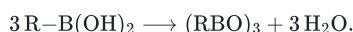
$$M = 9(12.01) + 4(1.008) + 10.81 + 2(16.00) = 154.932 \text{ g mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$w_C = \frac{9(12.01)}{154.932} \times 100\% = \boxed{69.77\%}.$$

3.2 — Diámetro interior de COF-2

COF-2 contiene **nodos de boroxina**, cuyo anillo sustituido puede representarse mediante [*]B1OB([*])OB([*])O1. Su formación sigue la condensación ajustada



Si se considera el anillo de boroxina como el hexágono regular dibujado, la distancia desde su centro hasta el boro es igual a la longitud de su lado, 1.38 Å. La separación entre átomos de carbono opuestos de un anillo de benceno regular es el doble de la longitud de su lado.

Por tanto, la distancia entre dos centros de boroxina vecinos —la longitud del lado del panel— es

$$\begin{aligned} a &= 2r_{\text{B}-\text{O}} + 2r_{\text{C}-\text{B}} + 2r_{\text{C}-\text{C}} \\ &= 2(1.38) + 2(1.56) + 2(1.39) \\ &= 8.66 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Despreciando la anchura de los conectores, tal como se indica,

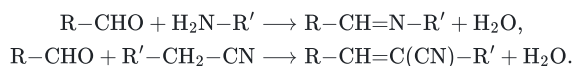
$$d = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(8.66) = \boxed{15.00 \text{ Å}}.$$

3.3 — Combinaciones de monómeros y topología

Los grupos funcionales complementarios permitidos son:

Combinación	Unión formada	Estequiometría de la condensación
A + B	Éster de boronato cíclico	Un grupo de ácido borónico + un grupo catecol eliminan dos moléculas de agua
C + D	Imina	Una amina + un aldehído eliminan una molécula de agua
E + D	Alqueno sustituido con un grupo ciano	Un grupo metileno activado + un aldehído eliminan una molécula de agua

Las dos últimas reacciones pueden escribirse como



Las geometrías de conexión idealizadas de los dibujos proporcionados son:

Geometría de conexión	Monómeros
Lineal, dos conexiones	A2, B2, C1, D4
Trigonal, tres conexiones	A1, B3, D2, E1
Cuadrada, cuatro conexiones	B1, C3
Cuatro conexiones adecuadas para la disposición Kagome	A3, C2
Plana, seis conexiones	D1
Tetraédrica, cuatro conexiones	A4, D3

Estas dan la tabla completa:

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraédrica
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Trigonal	Kagome	Tetraédrica
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

Las asignaciones se deducen directamente de la geometría:

- **Tetragonal 1:** nodos cuadrados conectados mediante conectores lineales.
- **Tetragonal 2:** requiere nodos cuadrados complementarios de ambos colores. Ninguno de los pares proporcionados cumple este requisito: A3 tiene la geometría de conexión de tipo Kagome, mientras que D3 es tetraédrico.
- **Hexagonal 1:** nodos trigonales conectados mediante conectores lineales.
- **Hexagonal 2:** nodos trigonales complementarios alternados.
- **Trigonal:** nodos D1 con seis conexiones unidos mediante conectores C1 lineales.
- **Kagome:** A3 y C2 proporcionan la geometría adecuada de cuatro conexiones; sus parejas lineales compatibles son B2 y D4, respectivamente.
- **Tetraédrica:** nodos tetraédricos A4 o D3 unidos mediante conectores lineales compatibles.

E1 + D4 es otra combinación posible para Hexagonal 1; los dos nuevos ejemplos introducidos arriba ya ocupan sus celdas disponibles.

Para completar la información, a continuación se enumeran los nombres y los SMILES que identifican los monómeros utilizados en estas asignaciones. A2 y B3 se especificaron en 3.1.

Etiqueta	Nombre	SMILES
A1	1,3,5-Tris(4-boronofenil)benceno	<chem>c1(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)c1</chem>
A3	1,1,2,2-Tetrakis(4-boronofenil)eteno	<chem>C(=C(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
A4	Tetrakis(4-boronofenil)silano	<chem>[Si](c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
B1	Ftalocianina metálica con cuatro grupos catecol periféricos	Ligando en forma de base libre: <chem>Oc1cc2c(cc1O)-c1nc-2nc2[nH]c(nc3nc(nc4[nH]c(n1)c1cc(O)c(O)cc41)-c1cc(O)c(O)cc1-3)c1cc(O)c(O)cc21</chem>
B2	Naftaleno-2,3,6,7-tetrol	<chem>Oc1cc2cc(O)c(O)cc2cc1O</chem>
C1	Bifenilo-4,4'-diamina, o bencidina	<chem>Nc1ccc(-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>
C2	(E)-1,2-Bis[3,5-bis(4-aminofenil)fenil]eteno	<chem>Nc1ccc(-c2cc(-c3ccc(N)cc3)cc(/C=C/c3cc(-c4ccc(N)cc4)cc(-c4ccc(N)cc4)c3)c2)cc1</chem>
C3	meso-Tetrakis(4-aminofenil)porfirina metálica	Ligando en forma de base libre: <chem>Nc1ccc(-c2c3nc(c(-c4ccc(N)cc4)c4ccc([nH]4)c(-c4ccc(N)cc4)c4nc(c(-c5ccc(N)cc5)c5ccc2[nH]5)C=C4)C=C3)cc1</chem>
D1	Hexakis(4-formilfenil)benceno	<chem>c1(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c1-c1ccc(C=O)cc1</chem>
D2	2,4,6-Tris(4-formilfenil)-1,3,5-triazina	<chem>O=Cc1ccc(-c2nc(-c3ccc(C=O)cc3)nc(-c3ccc(C=O)cc3)n2)cc1</chem>
D3	Tetrakis(4-formilfenil)metano	<chem>C(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)c1ccc(C=O)cc1</chem>
D4	2,3,5,6-Tetrafluorobenceno-1,4-dicarbaldéhid	<chem>O=Cc1c(F)c(F)c(C=O)c(F)c1F</chem>
E1	1,3,5-Tris(cianometil)benceno	<chem>N#CCc1cc(CC#N)cc(CC#N)c1</chem>

Para B1 y C3, la figura no identifica el metal M . Por tanto, los SMILES indicados describen sus ligandos en forma de base libre. En los complejos metálicos representados, los dos protones N-H internos se sustituyen durante la metalación, y M se coordina a los cuatro átomos de nitrógeno orientados hacia el interior en una cavidad N_4 aproximadamente plana.

3.4 — Unidades de repetición de las COF 3–6

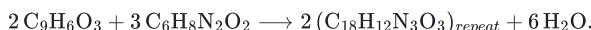
Los compuestos de partida adicionales son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Benceno-1,3,5-tricarbaldehído	$C_9H_6O_3$	<chem>O=Cc1cc(C=O)cc(C=O)c1</chem>
2,5-Diaminobenceno-1,4-diol	$C_6H_8N_2O_2$	<chem>Nc1c(O)cc(N)c(O)c1</chem>
2,4,6-Trihidroxibenceno-1,3,5-tricarbaldehído	$C_9H_6O_6$	<chem>O=Cc1c(O)c(C=O)c(O)c(C=O)c1O</chem>
Benceno-1,4-diamina	$C_6H_8N_2$	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>

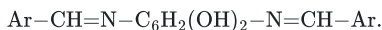
Para cada dibujo de unidad de repetición solicitado, coloque **un nodo central completo con tres conexiones** en el centro, dibuje sus tres conectores unidos a él y trace un límite discontinuo que atraviese el centro del anillo de benceno central de cada conector. De este modo, cada unidad de repetición contiene un nodo y tres medios conectores, igual que en el ejemplo de COF-1 proporcionado.

COF-3: red de imina sustituida con grupos hidrox

La condensación produce tres conexiones imina por nodo central de benceno:



Cada conector completo entre nodos centrales de benceno es



Los dos sustituyentes nitrogenados de imina se encuentran en posición para entre sí en el anillo del conector; cada grupo hidrox que se conserva está en posición orto respecto a uno de los sustituyentes nitrogenados de imina.

- **Nodo de benceno con tres conexiones:** [*:1]c1cc([*:2])cc([*:3])c1
- **Conector bis(imina) sustituido con grupos hidrox:** [*:1]/C=N/c1c(O)cc(/N=C/[*:2])c(O)c1

Las barras oblicuas muestran la configuración extendida de la imina. La composición de la unidad de repetición es $C_{18}H_{12}N_3O_3$.

COF-4: red de benzobisoxazol

Cada orto-hidroxiimina experimenta una ciclación oxidativa. El oxígeno fenólico se enlaza al carbono imínico vecino, produciendo un **anillo de 1,3-oxazol** fusionado de cinco miembros.

En cada sitio se pierden, en total, el hidrógeno del carbono imínico y el hidrógeno fenólico. Por tanto, los tres sitios por unidad de repetición eliminan seis átomos de hidrógeno:



Aquí, $[O]$ denota un equivalente de oxígeno oxidante.

El nodo central de benceno con tres conexiones permanece inalterado. Cada conector se convierte en un anillo de benceno fusionado a un oxazol en cada uno de dos lados opuestos:

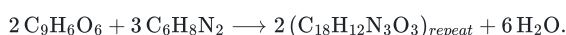
- **Conector bis(1,3-oxazol) fusionado con benceno:** [*:1]c1nc2cc3oc([*:2])nc3cc2o1

Ambos puntos de unión externos se encuentran en los átomos de carbono situados entre O y N en los respectivos anillos de oxazol.

Esto explica todas las observaciones: no se pierde oxígeno ni nitrógeno, desaparecen exactamente seis hidrógenos por unidad de repetición y los enlaces $C=N$ restantes pertenecen a anillos aromáticos de oxazol en lugar de a grupos imina ordinarios.

COF-5: red de enol-imina

La condensación inicial conserva los tres grupos hidroxil fenólicos del monómero de aldehído:



Dibuje un anillo de benceno central con grupos OH y brazos $-CH=N-$ alternados. Los átomos de nitrógeno se conectan mediante conectores para-fenileno a los nodos adyacentes.

- **Nodo hidroxilado con tres conexiones:** Oc1c([*:1])c(O)c([*:2])c(O)c1[*:3]
- **Conector bis(imina) de para-fenileno:** [*:1]/C=N/c1ccc(/N=C/[*:2])cc1

La fórmula de la unidad de repetición es de nuevo $C_{18}H_{12}N_3O_3$.

COF-6: red de β -cetoenamina

COF-5 experimenta una transferencia de protones y una reorganización de enlaces:



Se trata de una tautomerización, por lo que no se añaden ni se eliminan átomos:



Para el dibujo de la unidad de repetición:

1. Sustituya los tres grupos fenólicos $C-OH$ por tres grupos $C=O$.
2. Sustituya cada conexión exocíclica $-CH=N-Ar$ por $=CH-NH-Ar$.
3. Dibuje el anillo central de seis miembros con enlaces sencillos entre los átomos del anillo.

Así, el motivo central es **2,4,6-tris(arilaminometileno)ciclohexano-1,3,5-triona**:

- **Fragmento del nodo de cetoenamina:** O=C1C(=CN[*:1])C(=O)C(=CN[*:2])C(=O)C1=CN[*:3]
- **Grupo para-fenileno conector:** [*:1]c1ccc([*:2])cc1

La unidad de repetición sigue siendo $C_{18}H_{12}N_3O_3$. Sus átomos de nitrógeno son ahora átomos NH de enamina, lo que explica la ausencia de bandas de tensión de imina ordinarias.

3.5 — Unidad de repetición más pequeña del macrociclo X

Se producen dos cambios estructurales sucesivos.

En primer lugar, las iminas de COF-7 se oxidan a **amidas**:

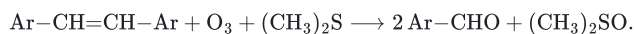


En consecuencia, cada carbono carbonílico de estas nuevas amidas procede de un aldehído de D4, y cada nitrógeno amídico procede de C2. Por tanto, la orientación correcta de la unión es



Los reactivos son **clorito de sodio**, $[Na^+].[O-]Cl=O$, y **dihidrogenofosfato de sodio**, $[Na^+].[O-]P(=O)(O)O$. El ácido acético, $CC(=O)O$, cataliza la formación de imina precedente.

En segundo lugar, la ozonólisis reductora escinde el alqueno central de C2:



Aquí, el ozono es $[O-][O+]=O$, el sulfuro de dimetilo es CSC y el dimetilsulfóxido es $CS(C)=O$.

Por tanto, cada mitad de C2 se convierte en un **fragmento derivado del 3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehído**, con sus grupos amino ya incorporados en amidas. La diamina libre correspondiente es **3,5-bis(4-aminofenil)benzaldehído**, O=Cc1cc(-c2ccc(N)cc2)cc(-c2ccc(N)cc2)c1.

La unidad de repetición más pequeña de X consta de:

- un anillo de benceno central con un grupo formilo y dos sustituyentes arilo en posiciones alternadas;

- un grupo para-fenileno en cada brazo arilo;
- dos conexiones amida;
- un anillo de benceno tetrafluorado con sus dos grupos carbonilo en posición para entre sí.

El SMILES inequívoco de su fragmento de repetición es

[*:1]Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]

Una el carbono carbonílico terminal de una unidad de repetición al nitrógeno inicial de la siguiente. El circuito hexagonal que se conserva contiene seis de estas unidades de repetición, dando el **hexámero cíclico X**, $C_{162}H_{84}F_{24}N_{12}O_{18}$. Su SMILES molecular completo es

N1c2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)Nc2ccc(cc2)-c2cc(C=O)cc(c2)-c2ccc(cc2)NC(=O)c2c(F)c(F)c(c(F)c2F)C(=O)1

Esto especifica la conectividad; no establece una conformación tridimensional única del macrociclo.

3.6 — Energías de apilamiento de COF-8

Una unidad de repetición primitiva contiene un nodo derivado de D2 y un nodo derivado de E1. Sus anillos aromáticos son:

- tres anillos de benceno periféricos procedentes de D2;
- un anillo central de 1,3,5-triazina procedente de D2;
- un anillo de benceno procedente de E1.

Por tanto, hay **cuatro anillos de benceno y un anillo de triazina** por unidad de repetición. El benceno es c1ccccc1; la 1,3,5-triazina es c1ncncn1.

La energía AA' dada verifica este recuento:

$$4(-12.6) + (-16.7) = -67.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Para **AA**, todos los anillos correspondientes están directamente superpuestos:

$$E_{AA} = 4E_{b-b} + E_{t-t} = 4(-7.9) + (-6.7) = \boxed{-38.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para **AB**, el desplazamiento sitúa un nodo de benceno derivado de E1 sobre un nodo de triazina derivado de D2. Hay un contacto aromático de este tipo por unidad de repetición primitiva. El otro nodo se sitúa sobre un poro, y los anillos de fenileno periféricos no quedan alineados entre sí.

Por tanto,

$$E_{AB} = E_{b-t} = \boxed{-49.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Para la disposición **AB'** ligeramente desplazada, utilice la interacción benceno-triazina desplazada:

$$E_{AB'} = \boxed{-55.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

El recuento de contactos es:

Disposición	Pares b-b	Pares b-t	Pares t-t	Energía / kJ mol^{-1}
AA	4	0	1	-38.3
AA', comprobación con el dato proporcionado	4	0	1	-67.1
AB	0	1	0	-49.8
AB'	0	1	0	-55.6

Cada par aromático se cuenta una sola vez, aunque involucre dos capas.

3.7 — Capacidad de absorción e iones uranilo por poro

La masa de uranilo absorbida es

$$\begin{aligned} m_{\text{absorbed}} &= (C_0 - C_e)V \\ &= (19.90 - 9.225) \text{ mg dm}^{-3} \times 0.2000 \text{ dm}^3 \\ &= 2.135 \text{ mg}. \end{aligned}$$

Por tanto,

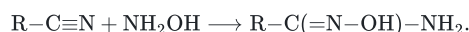
$$q_e = \frac{2.135 \text{ mg}}{0.005000 \text{ g}} = \boxed{427.0 \text{ mg g}^{-1}}.$$

Para determinar el número de iones por poro, calcule primero la masa de la red asociada a un poro.

D2 y E1 tienen las fórmulas $C_{24}H_{15}N_3O_3$ y $C_{12}H_9N_3$, respectivamente. Tres condensaciones por unidad de repetición dan



La hidroxilamina, NO, convierte cada nitrilo en una **amidoxima**, representada por $[*]C(=NO)N$:



Hay tres nitrilos por unidad de repetición, de modo que



Por tanto,

$$M_{\text{COF-9,repeat}} = 36(12.01) + 27(1.008) + 9(14.01) + 3(16.00) = 633.666 \text{ g mol}^{-1}.$$

Un poro del panel tiene seis vértices, cada uno compartido entre tres poros. Por tanto, corresponde a dos nodos completos: un nodo derivado de D2 y un nodo derivado de E1. Así, **una unidad de repetición primitiva corresponde a un poro**.

El **ion uranilo**, $\text{O}=[\text{U}+2]=\text{O}$, tiene una unidad $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ lineal y una masa molar

$$M_{\text{UO}_2^{2+}} = 238.03 + 2(16.00) = 270.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las cantidades de sustancia en el experimento son

$$n_{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{2.135 \times 10^{-3}}{270.03} = 7.907 \times 10^{-6} \text{ mol},$$

$$n_{\text{poros}} = \frac{5.000 \times 10^{-3}}{633.666} = 7.891 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Su cociente es

$$\frac{n_{\text{UO}_2^{2+}}}{n_{\text{poros}}} = 1.002 \approx \boxed{1 \text{ ion uranilo por poro}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: El pasado nuclear de Uzbekistán

T4. El pasado nuclear de Uzbekistán

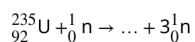
6%

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

El uranio natural está compuesto principalmente por dos isótopos, ^{235}U y ^{238}U . El ^{235}U es el responsable de mantener las reacciones de fisión nuclear.

4.1 Calcule la abundancia atómica de ^{235}U en el uranio natural, suponiendo que está compuesto únicamente por los isótopos ^{235}U (235.04 u.m.a.) y ^{238}U (238.05 u.m.a.). **2.0 pt**

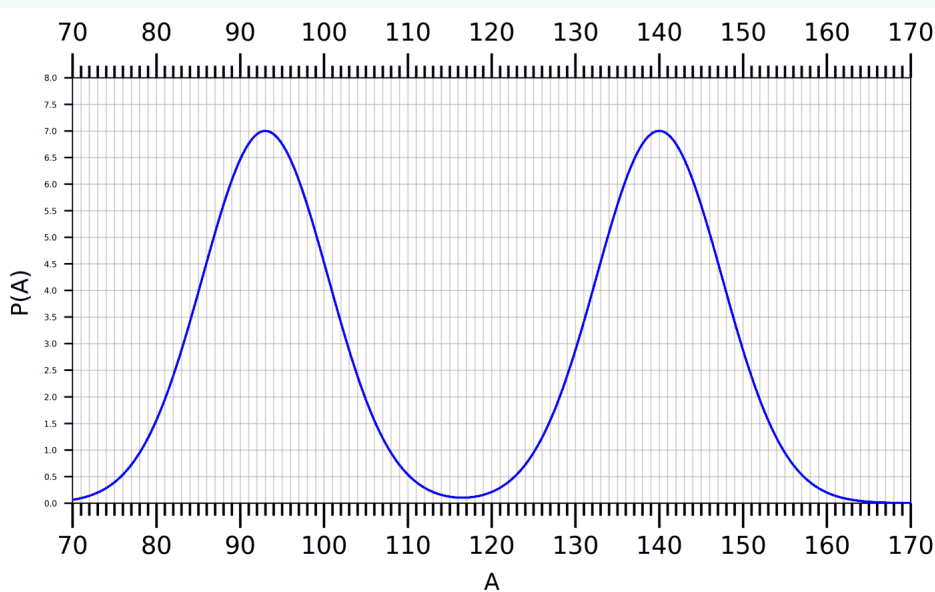
La reacción principal que tiene lugar en las centrales nucleares es aquella en la que el ^{235}U absorbe un neutrón y experimenta fisión, liberando energía y produciendo tres neutrones adicionales, lo que mantiene una reacción en cadena.



Los neutrones que inducen la reacción en cadena se producen de varias maneras:

- Reacción de ^{11}B con partículas α en el interior del núcleo del reactor
- Interacción de rayos γ con núcleos de ^2D presentes en el agua de refrigeración del reactor
- Reacción de ^9Be con partículas α producidas en una fuente de neutrones instalada externamente.

4.2 Escriba las ecuaciones de las reacciones nucleares correspondientes a **(a)**, **(b)** y **(c)**. **3.0 pt**



La gráfica anterior muestra el rendimiento porcentual, $P(A)$, de los productos de fisión en función del número másico, A , resultantes de la fisión del ^{235}U .

4.3 Escriba la ecuación principal de fisión nuclear correspondiente a la división del ^{235}U tras la absorción de un neutrón. Los dos elementos formados en esta reacción pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica. **3.0 pt**

4.4 Calcule la energía liberada en esta reacción (ΔE , MeV), si la energía de enlace es $BE(^{235}\text{U}) = 7.59$ MeV/nucleón y la energía de enlace media de los productos de fisión es $BE(\text{fis.}) = 8.45$ MeV/nucleón. *Desprecie* la energía de enlace de los neutrones libres. **2.0 pt**

Los neutrones de fisión se producen con una energía media de 2 MeV y se ralentizan mediante numerosas dispersiones con núcleos. Tras varias colisiones, su velocidad disminuye hasta que su energía cinética media iguala la de los átomos o moléculas circundantes.

El **decremento logarítmico de energía**, ξ , indica la disminución media por colisión del logaritmo de la energía del neutrón:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

E_{initial} y E_{final} son las energías inicial y final del neutrón en cada colisión.

ξ es una constante para cada tipo de material y no depende de la energía inicial del neutrón.

4.5 Determine el número medio de colisiones necesarias, n_c , para ralentizar un neutrón de 2 MeV a 0.012 eV, utilizando agua como moderador. ξ (agua)=0.948 **2.0 pt**

En 1963, el yacimiento de gas de *Urtabulak* sufrió una erupción incontrolada de un pozo de gas natural, que liberó enormes volúmenes de metano en llamas.

4.6 Calcule $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol^{-1}) para la reacción de combustión de un mol de metano a 298 K. **Suponga** que todas las especies son gaseosas. Utilice los datos termodinámicos siguientes **2.0 pt**

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$	$-74.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, gas})$	$-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$	$-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
$C_P(\text{CH}_4)$	$35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{H}_2\text{O, gas})$	$34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{O}_2)$	$29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{CO}_2)$	$37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Si no ha obtenido una respuesta para 4.6, utilice $\Delta_r H_{298}^\circ = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$ en los cálculos posteriores.

4.7 Calcule $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol^{-1}) por mol de metano en la reacción de combustión a 2000 K. **Suponga** que todas las especies son gaseosas. **2.0 pt**

Si no ha obtenido una respuesta para 4.7, utilice $\Delta_r H_{2000} = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$ en los cálculos posteriores.

Suponga que el metano sale del pozo a 101.325 kPa y 298 K con un caudal volumétrico de $Q = 2.2 \times 10^5 \text{ m}^3$ por día antes de inflamarse.

4.8 Calcule la energía total liberada por día, E , (en J day^{-1}) por la combustión isotérmica completa del metano a $T = 2000 \text{ K}$ **2.0 pt**

La fuga de gas de *Urtabulak* se detuvo mediante una explosión nuclear subterránea de 30 kilotones de equivalente de TNT que provocó el colapso del yacimiento y selló la fuga. 1 tonelada de equivalente de TNT corresponde a 4.184 GJ de energía.

4.9 Utilizando el valor de **4.4**, **calcule** el número total de fisiones, TN , durante la explosión nuclear. **Calcule** la masa, m , de uranio enriquecido utilizada en la explosión (en kg), suponiendo que contenía un 90% en masa del isótopo ^{235}U y que el 33% del ^{235}U experimentó fisión.

Si no ha obtenido una respuesta para 4.4, utilice $\Delta E = 200 \text{ MeV}$. **4.0 pt**

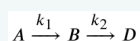
Constantes físicas y ecuaciones

Constantes

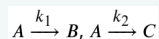
Constante de Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Masa del electrón	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Presión estándar	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Producto iónico del agua a 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Cero de la escala Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatio	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Culombio	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanómetro	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
tonelada métrica	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
litro	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Ecuaciones

Ley de los gases ideales	$PV = nRT$
Ley de Dalton	$P_i = x_i P$
Ley de Beer–Lambert	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Energía de un fotón	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Calor y cambio de temperatura	$Q = nC_m \Delta T$
Definición de la energía de Gibbs	$G = H - TS$
Energía de Gibbs y constante de equilibrio	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Dependencia de la variación de entalpía con la temperatura (con $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Dependencia de la variación de entropía con la temperatura (con $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Ecuación de Henderson–Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Velocidad media de reacción	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Ley de velocidad	$r = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y$
Ley de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Vida media de un reactivo en una reacción de primer orden	$\tau = \frac{1}{k}$
Ley de velocidad integrada para una reacción de orden n ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ para $n \neq 1$
Concentración de un intermedio en una reacción consecutiva:	$[\text{B}] = \frac{k_1[\text{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$



Relación entre los productos en las reacciones competitivas:

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$$


Ecuación de Michaelis–Menten	$r_0 = r_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$
Superficie específica	$s = \frac{S}{m}$
Progresiones: aritmética geométrica	$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$
Suma de una progresión geométrica	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen de una esfera de radio r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Área de la superficie de una esfera de radio r	$S = 4\pi r^2$
Volumen de un cono de radio de la base r y altura h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen de un cilindro de radio de la base r y altura h	$V = \pi r^2 h$

Considere ideales todos los gases.

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

Tabla periódica de los elementos

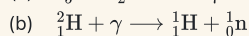
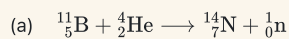
1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95										
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	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.

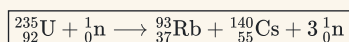
Respuestas

- 4.1: La abundancia atómica de ^{235}U es $0.664\% \approx 0.66\%$.

- 4.2:



- 4.3: Los fragmentos son rubidio-93 y cesio-140, ambos elementos del grupo 1:



- 4.4: $\Delta E = 185.2 \text{ MeV}$ por fisión.

- 4.5: $n_c = 19.97 \approx 20$ colisiones.

- 4.6: $\Delta_r H_{298}^\circ = -802.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 4.7: $\Delta_r H_{2000} = -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 4.8: $E \approx 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}$.

- 4.9: $TN \approx 4.23 \times 10^{24}$ fisiones; la masa de uranio enriquecido es $m \approx 5.6 \text{ kg}$.

Solución

4.1 — Abundancia atómica

La tabla periódica proporcionada indica que la masa atómica media del uranio natural es 238.03 u.m.a. Sea x la fracción atómica de ^{235}U . La fracción atómica de ^{238}U es entonces $1 - x$, por lo que

$$238.03 = 235.04x + 238.05(1 - x).$$

Por tanto,

$$x = \frac{238.05 - 238.03}{238.05 - 235.04} = \frac{0.02}{3.01} = 0.0066445.$$

Así, utilizando las masas atómicas redondeadas proporcionadas,

$$100x = 0.66445\% \approx 0.66\%.$$

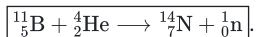
4.2 — Reacciones productoras de neutrones

En cada reacción nuclear se conservan tanto el número másico A como el número atómico Z . Una partícula α es un núcleo de helio-4, ${}^4_2\text{He}$.

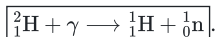
(a) Tras la emisión de un neutrón, el núcleo residual tiene

$$A = 11 + 4 - 1 = 14, \quad Z = 5 + 2 = 7.$$

El número atómico 7 identifica al nitrógeno, por lo que el producto es nitrógeno-14:



(b) Un núcleo de deuterio, ${}^2_1\text{H}$, contiene un protón y un neutrón. La absorción de un fotón suficientemente energético los separa:



El núcleo de hidrógeno-1 es un protón.

(c) El núcleo residual tiene

$$A = 9 + 4 - 1 = 12, \quad Z = 4 + 2 = 6.$$

El número atómico 6 identifica al carbono, lo que da lugar a carbono-12:



Estas ecuaciones nucleares representan núcleos; las poblaciones de electrones no intervienen en los balances.

4.3 — Identificación de los fragmentos de fisión

Los dos máximos de la gráfica proporcionada se encuentran aproximadamente en

$$A_{\text{liger}} = 93, \quad A_{\text{pesado}} = 140.$$

Su suma es 233, lo que concuerda con la emisión indicada de tres neutrones:

$$235 + 1 = 93 + 140 + 3.$$

La conservación del número atómico exige que

$$Z_{\text{liger}} + Z_{\text{pesado}} = 92.$$

El rubidio y el cesio cumplen la condición de pertenecer al mismo grupo: ambos son elementos del grupo 1, y

$$Z(\text{Rb}) + Z(\text{Cs}) = 37 + 55 = 92.$$

Al asignar el rubidio al fragmento más ligero y el cesio al más pesado se obtiene



Tanto el número másico como el número atómico están equilibrados.

4.4 — Energía liberada por fisión

La energía liberada es igual al aumento de la energía de enlace nuclear total.

Inicialmente, el núcleo de uranio contiene 235 nucleones ligados. El neutrón incidente es libre y no contribuye a la energía de enlace según la aproximación indicada. Finalmente, los dos fragmentos contienen

$$93 + 140 = 233$$

nucleones ligados; los tres neutrones emitidos son libres.

En consecuencia,

$$\begin{aligned} \Delta E &= BE_{\text{productos}} - BE_{\text{reactivos}} \\ &= 233(8.45) - 235(7.59) \\ &= 1968.85 - 1783.65 \\ &= 185.2 \text{ MeV}. \end{aligned}$$

El valor positivo es la energía liberada por fisión.

4.5 — Número medio de colisiones

El moderador es agua, H_2O , SMILES o.

Como los decrementos logarítmicos de energía se suman a lo largo de las colisiones sucesivas,

$$\ln\left(\frac{E_0}{E_f}\right) = n_c \xi.$$

Utilizando la misma unidad de energía en el numerador y en el denominador,

$$E_0 = 2 \text{ MeV} = 2 \times 10^6 \text{ eV}.$$

Por tanto,

$$n_c = \frac{\ln\left(\frac{2 \times 10^6}{0.012}\right)}{0.948} = 19.9699.$$

Así,

$$n_c \approx 20 \text{ colisiones}.$$

4.6 — Combustión del metano a 298 K

Las especies moleculares son metano, CH₄, SMILES C; dióxígeno, O₂, SMILES O=O; dióxido de carbono, CO₂, SMILES O=C=O; y agua, H₂O, SMILES O.

La combustión completa de un mol de metano es



Según la ley de Hess,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{productos}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ.$$

La entalpía estándar de formación del O₂(g), un elemento en su estado de referencia, es cero. Por ello,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.8 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

El signo negativo indica una reacción exotérmica.

4.7 — Combustión del metano a 2000 K

Para la misma reacción de combustión ajustada,

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P &= C_P(\text{CO}_2) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}) - C_P(\text{CH}_4) - 2C_P(\text{O}_2) \\ &= 37 + 2(34) - 35 - 2(29) \\ &= 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.012 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Considerando constantes las capacidades caloríficas proporcionadas, la ley de Kirchhoff da

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{2000} &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P(2000 - 298) \\ &= -802.3 + 0.012(1702) \\ &= -781.876 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{\Delta_r H_{2000} \approx -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4.8 — Energía liberada por día

El caudal volumétrico se especifica a 298 K, por lo que debe utilizarse esa temperatura para convertir el volumen de gas en una cantidad de metano.

A partir de la ley de los gases ideales, el caudal molar es

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \frac{pQ}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(2.2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1}. \end{aligned}$$

Aquí, Pa m³ = J. La energía liberada es el valor absoluto positivo de la entalpía de combustión:

$$\begin{aligned} E &= -\dot{n} \Delta_r H_{2000} \\ &= (8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1})(781876 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= 7.0348 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}. \end{aligned}$$

Con dos cifras significativas, de acuerdo con el caudal volumétrico,

$$\boxed{E = 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}}.$$

4.9 — Número de fisiones y masa de uranio

La energía total representada por 30 kilotones de TNT es

$$\begin{aligned} E_{\text{explosión}} &= (30 \times 10^3 \text{ ton})(4.184 \times 10^9 \text{ J ton}^{-1}) \\ &= 1.2552 \times 10^{14} \text{ J}. \end{aligned}$$

Utilizando el resultado de 4.4, la energía por fisión en julios es

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{fisión}} &= (185.2 \text{ MeV})(10^6 \text{ eV MeV}^{-1})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \\ &= 2.966904 \times 10^{-11} \text{ J}. \end{aligned}$$

Por tanto, el número total de fisiones es

$$TN = \frac{E_{\text{explosión}}}{\varepsilon_{\text{fisión}}} = \frac{1.2552 \times 10^{14}}{2.966904 \times 10^{-11}} = \boxed{4.23 \times 10^{24} \text{ fisiones}}.$$

Cada fisión consume un núcleo de ²³⁵U. Así, la masa de ²³⁵U que realmente experimentó fisión es

$$\begin{aligned} m_{\text{fisionado}} &= \frac{TN}{N_A} M(^{235}\text{U}) \\ &= \frac{4.23067 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (235.04 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1651.24 \text{ g} = 1.65124 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Si m es la masa inicial de uranio enriquecido, su masa inicial de ²³⁵U es 0.90 m . Puesto que el 33% de ese isótopo experimentó fisión,

$$m_{\text{fisionado}} = 0.33(0.90m).$$

Por ello,

$$m = \frac{1.65124}{0.33 \times 0.90} = 5.5597 \text{ kg.}$$

Con un redondeo razonable,

$$m \approx 5.6 \text{ kg.}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

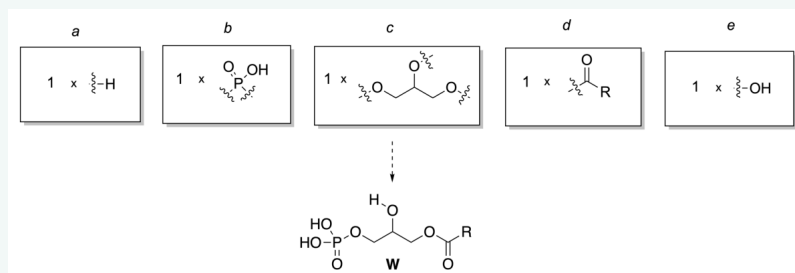
Problema 5: Cardiolipinas

T5. Cardiolipinas

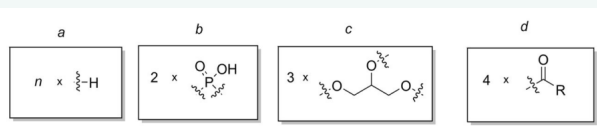
6%

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

En este problema se le pide que sea creativo y construya moléculas a partir de fragmentos. Por ejemplo, si se le pide dibujar un fosfolípido quiral como **W** utilizando los fragmentos *a-e*, se puede ensamblar como se muestra a continuación.



Las cardiolipinas son una familia de fosfolípidos acíclicos que difieren en sus residuos de ácidos grasos. Son esenciales para la producción de energía y la estabilidad de las membranas. Sus defectos pueden dar lugar a determinadas enfermedades. **PL1** pertenece a esta familia. Utilizando únicamente los elementos estructurales *a-d* en las cantidades indicadas a continuación, es posible ensamblar la forma no ionizada de **PL1**. R es un sustituyente hidrocarbonado en la estructura del ácido graso.



PL1 no contiene ningún enlace peróxido.

5.1 Marque una afirmación correcta sobre el valor de n (número de fragmentos de tipo *a*). **1.0 pt**

- (a) n es un número par,
- (b) n es un número impar,
- (c) n puede ser un número impar o par.

Algunas cardiolipinas son moléculas quirales, incluso si contienen cuatro residuos de ácidos grasos idénticos, como en el caso de **PL1**. Un enantiómero de **PL1** se encuentra en procariotas y eucariotas, y el otro solo en arqueas. Todos los demás diastereómeros de **PL1** son moléculas aquirales, ya que tienen un plano de simetría. No considere la quiralidad de los átomos de fósforo como centros estereogénicos.

PL1 es un ácido diprótico con grupos ácidos iguales. Su segunda desprotonación es menos favorable ($pK_{a_2} \gg pK_{a_1}$) debido a la estructura especial y estable del monoanión **Y**.

5.2 Dibuje la estructura de un enantiómero de **PL1**. **Dibuje** la estructura de **Y** de manera que muestre la estabilización que explica la diferencia entre pK_{a_1} y pK_{a_2} . Utilice la abreviatura R para los residuos de ácidos grasos. **6.0 pt**

Se realizó una serie de experimentos para identificar el ácido graso (RCOOH) de **PL1** que se encuentra predominantemente en los corazones de mamíferos. Durante la ozonólisis reductora, RCOOH forma tres productos orgánicos diferentes en cantidades equimolares.

5.3 Determine la fórmula molecular del ácido graso (RCOOH), si la forma no ionizada de **PL1** contiene un total de 255 enlaces σ y π entre átomos. **Justifique** su respuesta con cálculos. **4.0 pt**

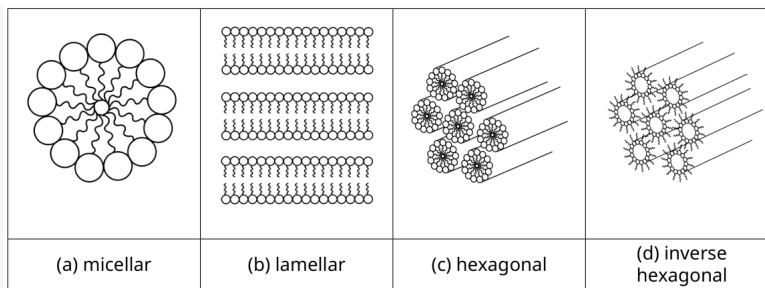
Si no ha podido encontrar la fórmula estructural de **PL1**, puede utilizar los fragmentos *a-d* de 5.1.

100 g de RCOOH reaccionan con 181.0 g de yodo. RCOOH también reacciona de forma similar con **X** y forma un aducto con una fracción másica de yodo del 36.57%.

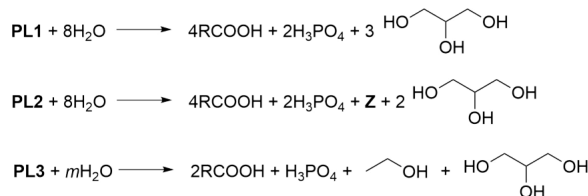
5.4 Determine la fórmula molecular de **X**. **Justifique** su respuesta con cálculos. **2.0 pt**

El comportamiento de fases de **PL1** depende del pH. En condiciones fisiológicas, **PL1** es un dianión y forma una fase lamelar.

5.5 ¿Qué fase lipídica forma **PL1** cuando sus dos residuos ácidos están protonados? **2.0 pt**
Tenga en cuenta que no es necesario conocer la estructura de **PL1** para resolver esta pregunta.
Marque la respuesta correcta.



Las siguientes ecuaciones de reacción ajustadas muestran la hidrólisis de los fosfolípidos **PL1-PL3**:



- La forma no ionizada de **PL2** contiene un total de 254 enlaces σ y π entre átomos. Es una molécula quiral y más simétrica que **PL1**,
- **Z** contiene únicamente C, H y O, y no reacciona con H_2 en presencia de un catalizador,
- El fosfolípido **PL3** es una molécula con carga a valores fisiológicos de pH y existe como un par de enantiómeros.

5.6 Dibuje las estructuras de **PL2** y **PL3** utilizando R para representar los residuos de ácidos grasos. **Muestre** la estereoquímica cuando corresponda. **3.0 pt**

Tabla periódica de los elementos

1 H 1.008																	18 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 24.30	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95										
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	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

En los SMILES estructurales genéricos que aparecen a continuación, cada * representa el mismo sustituyente hidrocarbonado R. Se omite la estereoquímica del fósforo, tal como se indica en las instrucciones.

- **5.1: (b), n es impar.** En concreto, $n = 1$.
- **5.2: PL1 es cardiolipina, 1,3-bis(fosfatidil)glicerol.** Un enantiómero, con ambos centros estereogénicos de los glicerol externos de configuración *S*, es
C(=O)OC[C@H](OC(=O))COP(=O)(O)OCC(O)COP(=O)(O)OC[C@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Y es el monoanión de la cardiolipina. Una representación con el protón localizado es

C(=O)OC[C@H](OC(=O))COP(=O)(O)OC[C@H](O)COP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Dibuje dos enlaces de hidrógeno intramoleculares: el grupo O—H de un fosfato actúa como donante hacia el oxígeno del glicerol central, cuyo grupo O—H actúa como donante hacia el oxígeno con carga negativa del otro fosfato.

- **5.3:** C18H32O2, un **ácido octadecadienoico**. Un representante compatible es el **ácido linoleico**, ácido (9*Z*, 12*Z*)-octadeca-9,12-dienoico:
CCCC/C=C\C/C=C\CCCCCCCC(=O)O
Los datos proporcionados no determinan de forma unívoca las posiciones ni la geometría de los dobles enlaces.
- **5.4:** I[Br], **monobromuro de yodo**, IBr.
- **5.5:** (d), **fase hexagonal inversa**.
- **5.6:** **PL2 es 2'-desoxicardiolipina**, que contiene un puente de propano-1,3-diol. Un enantiómero es
C(=O)OC[C@H](OC(=O))COP(=O)(O)OCCOP(=O)(O)OC[C@@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Z es propano-1,3-diol, OCCCO.

PL3 es fosfatidiletanol. Un enantiómero de su monoanión fisiológico es

CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)*)COC(=O)*

Su otro enantiómero tiene @ en lugar de @. El coeficiente de hidrólisis es $m = 4$.

Solución

5.1 — Número de fragmentos de hidrógeno

Cada fragmento de glicerol tiene tres puntos de unión, cada fragmento de fósforo tiene dos y cada fragmento acilo tiene uno. Incluyendo los fragmentos de hidrógeno, el número de puntos de unión es, por tanto,

$$3(3) + 2(2) + 4(1) + n = 17 + n.$$

Cada enlace nuevo consume dos puntos de unión, por lo que $17 + n$ debe ser par. En consecuencia, n es impar, lo que da la respuesta (b).

El valor exacto se deduce del carácter acíclico. Hay $9 + n$ fragmentos, y conectarlos para formar una sola molécula acíclica requiere $8 + n$ enlaces entre fragmentos:

$$\frac{17 + n}{2} = 8 + n \implies n = 1.$$

En la cardiolipina resultante, este hidrógeno completa el grupo hidroxilo del glicerol central. Los dos hidrógenos de los grupos hidroxilo de los fosfatos ya están presentes en los fragmentos b.

5.2 — PL1, su estereoquímica y la estabilización de Y

Para el dibujo solicitado, utilice una unidad central de glicerol cuyos dos grupos hidroxilo terminales formen ésteres de fosfato. Su hidroxilo secundario permanece libre.

Cada fosfato tiene:

- un enlace P=O;
- un grupo ácido P—OH;
- un enlace éster con el glicerol central;
- un enlace éster con un oxígeno terminal de un glicerol externo.

Cada glicerol externo lleva dos ésteres de acilo graso: uno en su oxígeno secundario y otro en su oxígeno terminal restante. Esto utiliza exactamente tres fragmentos de glicerol, dos fragmentos de fosfato, cuatro fragmentos acilo y un hidrógeno adicional.

Los dos centros estereogénicos de los gliceroles externos deben tener la **misma configuración absoluta**: (*S*, *S*), como se codifica en el SMILES de la respuesta, o (*R*, *R*). Estas estructuras son enantiómeros. Al tener brazos idénticos, el carbono del glicerol central de PL1 neutro no es un centro estereogénico. Las configuraciones opuestas de los centros externos permiten las alternativas aquirales con un plano de simetría interno descritas en la pregunta.

Para **Y**, elimine un protón de un fosfato y pliegue el grupo de cabeza central para formar la secuencia de enlaces de hidrógeno



El oxígeno central **acepta** el primer enlace de hidrógeno y **dona** el segundo. Junto con el armazón covalente de glicerol–fosfato, estas interacciones cierran dos anillos de siete miembros unidos por enlaces de hidrógeno, contando el hidrógeno puente en cada anillo.

Estos enlaces de hidrógeno cooperativos estabilizan el monoanión. La eliminación del protón restante del fosfato elimina un donante de enlace de hidrógeno y crea una segunda carga negativa en el grupo de cabeza compacto. Por ello, la segunda desprotonación es considerablemente menos favorable:

$$pK_{a_2} \gg pK_{a_1}.$$

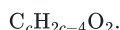
El SMILES especifica la conectividad, la carga formal y una representación estereoquímica con el protón localizado; **no** codifica esta conformación plegada ni los enlaces de hidrógeno.

5.3 — Fórmula molecular del ácido graso

La ozonólisis reductora conserva el grupo carboxilo original en uno de los productos. Puesto que solo hay un grupo carboxilo por molécula de ácido graso, el producto que contiene el carboxilo se forma una vez por molécula.

Los tres productos se obtienen en cantidades equimolares, por lo que cada molécula de ácido graso produce tres fragmentos. Para un ácido graso acíclico, esto requiere **dos dobles enlaces carbono-carbono**.

Por tanto, un ácido monocarboxílico acíclico que contiene c átomos de carbono y dos dobles enlaces carbono-carbono tiene la fórmula



Sea B el número total de enlaces σ y π , contando un enlace doble como dos. A partir de las valencias habituales,

$$B_{\text{fatty acid}} = \frac{4c + (2c - 4) + 2(2)}{2} = 3c.$$

Las moléculas pequeñas que intervienen en la hidrólisis son agua, O ; glicerol, $\text{OCC}(\text{O})\text{CO}$; y ácido fosfórico, $\text{OP}(\text{=O})(\text{O})\text{O}$. Sus números totales de enlaces son

$$B_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \quad B_{\text{glycerol}} = 13, \quad B_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 8.$$

La ecuación ajustada de la hidrólisis es



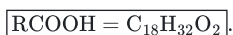
La hidrólisis sustituye cada enlace éster por dos enlaces con los átomos del agua, conservando la suma total de los órdenes de enlace en esta ecuación. Por tanto,

$$\begin{aligned} 255 + 8(2) &= 4B_{\text{fatty acid}} + 2(8) + 3(13), \\ 271 &= 4B_{\text{fatty acid}} + 55, \\ B_{\text{fatty acid}} &= 54. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$3c = 54, \quad c = 18,$$

y



Como comprobación independiente, la condensación de los productos de hidrólisis da



Su número total de enlaces es

$$B_{\text{PL1}} = \frac{4(81) + 142 + 2(17) + 5(2)}{2} = \boxed{255}.$$

Aquí el fósforo tiene una suma de órdenes de enlace de cinco, coherente con los dibujos de $\text{P}=\text{O}$ proporcionados.

El SMILES del ácido linoleico de la respuesta es un representante estructural compatible. La determinación de la fórmula por sí sola no establece las posiciones concretas de sus dobles enlaces ni sus configuraciones Z .

5.4 — Identificación de X

Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

$$M(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2) = 18(12.01) + 32(1.008) + 2(16.00) = 280.436 \text{ g mol}^{-1}.$$

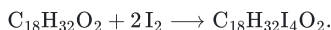
El yodo es I_2 , SMILES II , con

$$M(\text{I}_2) = 253.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

La cantidad de yodo consumida por mol de ácido graso es

$$\frac{n(\text{I}_2)}{n(\text{fatty acid})} = \frac{181.0/253.8}{100/280.436} = 2.000.$$

Esto concuerda con la adición a dos dobles enlaces:



En la adición de un compuesto interhalogenado que contiene yodo, dos moléculas de reactivo introducen dos átomos de yodo por molécula de ácido graso. Por tanto,

$$0.3657 = \frac{2(126.9)}{280.436 + 2M(X)}.$$

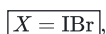
Despejando,

$$M(X) = \frac{253.8/0.3657 - 280.436}{2} = 206.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa restante tras descontar un átomo de yodo es

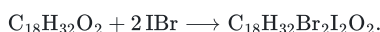
$$206.79 - 126.9 = 79.89 \text{ g mol}^{-1},$$

que coincide con la del bromo, 79.90 g mol^{-1} . Por tanto,



monobromuro de yodo, IBr .

La ecuación ajustada de la adición es



Comprobando la fracción de yodo,

$$w_1 = \frac{253.8}{280.436 + 2(126.9 + 79.90)} = 0.365687 \approx \boxed{36.57\%}.$$

Para el ácido linoleico como representante compatible, las representaciones constitucionales de los productos de adición son el **ácido 9,10,12,13-tetrayodooctadecanoico**, CCCCC(I)C(I)CC(I)C(I)CCCCCCC(=O)O, y el **ácido 9,12-dibromo-10,13-diiodooctadecanoico**, CCCCC(I)C(Br)CC(I)C(Br)CCCCCCC(=O)O. Estos SMILES dejan sin especificar la estereoquímica de los productos de adición; ni la estereoquímica ni una regioquímica alternativa de la adición del compuesto interhalogenado afectan al cálculo de masas.

5.5 — Fase lipídica tras la protonación

La protonación de ambos grupos fosfato reduce la repulsión electrostática y la hidratación del grupo de cabeza polar, disminuyendo su área transversal efectiva. Las cuatro colas hidrocarbonadas conservan su gran volumen.

En consecuencia, el parámetro de empaquetamiento

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

aumenta al disminuir el área del grupo de cabeza a_0 . Esto favorece la curvatura alrededor de canales acuosos y la formación de la **fase hexagonal inversa**.

Marque **(d)**. En ese dibujo, las cabezas polares se orientan hacia el interior, hacia canales cilíndricos llenos de agua, mientras que las colas hidrocarbonadas se extienden hacia el exterior, en la región lipídica circundante.

5.6 — Estructuras de PL2 y PL3

Para **PL2**, compare su hidrólisis con la de PL1. Los coeficientes de los ácidos grasos, del ácido fosfórico y del agua no cambian; una molécula de glicerol se sustituye por Z. Por tanto,

$$B(Z) - B(\text{glycerol}) = B(\text{PL2}) - B(\text{PL1}) = -1,$$

de modo que

$$B(Z) = 13 - 1 = \boxed{12}.$$

Para un diol acíclico saturado, $C_k H_{2k+2} O_2$,

$$B(Z) = \frac{4k + (2k + 2) + 4}{2} = 3k + 3.$$

Así,

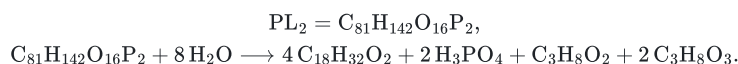
$$3k + 3 = 12 \implies k = 3.$$

La simetría requerida sitúa los dos grupos hidroxilo en posiciones terminales equivalentes, lo que da **propano-1,3-diol**, HOCH2CH2CH2OH, occco.

Una alternativa con un carbonilo central, la **dihidroxiacetona**, OCC(=O)CO, también reduciría el número total de enlaces en uno respecto al glicerol, pero experimentaría hidrogenación catalítica. La ausencia de reactividad indicada la descarta.

Por consiguiente, dibuje **PL2** sustituyendo el grupo central $-\text{CH}(\text{OH})-$ de PL1 por $-\text{CH}_2-$, conservando las mismas configuraciones de los dos glicerol externos. Esto da **2'-desoxicardiopina**, cuyo SMILES figura en las respuestas. Sustituir el hidroxilo central por hidrógeno permite una mayor simetría, incluida una conformación con un eje de rotación de orden dos que intercambia las dos mitades idénticas.

Su fórmula molecular neutra y la ecuación ajustada de su hidrólisis son



Eliminar un oxígeno de PL1 reduce la suma de los órdenes de enlace en uno:

$$B_{\text{PL2}} = \frac{4(81) + 142 + 2(16) + 5(2)}{2} = \boxed{254}.$$

Para **PL3**, los productos de hidrólisis identifican dos grupos acilo grasos, un glicerol, un fosfato y etanol, cco.

Dibuje un glicerol con ésteres de acilo graso en su oxígeno secundario y en un oxígeno terminal. Conecte su otro oxígeno terminal a un grupo fosfato y conecte el etanol a través del oxígeno a ese mismo fosfato. El fosfato conserva un hidroxilo ácido:



Esto es **fosfatidiletanol**. Un enantiómero de su forma ácida neutra es

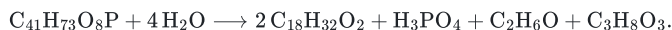


A pH fisiológico, el hidroxilo restante de su fosfato está desprotonado, lo que da el monoanión mostrado en las respuestas. En cambio, un fosfato en el oxígeno central del glicerol, con grupos acilo idénticos en ambos oxígenos terminales, daría una estructura aquiral; esto queda excluido por el par de enantiómeros indicado.

Hay dos enlaces éster carboxílicos y dos enlaces éster de fosfato que deben hidrolizarse, lo que requiere cuatro moléculas de agua:

$$\boxed{m = 4}.$$

Para la forma ácida neutra, la ecuación ajustada es



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Nanoanillos de carbono

T6. Nanoanillos de carbono

7%

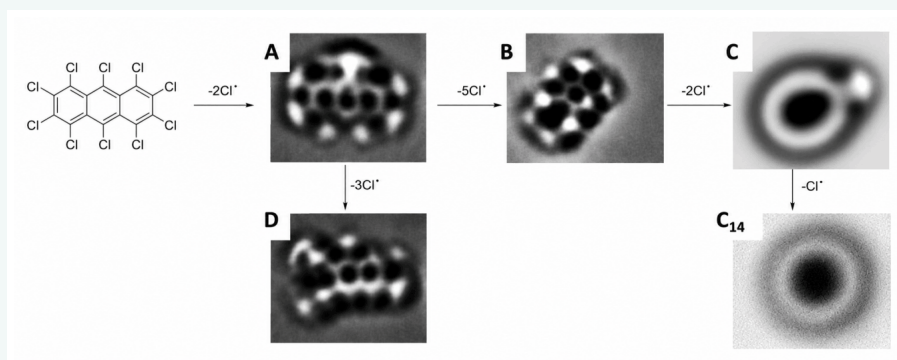
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

En 2019 se detectó C_{18} , el primer ejemplo de una nueva clase de alótopos del carbono llamados ciclo[n]carbonos (C_n). Los ciclocarbonos son compuestos monocíclicos constituidos exclusivamente por carbono, con una elevada energía de tensión y baja estabilidad. Pueden generarse y analizarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con resolución de enlaces. Los ciclocarbonos presentan propiedades aromáticas interesantes basadas en sus sistemas π . El C_{13} presenta formas triplete ($^3C_{13}$, espín $S = 1$) y singlete ($^1C_{13}$, espín $S = 0$).

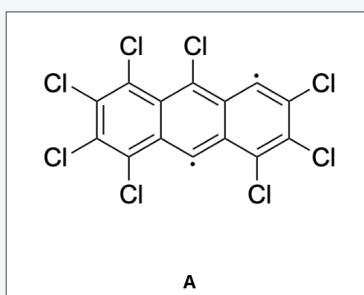
6.1 Basándose en la regla de Hückel, **complete** la tabla con el número de sistemas π aromáticos (**A**) y antiaromáticos (**AA**) distintos presentes en cada una de las especies C_{18} , C_{16} , $^3C_{13}$ y $^1C_{13}$. **Rellene todos los espacios en blanco. 10.0 pt**

	C_{18}	C_{16}	$^3C_{13}$	$^1C_{13}$
A				
AA				

Posteriormente se generaron los ciclo[n]carbonos C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{20} y C_{26} mediante una combinación de reacciones de deshalogenación y retro-Bergman (1) sobre una superficie. A continuación se muestran imágenes de AFM tomadas durante la síntesis de C_{14} :



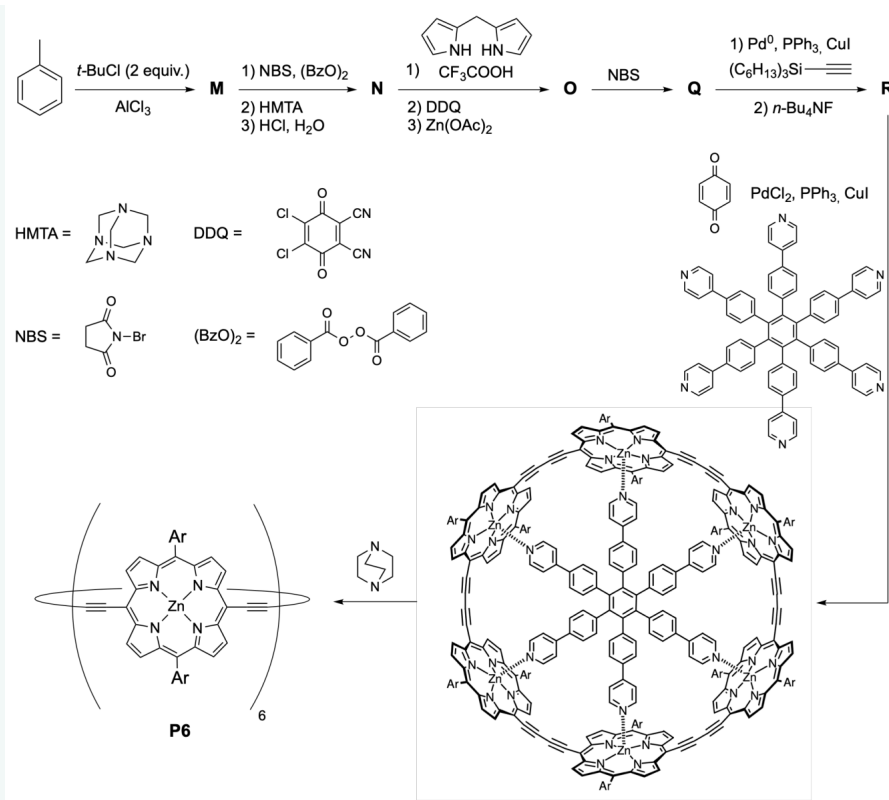
6.2 **Dibuje** las estructuras **B-D**. Tenga en cuenta que pueden contener uno o más electrones desapareados. La estructura de **A** se proporciona como ejemplo. **11.0 pt**



6.3 Los voltajes aplicados durante la síntesis de C_n mediada por AFM pueden variar. Utilizando las energías de enlace C-X proporcionadas, **elija** el halógeno o los halógenos posibles en el reactivo halogenado para la síntesis de C_{18} mediante una reacción retro-Bergman con un voltaje de 2.5 V que actúa sobre los electrones. **2.0 pt**

Enlace (C-X)	Energía de disociación del enlace / kJ mol^{-1}
C-F	467
C-Cl	346
C-Br	290
C-I	228

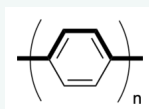
En 2025 se sintetizó el primer ciclo[48]carbono relativamente estable. La molécula se estabilizó mediante catenación (formación de anillos entrelazados) con el macrociclo **E** y se caracterizó por primera vez mediante espectrometría de masas con ionización por electropulverización en modo positivo.



(equiv. = Equivalente)

6.6 Dibuje las estructuras de M-R. 20.0 pt

Cuando se unen anillos aromáticos para formar un macrociclo, la oxidación o la reducción pueden producir aromaticidad global, en la que los electrones π están deslocalizados por todo el macrociclo. Solo participa en esta deslocalización el sistema π que forma la trayectoria conjugada continua alrededor del anillo. Por ejemplo, los [n]CPP pueden volverse globalmente aromáticos al añadir o extraer electrones. El número de electrones π se cuenta únicamente a lo largo de la trayectoria resaltada en **negrita** que se muestra a continuación.



Cuando **P6** se oxida, puede presentar aromaticidad global y antiaromaticidad global.

6.7 Basándose en la regla de Hückel, **determine** el número mínimo de electrones, $n(e)$, que deben extraerse de **P6** para conseguir aromaticidad global. **Escriba** el número total de electrones π , $n(t)$, del sistema aromático global. **4.0 pt**

Constantes físicas y ecuaciones

Constantes

Constante	Valor
Constante de Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
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 estándar	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Producto iónico del agua a 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Cero de la escala Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatio	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Culombio	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanómetro	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
tonelada métrica	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$

Constante	Valor
litro	1 L = 1 dm ³

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Las estructuras que se nombran aquí se especifican explícitamente mediante SMILES en los apartados correspondientes de la Solución.

- **6.1:** En el orden C_{18} , C_{16} , ${}^3C_{13}$, ${}^1C_{13}$:
A: 2, 0, 0, 1.
AA: 0, 2, 0, 1.
- **6.2:**
B: Un anillo de diez miembros fusionado con un anillo de benceno que contiene cuatro enlaces triples; el anillo bencenoide conservado tiene cloro en C5, C6 y C7, y un radical en C8. Fórmula $C_{14}Cl_3$, un electrón desapareado.
C: Un radical monocíclico $C_{14}Cl$ que contiene seis enlaces triples y un par adyacente $C(Cl)=C^\bullet$.
D: 1,6,7-Tricloro-2,3-bis(cloroetilnil)naftaleno-4,5,8-triilo, $C_{14}Cl_5$, tres electrones desapareados.
- **6.3:** $X = I$, solo yodo.
- **6.4:**
591 : $[E + H]^+$.
783 : $[C_{48} + 3E + 3H]^{3+}$.
879 : $[C_{48} + 2E + 2H]^{2+}$.
1174 : $[C_{48} + 3E + 2H]^{2+}$.
- **6.5:**
F: El ciclohexadienodiol cis formado por adición del reactivo de bifenilil-litio protegido con TBS.
G: Su biséter de TES.
H: El fenol terminal obtenido por eliminación selectiva del TBS.
I: El para-quinol terminal obtenido por desaromatización oxidativa de H.
J: El segundo diol cis, formado por adición de 4-bromofenil-litio a I.
K: El dibromuro protegido con cuatro grupos TES.
L: El producto cíclico formado por acoplamiento de los dos carbonos arílicos terminales bromados de K.
- **6.6:**
M: 3,5-Di-terc-butiltolueno.
N: 3,5-Di-terc-butilbenzaldehído.
O: 5,15-Bis(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina de zinc(II).
Q: Su derivado 10,20-dibromado.
R: Su derivado 10,20-dietinílico.
- **6.7:** $n(e) = 2$, $n(t) = 82$.

Solución

6.1 — Recuentos separados para los dos sistemas π perpendiculares

Cada ciclocarbono tiene dos conjuntos perpendiculares de orbitales π : uno perpendicular al plano molecular y otro situado en ese plano.

El criterio de recuento de electrones de Hückel se aplica **por separado** a cada sistema:

$$4k + 2 \text{ electrones } \pi: \text{ aromático, } \quad 4k \text{ electrones } \pi: \text{ antiaromático.}$$

Las distribuciones electrónicas de las configuraciones idealizadas que se consideran aquí son:

Especie	Electrones π en los dos sistemas	A	AA
C_{18}	18, 18	2	0
C_{16}	16, 16	0	2
${}^3C_{13}$	13, 13	0	0
${}^1C_{13}$	14, 12	1	1

Para C_{18} , $18 = 4(4) + 2$, por lo que ambos sistemas son aromáticos. Para C_{16} , $16 = 4(4)$, por lo que ambos son antiaromáticos.

En la configuración triplete de C_{13} , cada sistema tiene un número impar de electrones y un electrón desapareado; ninguno satisface los recuentos de Hückel de capa cerrada indicados. En la configuración singlete apareada, los 26 electrones π se distribuyen en 14 y 12, lo que da un sistema aromático y otro antiaromático.

6.2 — Intermedios de apertura de anillo

Las reacciones retro-Bergman rompen enlaces C–C del esqueleto fusionado original y generan nuevos enlaces triples. Deben respetarse tanto la pérdida de cloro como la valencia del carbono.

En los siguientes SMILES, los átomos [c] y [C] entre corchetes identifican los radicales de carbono mediante su valencia explícitamente insatisfecha.

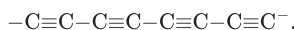
B — Radical de ciclodecatetraino triclorado fusionado con benceno

SMILES: C1c1c(Cl)c(Cl)[c]c2c1C#CC#CC#CC#C2

Conserve un anillo bencenoide de seis miembros. Sus cuatro posiciones que no participan en la fusión, numeradas consecutivamente C5–C8, llevan:

- C5: cloro;
- C6: cloro;
- C7: cloro;
- C8: un electrón desapareado, adyacente a un carbono de fusión.

Los dos carbonos de fusión también están conectados por la cadena de ocho carbonos

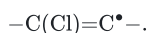


que forma un anillo fusionado de diez miembros. Por tanto, B contiene **cuatro enlaces triples, tres átomos de cloro y un radical**, con fórmula $C_{14}Cl_3$.

C — Radical de monoclorociclo[14]carbono

SMILES: C1C1=[C]C#CC#CC#CC#CC#CC#C1

Dibuje un único anillo de carbono de catorce miembros con seis enlaces triples alternados y un enlace doble. Uno de los carbonos del enlace doble lleva cloro; el otro lleva el electrón desapareado:



Los enlaces restantes entre estas unidades insaturadas son simples. Por tanto, C tiene fórmula $C_{14}Cl$, con el radical **junto al carbono que lleva el cloro**.

D — 1,6,7-Tricloro-2,3-bis(cloroetinil)naftaleno-4,5,8-triilo

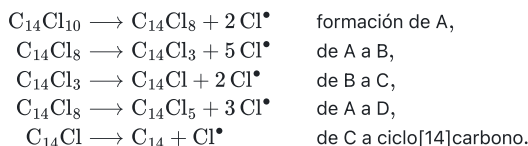
SMILES: C1c1c(C#CC1)c(C#CC1)[c]c2[c]c(Cl)c(Cl)[c]c12

Utilice la numeración estándar del naftaleno:

- C2 y C3 llevan cada uno un brazo cloroetinilo, $-C\equiv C-Cl$.
- C1, C6 y C7 llevan cada uno un cloro.
- C4, C5 y C8 llevan cada uno un electrón desapareado.

El núcleo de naftaleno permanece intacto, mientras que el tercer anillo abierto proporciona los dos brazos cloroetinilo. La fórmula es $C_{14}Cl_5$, con tres radicales.

Los balances de cloro para la secuencia mostrada son:



El ciclo[14]carbono final tiene siete enlaces triples alternados.

Nombre: **ciclo[14]carbono**.

SMILES: C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1

6.3 — Energía del electrón y disociación de enlaces

Un electrón acelerado a través de una diferencia de potencial U adquiere una energía eU . Por mol de electrones,

$$E_{\text{mol}} = FU = (96\,485\text{ C mol}^{-1})(2.5\text{ J C}^{-1}) = 241\,212.5\text{ J mol}^{-1}.$$

Por tanto, la energía disponible es aproximadamente

$$E_{\text{mol}} = 241\text{ kJ mol}^{-1} \approx 2.4 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}.$$

Solo la energía del enlace C–I es inferior a este valor:

$$228 < 241 < 290 < 346 < 467 \quad (\text{kJ mol}^{-1}).$$

Por tanto,

$$\boxed{X = \text{I}}.$$

6.4 — Masas, estequiometría y estados de carga

Utilizando la fórmula de E proporcionada,

$$M(E) = 40(12) + 34(1) + 2(14) + 3(16) = 590\text{ Da}.$$

Para el ciclo[48]carbono,

$$M(C_{48}) = 48(12) = 576\text{ Da}.$$

Para un complejo que contiene un anillo de carbono, α macrociclos E y z protones añadidos,

$$\frac{m}{z} = \frac{576 + 590\alpha + z}{z}.$$

Las asignaciones son:

m/z	Asignación	Cálculo
591	$[E + H]^+$	$590 + 1 = 591$
783	$[C_{48} + 3E + 3H]^{3+}$	$(576 + 3 \times 590 + 3)/3 = 783$

J — Segundo producto de adición cis-diol

SMILES: BrC1CCC([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O)C=C[C@](O)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

El NaH desprotona el grupo OH recién formado de I. Después, el 4-bromofenil-litio se adiciona a la cetona restante, como en la formación de F.

La cadena de cinco anillos presenta ahora la secuencia

bromofenilo–dieno protegido–fenileno–dieno diol–bromofenilo.

J tiene fórmula $C_{42}H_{52}Br_2O_4Si_2$.

K — Precursor dibromuro protegido con cuatro grupos TES

SMILES: BrC1CCC([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

Otros dos equivalentes de TESCO protegen los dos grupos hidroxilo libres de J. Por tanto, K contiene cuatro éteres de TES y dos bromuros de arilo terminales:

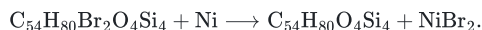


L — [5]Cicloparafenileno doblemente desaromatizado y protegido con cuatro grupos TES

SMILES: c1c10ccc([C@]2(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC-c10cc5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

El acoplamiento intramolecular mediado por níquel une los dos carbonos aromáticos que originalmente llevaban bromo. Esto cierra el aro de cinco unidades.

El balance neto del acoplamiento es

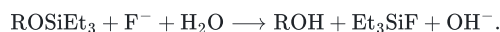


La fórmula resultante concuerda con la del problema:

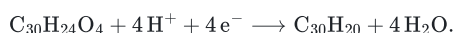


Los dos equivalentes del complejo de níquel mostrados corresponden a la cantidad de reactivo utilizada experimentalmente; el balance redox neto consume un equivalente de $Ni(0)$.

Por último, el fluoruro elimina los cuatro grupos TES. Para cada grupo, el tratamiento final hidrolítico puede representarse mediante



El tetrol resultante tiene fórmula $C_{30}H_{24}O_4$. La aromatización reductora da entonces [5]CPP. Su semirreacción de reducción ajustada es



El estaño(II) aporta los electrones:



Nombre: **[5]cicloparafenileno**.

SMILES: c1c10ccc(-c2ccc(-c3ccc(-c4ccc(-c5ccc-c10cc5)cc4)cc3)cc2)cc1

6.6 — Bloque de construcción de porfirina

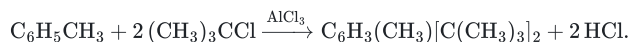
Aquí se define Ar como **3,5-di-terc-butilfenilo**.

M — 3,5-Di-terc-butiltolueno

SMILES: Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

En las condiciones de alquilación bajo control termodinámico, los sustituyentes voluminosos adoptan la disposición alternada 1,3,5, evitando que los sustituyentes metilo y terc-butilo sean adyacentes.

La alquilación neta es



M presenta los cuatro entornos de protones requeridos:

1. el grupo metilo, 3 H;
2. los dos grupos terc-butilo equivalentes, 18 H;
3. H2 y H6 aromáticos, 2 H;
4. H4 aromático, 1 H.

N — 3,5-Di-terc-butilbenzaldehído

SMILES: O=Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

La NBS con un iniciador de peróxido bromo el grupo metilo bencilico:



El intermedio es el **bromuro de 3,5-di-terc-butilbencilo**.

SMILES: BrCc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

La HMTA seguida de hidrólisis ácida efectúa la conversión de Sommelet al aldehído. Al escribir los productos amínicos de la hidrólisis en sus formas neutras, se obtiene la ecuación neta ajustada



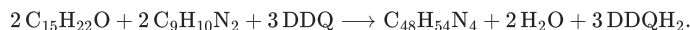
En el medio de reacción ácido, las aminas están protonadas.

O — 5,15-Bis(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina de zinc(II)

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[Zn+2]56<-[n]7c(cc8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(cc4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

Dos aldehídos y dos dipirrometanos forman el esqueleto de porfirina. Los carbonos derivados de los aldehídos se convierten en dos carbonos meso opuestos que llevan Ar. Las otras dos posiciones meso conservan hidrógeno.

La condensación y la oxidación con DDQ tienen el balance global



La inserción de zinc sustituye entonces los dos protones N-H internos:



El SMILES incluye explícitamente los enlaces dativos de N a Zn. Los cuatro nitrógenos de la porfirina se coordinan al zinc en una disposición aproximadamente cuadrada plana; el propio SMILES no especifica esa geometría.

Q — 10,20-Dibromo-5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina de zinc(II)

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[Zn+2]56<-[n]7c(c(Br)c8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(c(Br)c4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

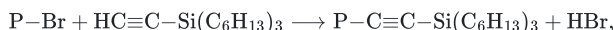
La NBS sustituye por bromo los dos hidrógenos meso restantes. El balance neto es



R — 10,20-Dietinil-5,15-bis(3,5-di-terc-butilfenil)porfirina de zinc(II)

SMILES: C#Cc1c2[n]3->[Zn+2]45<-[n]6c(c(C#C)c7ccc(c(-c8cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c8)c3C=C2)[n-]->47)C=Cc6c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc1[n-]->52

Cada bromuro meso experimenta un acoplamiento de Sonogashira con acetileno protegido con trihexilsililo:



donde P representa el resto del esqueleto de porfirina.

El fluoruro elimina después ambos grupos protectores sililo. Por cada grupo etinilo,

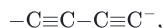


Por tanto, R contiene dos grupos etinilo terminales opuestos y tiene fórmula $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zn}$. El acoplamiento oxidativo de estos grupos terminales genera posteriormente las conexiones de butadieno entre las porfirinas de P6.

6.7 — Recuento global de electrones π

Cuente únicamente los orbitales que pertenecen a una trayectoria conjugada continua alrededor de todo el nanoanillo.

Cada porfirina aporta **10 electrones π** a lo largo de la trayectoria entre sus dos posiciones meso opuestas que llevan los grupos de enlace. Cada puente de butadieno,



aporta **4 electrones π** : solo uno de los dos sistemas π perpendiculares de cada enlace triple pertenece a la trayectoria de conjugación global.

Con seis porfirinas y seis puentes de butadieno,

$$N_\pi = 6(10) + 6(4) = 84.$$

Tras extraer $n(e)$ electrones, la condición de Hückel es

$$84 - n(e) = 4k + 2.$$

Al extraer un electrón se obtiene 83, que no satisface la condición. Al extraer dos se obtiene

$$82 = 4(20) + 2.$$

Por tanto, según el criterio de recuento de Hückel solicitado,

$$\boxed{n(e) = 2, \quad n(t) = 82}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Fijación del nitrógeno

T7. Fijación del nitrógeno

7%

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

El proceso Haber-Bosch es el principal método industrial de producción de amoníaco. A continuación se muestra un esquema simplificado de una planta de síntesis de amoníaco.

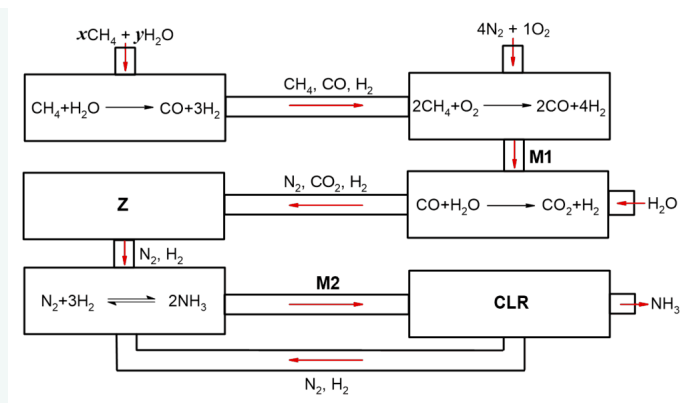


Fig. 1. **M1** - Mezcla 1, **M2** - Mezcla 2, **Z** - depurador de CO_2 , **CLR** - enfriador

En los cálculos siguientes, suponga que todas las reacciones de la **Fig. 1**, excepto la formación de NH_3 , son cuantitativas.

7.1 Marque los gases presentes en **M1** y **M2**; y **marque** la relación correcta entre x e y . **3.0 pt**

	CH_4	H_2O	CO	O_2	H_2	N_2	NH_3	CO_2
M1								
M2								

$x > y$	$x = y$	$x < y$

En la planta *Navoiyazot*, en Uzbekistán, se puso en servicio un complejo de producción de amoníaco con una capacidad de 660,000 toneladas anuales, que opera con un rendimiento global del 97.0%.

7.2 Calcule la masa de CH_4 (toneladas) necesaria anualmente para producir 660,000 toneladas de amoníaco, si *Navoiyazot* opera según la **Fig. 1**. **8.0 pt**

Considere un modelo de un sistema de reacción real que incluye la recirculación de los reactivos. Un sistema abierto funciona de forma cíclica. Cada ciclo consta de cuatro etapas:

- Después de cada ciclo se introduce en el reactor una mezcla estequiométrica $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ con una cantidad total de n_0 mol.
- La reacción transcurre con un rendimiento constante de $\eta = 0.150$.
- El amoníaco se separa por licuefacción.
- Los gases que no han reaccionado se devuelven al reactor.

El ciclo se repite hasta alcanzar el rendimiento global requerido.

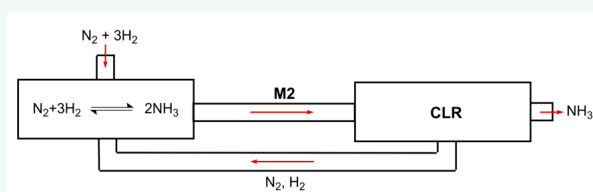
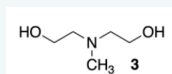


Fig. 2. **M2**. - Mezcla 2, **CLR** - enfriador.

7.3

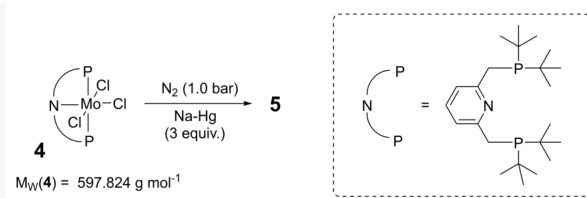
- Calcule** la cantidad de nitrógeno presente en el sistema después del ciclo 58 (antes de añadir la porción 59 de mezcla), si $n_0 = 4$ mol. **Exprese** el resultado con 4 decimales. *Pista: se necesita una fórmula para la suma de los términos de una progresión geométrica.*
- Calcule** el número de ciclos necesarios para aumentar el rendimiento global del 15.0% al 97.0%. **15.0 pt**

Se utiliza una disolución acuosa de **3** para eliminar el CO_2 de la mezcla.



7.4 Escriba la ecuación de esta reacción. **3.0 pt**

El complejo **5** se obtiene mediante la fijación del nitrógeno molecular según el esquema siguiente.



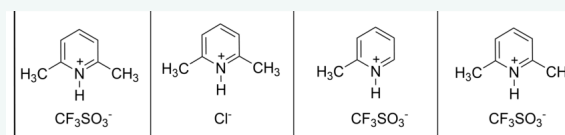
7.5 Dibuje la estructura de **5** utilizando una representación simplificada del ligando. Tenga en cuenta que 1.00 g de **4** reaccionan estequiométricamente con 94.97 cm³ de N₂ a 273.15 K y 1.0 bar. **6.0 pt**

Se estudió el efecto de distintos reductores y aditivos sobre el rendimiento de NH₃. A continuación se presentan las distintas combinaciones de Red y Ad, sus respectivos valores de E° y pK_a , junto con el rendimiento de NH₃ obtenido.

Red



Ad



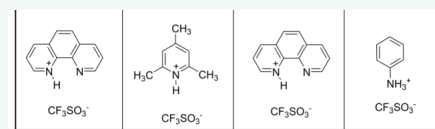
#	1	2	3	4
E° (V)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
Rendimiento de NH ₃ (mol)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 Ordene las siguientes combinaciones **Red/Ad A-D** por rendimiento decreciente de amoníaco. **6.0 pt**

Red



Ad



#	A	B	C	D
E° (V)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6

La fijación del nitrógeno también puede lograrse mediante nitruros binarios (compuestos que contienen N³⁻). Se obtuvieron los nitruros **7**, **8**, **9** a partir de los elementos puros. Al calentarlos junto con SiO₂, se forman cristales rojos de un compuesto estable **10** como único producto. La fórmula mínima posible que describe la estructura del compuesto **10** es Q_αR_βS₂T[Si₁₂N₂₄]. Además:

- Las fracciones másicas de nitrógeno son $w(N)_7 = 9.16\%$, $w(N)_8 = 18.90\%$, $w(N)_9 = 39.94\%$
- Q** y **R** son cationes metálicos en su estado de oxidación más alto.
- S** es un anión monoatómico.
- T** es un anión con configuración tetraédrica.
- Para la formación cuantitativa de **10**, la relación de masas es **7** : **8** : **9** : SiO₂ = 5.09 : 2.96 : 3.27 : 1.00.

7.7 Identifique las fórmulas empíricas de **7–10**. **Especifique** la composición de los aniones **S** y **T**. **13.0 pt**

Constantes físicas y ecuaciones

Constantes

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

Constante	Valor
Masa del electrón	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Presión estándar	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Producto iónico del agua a 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Cero de la escala Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatio	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Culombio	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanómetro	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Tonelada métrica	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Litro	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Ecuaciones

Ecuación	Expresión
Ley de los gases ideales	$PV = nRT$
Ley de Dalton	$P_i = x_i P$
Ley de Beer-Lambert	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Energía de un fotón	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Calor y variación de temperatura	$Q = nC_m \Delta T$
Definición de la energía de Gibbs	$G = H - TS$
Energía de Gibbs y constante de equilibrio	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Dependencia de la variación de entalpía con la temperatura (a $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Dependencia de la variación de entropía con la temperatura (a $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Velocidad media de reacción	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Ley de velocidad	$r = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y$
Ley de Arrhenius	$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$
Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden	$c = c_0 e^{-kt}; kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Tiempo de vida de un reactivo en una reacción de primer orden	$\tau = \frac{1}{k}$
Ley de velocidad integrada para una reacción de orden n ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), \text{ para } n \neq 1$
Concentración de un intermedio en una reacción consecutiva: $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{D}$	$[\text{B}] = \frac{k_1 [\text{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Relación de productos en reacciones competitivas: $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}, \text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$	$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$
Ecuación de Michaelis-Menten	$r_0 = r_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$
Superficie específica	$s = \frac{S}{m}$
Progresiones: aritmética y geométrica	$a_n = a_1 + d(n-1); a_n = a_1 q^{n-1}$
Suma de una progresión geométrica	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen de una esfera de radio r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Área de la superficie de una esfera de radio r	$S = 4\pi r^2$
Volumen de un cono de radio de la base r y altura h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen de un cilindro de radio de la base r y altura h	$V = \pi r^2 h$

Considere todos los gases ideales.

En los cálculos de las constantes de equilibrio, todas las concentraciones están referidas a la concentración de 1 mol dm^{-3} .

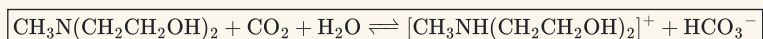
Tabla periódica de los elementos

1 H 1.008																	18 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 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La -	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	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: Marque CO, H₂ y N₂ para **M1**; marque H₂, N₂ y NH₃ para **M2**. Marque $x > y$.
- 7.2: 2.80×10^5 toneladas de CH₄ al año.
- 7.3(a): 5.6662 mol de N₂.
- 7.3(b): 189 ciclos en total, o 188 ciclos adicionales después del primer ciclo, que da un 15.0%.
- 7.4:



- 7.5: 5 es $[\text{Mo}_2(\text{L})_2(\text{N}_2)_5]$: dos centros octaédricos de molibdeno(0), cada uno con un ligando PNP tridentado **L** y dos ligandos dinitrógeno terminales, unidos por un ligando dinitrógeno puente coordinado por un extremo a cada centro.
- 7.6: $\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}$, en orden decreciente de rendimiento de amoníaco.
- 7.7: 7 = nitruro de lantano(III), LaN; 8 = nitruro de calcio, Ca₃N₂; 9 = nitruro de silicio, Si₃N₄. 10 tiene la fórmula empírica $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Si}_{13}\text{N}_{25}\text{O}_5]$, que se escribe estructuralmente como $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{O}_2[\text{SiNO}_3][\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]]$. Por tanto, **S** es O²⁻ y **T** es $[\text{SiNO}_3]^{5-}$, de geometría tetraédrica.

Solución

7.1 — Gases presentes en las dos mezclas

Las especies moleculares utilizadas en el proceso son metano C, agua O, monóxido de carbono [C-]#[O+], dióxígeno O=O, dihidrógeno [H][H], dinitrógeno N#N, amoníaco N y dióxido de carbono O=C=O.

En el primer reactor se lleva a cabo el reformado con vapor:



Su corriente de salida contiene metano sin reaccionar, monóxido de carbono e hidrógeno. El agua se ha consumido, mientras que queda metano; por tanto,

$$x > y.$$

El metano restante reacciona entonces cuantitativamente con el oxígeno introducido junto con el nitrógeno:



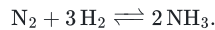
En consecuencia, inmediatamente después de este reactor,

$$\text{M1 : CO, H}_2, \text{N}_2.$$

La reacción posterior de desplazamiento del gas de agua es



El depurador elimina el dióxido de carbono resultante, dejando nitrógeno e hidrógeno para la síntesis de amoníaco:



Como la formación de amoníaco es incompleta, la corriente de salida de su reactor contiene el producto y los reactivos sin reaccionar:

$$\boxed{\text{M2 : H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3}.$$

No debe marcarse ninguna otra casilla.

7.2 — Necesidad anual de metano

Tome como base 1 mol de oxígeno suministrado junto con 4 mol de nitrógeno.

En el primer reactor, y mol de metano reaccionan con y mol de agua. Quedan $x - y$ mol de metano. El segundo reactor consume 2 mol de metano por mol de oxígeno, de modo que

$$x - y = 2.$$

Antes de la reacción de desplazamiento, las cantidades son

$$n(\text{CO}) = y + 2, \quad n(\text{H}_2) = 3y + 4.$$

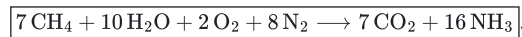
La conversión de todo el monóxido de carbono en dióxido de carbono produce $y + 2$ mol adicionales de hidrógeno. Por tanto,

$$n(\text{H}_2) = 4y + 6.$$

Los 4 mol de nitrógeno requieren 12 mol de hidrógeno para la síntesis estequiométrica de amoníaco:

$$4y + 6 = 12, \quad y = 1.5, \quad x = 3.5.$$

Así, 3.5 mol de metano proporcionan los reactivos necesarios para obtener 8 mol de amoníaco. Con coeficientes enteros, la reacción teórica global es



Las masas molares calculadas a partir de la tabla proporcionada son

$$M(\text{CH}_4) = 12.01 + 4(1.008) = 16.042 \text{ g mol}^{-1},$$

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

Teniendo en cuenta el rendimiento global,

$$m(\text{CH}_4) = \frac{660\,000 \text{ tons}}{0.970} \frac{7}{16} \frac{16.042}{17.034} = 280\,344.6 \text{ tons}.$$

Por tanto,

$$\boxed{m(\text{CH}_4) = 2.80 \times 10^5 \text{ tons year}^{-1}}.$$

7.3(a) — Nitrógeno restante después de 58 ciclos

Cada porción nueva contiene

$$a = \frac{n_0}{4} = 1 \text{ mol}$$

de nitrógeno. Sea r_k la cantidad de nitrógeno sin reaccionar después del ciclo k , tras la eliminación del amoníaco y antes de la siguiente adición. La fracción que no reacciona en cada ciclo es

$$q = 1 - \eta = 0.850.$$

La relación de recurrencia es

$$r_k = q(r_{k-1} + a), \quad r_0 = 0.$$

Por tanto,

$$r_k = a(q + q^2 + \cdots + q^k) = a \frac{q(1 - q^k)}{1 - q}.$$

Para $k = 58$,

$$r_{58} = (1 \text{ mol}) \frac{0.85(1 - 0.85^{58})}{0.15} = 5.6662099726 \text{ mol}.$$

Con cuatro decimales,

$$\boxed{r_{58} = 5.6662 \text{ mol of N}_2}.$$

7.3(b) — Ciclos necesarios para un rendimiento global del 97.0%

Después de k ciclos, la cantidad total de nitrógeno introducida es ka , y la cantidad convertida es $ka - r_k$. En consecuencia, el rendimiento acumulado de amoníaco es

$$Y_k = \frac{2(ka - r_k)}{2ka} = 1 - \frac{q(1 - q^k)}{k(1 - q)}.$$

Así,

$$Y_k = 1 - \frac{0.85(1 - 0.85^k)}{0.15k}.$$

La condición requerida es $Y_k \geq 0.970$. Los dos valores consecutivos que delimitan el umbral son

$$Y_{188} = 0.9698581560 = 96.9858\%,$$

$$Y_{189} = 0.9700176367 = 97.0018\%.$$

El rendimiento global aumenta con el número de ciclos, por lo que el mínimo es

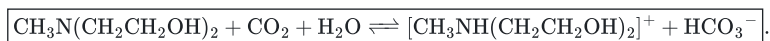
189 ciclos en total.

Como el primer ciclo da un 15.0%, esto corresponde a **188 ciclos adicionales después del primero**. En cada ciclo se añade reactivo nuevo; un cálculo basado en la recirculación repetida de una única carga inicial describiría un sistema diferente.

7.4 — Absorción de dióxido de carbono

El compuesto **3** es **N-metildietanolamina**, SMILES CN(CCO)CCO.

Es una amina terciaria. En disolución acuosa acepta un protón mientras el dióxido de carbono disuelto forma hidrogenocarbonato:



Los productos son **N-metildietanolamonio**, SMILES C[NH+] (CCO)CCO, e **hidrogenocarbonato (bicarbonato)**, SMILES O=C ([O-])O.

La amina no tiene inicialmente ningún hidrógeno unido al nitrógeno, de modo que el producto neto de absorción apropiado es el hidrogenocarbonato, en lugar de un carbamato de amina convencional.

7.5 — Estructura del complejo 5

Denotemos el ligando pinza neutro por *L*. Su nombre es **2,6-bis[(di-terc-butilfosfino)metil]piridina**, y su SMILES es:

n1c(CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc1CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Se coordina a través de ambos átomos de fósforo y del nitrógeno piridínico, dando una disposición meridional κ^3 -P,N,P.

El complejo de partida **4** es **triclorido(L)molibdeno(III)**, [MoCl3(L)]. Una representación SMILES con enlaces dativos es:

[Cl-]->[Mo+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3c(CP->1(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C)C(C)(C)C

La cantidad de **4** es

$$n(4) = \frac{1.00 \text{ g}}{597.824 \text{ g mol}^{-1}} = 1.672733 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Para el nitrógeno,

$$n(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})(94.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 4.181915 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$\frac{n(\text{N}_2)}{n(4)} = 2.50005 \approx \frac{5}{2}.$$

La unidad de producto más sencilla contiene, por tanto, **dos átomos de molibdeno y cinco moléculas de dinitrógeno**.

Tres equivalentes de sodio reducen cada centro de molibdeno(III) a molibdeno(0), eliminando los tres cloruros como cloruro de sodio. La ecuación ajustada de la preparación es



El cloruro de sodio tiene el SMILES de unidad fórmula [Na+].[Cl-]; el mercurio actúa como medio de la amalgama.

La estructura esperada es **μ -dinitrógeno-bis[bis(dinitrógeno)(L)molibdeno(0)]**:

- Dibuje dos centros de molibdeno unidos por un puente lineal $\text{Mo}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mo}$, con el dinitrógeno coordinado por un extremo a cada centro.
- Una un ligando PNP tridentado a cada molibdeno.
- Una a cada molibdeno dos ligandos dinitrógeno adicionales, terminales y coordinados por un extremo.
- Cada molibdeno tiene una geometría aproximadamente octaédrica. Los dos ligandos dinitrógeno terminales están en posición trans entre sí; el dinitrógeno puente está en posición trans respecto al nitrógeno piridínico.

Cada metal es entonces un centro de 18 electrones:

$$2 \quad (d^6 \text{ Mo}(0)) + 6 \quad (\text{L}) + 4 \quad (\text{dos dinitrógenos terminales}) + 2 \quad (\text{dinitrógeno puente}) = 18.$$

Un SMILES con enlaces dativos que especifica esta conectividad es:

[Mo]12(<-N#N)(<-N#N)(<-N#N->[Mo]45(<-N#N)(<-N#N)(<-n6c(CP->4(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc6CP->5(C(C)(C)C)C(C)(C)C)(<-n3c(CP->1(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C)C(C)(C)C)

Este SMILES especifica la conectividad donante-metal; las instrucciones de dibujo anteriores proporcionan la geometría octaédrica y las relaciones trans.

7.6 — Ordenación de las combinaciones de reductor y aditivo

La comparación de las combinaciones 1 y 4 de la tabla experimental proporcionada muestra que el reductor más fuerte, con el potencial más negativo, favorece la formación de amoníaco. La combinación A tiene un potencial mucho menos negativo, -0.09 V , por lo que se predice que dará el rendimiento más bajo.

B, C y D tienen el mismo potencial del reductor y el mismo contraión. La comparación de las combinaciones experimentales 3 y 4 relaciona el mayor pK_a del aditivo, correspondiente al ácido más débil, con el mayor rendimiento de amoníaco. Al aplicar esta tendencia se obtiene

$$pK_a(\text{B}) = 15.0 > pK_a(\text{C}) = 13.7 > pK_a(\text{D}) = 10.6.$$

Por tanto, el orden esperado de rendimiento decreciente es

B > C > D > A.

7.7 — Identificación de los nitruros y del compuesto 10

Para un nitruro binario E_aN_b , sea $+z$ el estado de oxidación del elemento *E*. Como el nitrógeno está presente en forma de nitruro,

$$az = 3b.$$

Su fracción másica de nitrógeno es

$$w(\text{N}) = \frac{14.01b}{aM(E) + 14.01b}.$$

Utilizando $a/b = 3/z$,

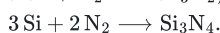
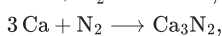
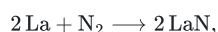
$$\frac{M(E)}{z} = \frac{14.01}{3} \left(\frac{1}{w(\text{N})} - 1 \right).$$

Los tres porcentajes proporcionados permiten las siguientes identificaciones:

Compuesto	$M(E)/z$, g mol ⁻¹	Identificación	Fórmula	Fracción másica de nitrógeno calculada
7	46.3125	$z = 3$, $M(E) \approx 138.94$: lantano	LaN	9.1623%
8	20.0390	$z = 2$, $M(E) \approx 40.078$: calcio	Ca ₃ N ₂	18.8992%
9	7.02254	$z = 4$, $M(E) \approx 28.090$: silicio	Si ₃ N ₄	39.9401%

Así, **7** es **nitruro de lantano(III)**, con SMILES de unidad fórmula [La+3].[N-3]; **8** es **nitruro de calcio**, con SMILES de unidad fórmula [Ca+2].[Ca+2].[Ca+2].[N-3].[N-3]; y **9** es **nitruro de silicio**. Una representación formal de la composición de este último con separación de cargas es [Si+4].[Si+4].[Si+4].[N-3].[N-3].[N-3].[N-3]. Estas cadenas desconectadas expresan composiciones, no la conectividad cristalina; el nitruro de silicio es un sólido covalente de red extendida.

Su formación a partir de los elementos se representa mediante



Para determinar la composición de **10**, convierta la relación de masas dada en una relación molar:

$$M(\text{LaN}) = 152.91 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Ca}_3\text{N}_2) = 148.26 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{Si}_3\text{N}_4) = 140.31 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_2) = 60.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

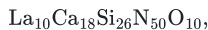
Por tanto,

$$n(\text{LaN}) : n(\text{Ca}_3\text{N}_2) : n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{SiO}_2) = \frac{5.09}{152.91} : \frac{2.96}{148.26} : \frac{3.27}{140.31} : \frac{1.00}{60.09}.$$

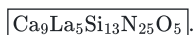
Al normalizar se obtiene

$$2.00025 : 1.19969 : 1.40043 : 1 \approx 10 : 6 : 7 : 5.$$

Estas cantidades contienen

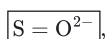


que se reduce a la fórmula empírica



La fórmula estructural indicada ya contiene Si₁₂N₂₄. Al restar esta unidad quedan un átomo de silicio, uno de nitrógeno y cinco de oxígeno, además de los cationes metálicos.

Los dos aniones monoatómicos idénticos deben ser, por tanto, iones óxido:



denominados **óxido**, SMILES [O-2].

Tras asignar dos átomos de oxígeno a estos iones óxido, el anión tetraédrico tiene la composición SiNO₃. Su carga es

$$(+4) + (-3) + 3(-2) = -5,$$

por lo que



Se trata del **nitridotrioxidosilicato(5-)**, SMILES [N-2][Si]([O-])([O-])[O-]. Dibuje el silicio en el centro de un tetraedro, unido a un átomo de nitrógeno y a tres átomos de oxígeno. Las cargas formales de este SMILES con enlaces suman -5; el estado de oxidación del nitrógeno sigue siendo -3.

Así, **10**, un **oxonitrurosilicato de calcio y lantano**, es



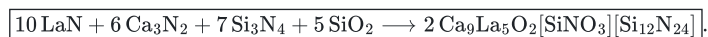
Una asignación es $Q = \text{Ca}^{2+}$, $\alpha = 9$, $R = \text{La}^{3+}$ y $\beta = 5$. Los SMILES de los cationes son [Ca+2] y [La+3], respectivamente.

El balance de cargas confirma el resultado:

$$9(2) + 5(3) = 33,$$

$$2(-2) + (-5) + [12(4) + 24(-3)] = -4 - 5 - 24 = -33.$$

La ecuación ajustada de la síntesis es



No se proporciona la conectividad de la red extendida $[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]^{24-}$, por lo que no puede deducirse de su fórmula un SMILES estructural único para el compuesto cristalino completo **10**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

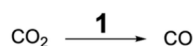
Problema 8: Reciclaje del dióxido de carbono

T8. Reciclaje del dióxido de carbono

7%

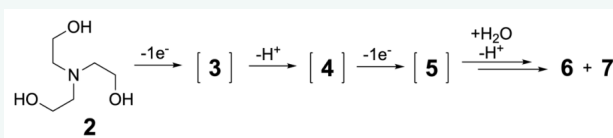
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

Eliminar el gas CO_2 de la atmósfera es fundamental para combatir el cambio climático. Una solución prometedora es la reducción fotocatalítica de CO_2 a CO utilizando el catalizador molecular **1**.



8.1 Escriba la semirreacción de reducción de CO_2 a CO en medio ácido. **2.0 pt**

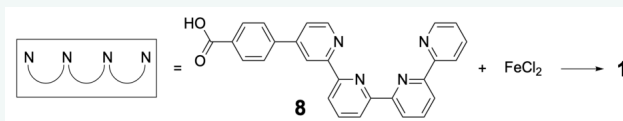
La reacción de oxidación acoplada tiene lugar con el reductor de sacrificio **2** en disolución acuosa mediante el siguiente mecanismo:



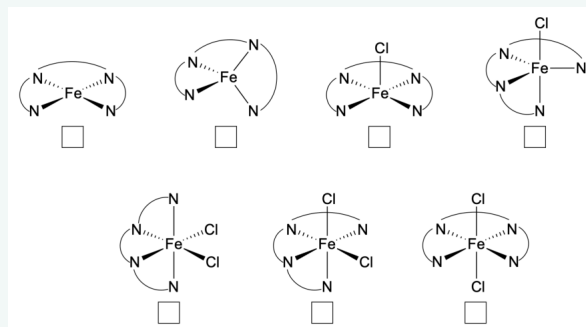
Las especies **3**, **4** y **5** son intermedios iónicos y/o radicalarios de vida corta. **7** produce un espejo de plata en el ensayo con $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

8.2 Dibuje las estructuras de **3-7**. **16.0 pt**

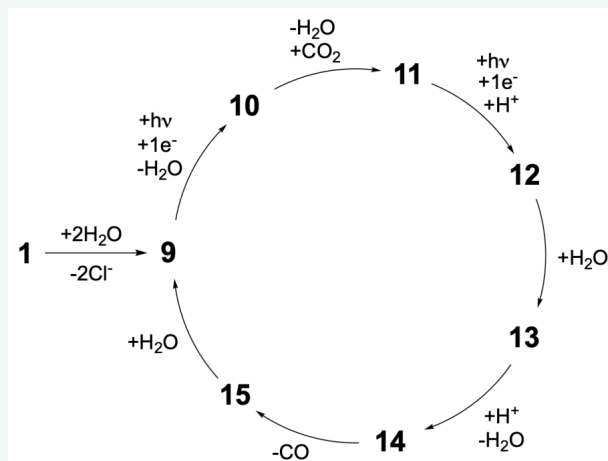
El catalizador **1** puede sintetizarse mediante la siguiente reacción.



8.3 Marque la geometría correcta de la estructura de **1**. **2.0 pt**



Cuando **1** se deposita sobre un soporte de nitruro de carbono cristalino (C_3N_4), puede reducir CO_2 mediante el siguiente mecanismo.



8.4 Dibuje las estructuras de **9-15**. Utilice la representación esquemática del ligando **8** mostrada arriba. Para **9-15**, **especifique** el estado de oxidación, *OS*, el número de coordinación, *CN*, y el número de electrones de valencia, *VE*, del Fe, junto con la carga total de las estructuras de los complejos correspondientes, *Z*. Nota: Se proporciona parte de la información en la hoja de respuestas. **29.0 pt**

9 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$	10 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$
11 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = +3 \quad CN = 6 \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$	12 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = 5 \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

13

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = +2 \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

14

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

15

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = 16$

8.5 Calcule el número de moléculas de catalizador por nm^2 , N_{cat} , de C_3N_4 cargado con **1**, cuando la fracción másica de catalizador es $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$, si la superficie específica del C_3N_4 es $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. $M_{\text{cat}} = 557.21 \text{ g mol}^{-1}$. **5.0 pt**

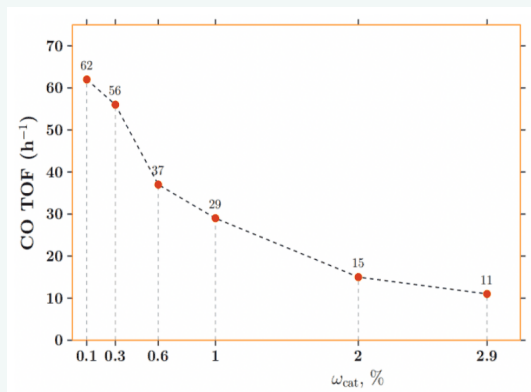
La frecuencia de recambio de un catalizador (TOF) es el número de moléculas de producto formadas por molécula de catalizador activo y por hora. Bajo iluminación LED ($\lambda = 390 \text{ nm}$) con una potencia de 50 mW , se obtuvo una TOF de 8 h^{-1} para 10 mg de C_3N_4 , cargado con **1** con $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$

La fórmula para calcular el rendimiento cuántico se indica a continuación:

$$\varphi = \frac{\text{número de electrones que han reaccionado}}{\text{número de fotones incidentes}} \cdot 100\%$$

8.6 Calcule el rendimiento cuántico, $\varphi(\%)$, de la formación de CO. **10.0 pt**

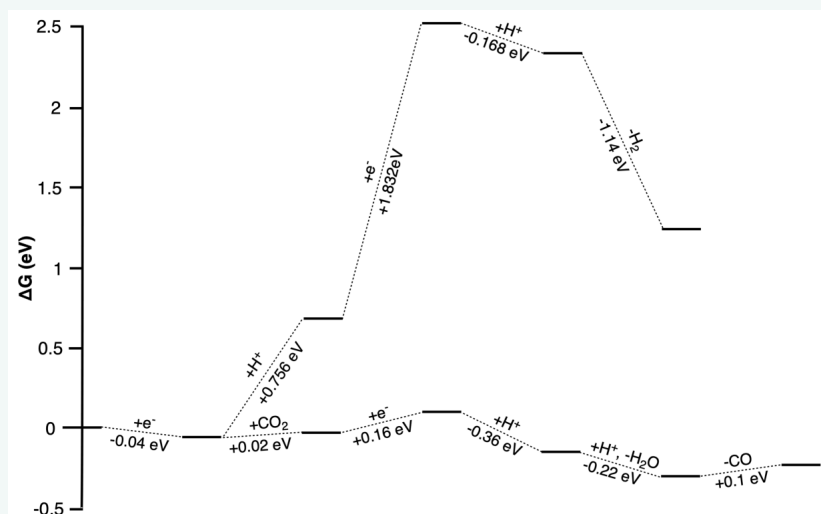
El siguiente diagrama muestra cómo cambia la TOF de CO al variar ω_{cat} .



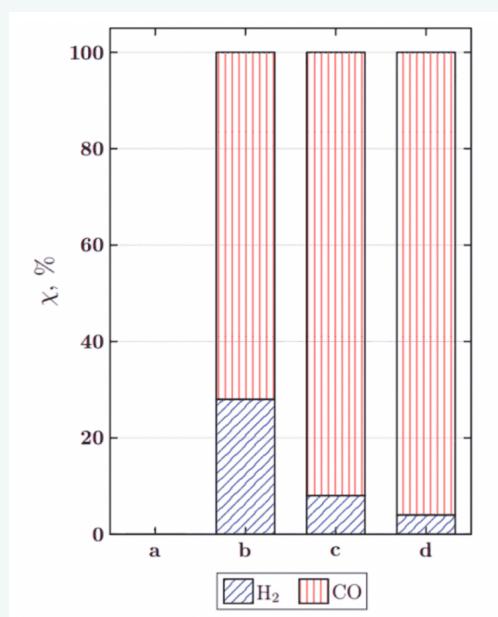
8.7 ¿Cómo cambia la velocidad global de formación de CO por gramo de C_3N_4 cargado con **1** al aumentar ω_{cat} , dentro del intervalo $0.1 \leq \omega_{\text{cat}} \leq 2.9$? **Marque** la casilla correcta. **2.0 pt**

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

La reducción de CO_2 puede ir acompañada de la reducción de protones adicionales. En el diagrama se muestran las variaciones de energía de Gibbs durante estas dos reacciones.



El sistema se irradió utilizando distintos LED. El siguiente diagrama muestra los porcentajes molares, χ , de H_2 y CO producidos durante la reducción de CO_2 en cuatro condiciones distintas: sin irradiación (N) e irradiación con luz roja (R), verde (G) y azul (B).

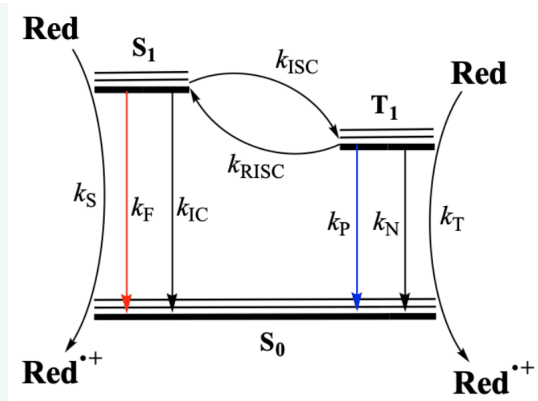


8.8 Marque cuál de las cuatro condiciones mencionadas anteriormente corresponde a **a, b, c y d** en el diagrama. **4.0 pt**

Los fotosensibilizadores (PS) ofrecen algunas ventajas frente al C_3N_4 para la reducción de CO_2 . Los complejos que contienen Mn(II) , combinados con PS, pueden alcanzar un rendimiento cuántico de ~23%. En este sistema, la desactivación reductora de los estados excitados *singlete* (S_1) y *triplete* (T_1) de un PS por un reductor (Red) forma $\text{PS}^{\bullet-}$, que cede electrones al CO_2 a través del complejo que contiene Mn(II) .



El siguiente diagrama de Jablonski describe los procesos que tienen lugar en el PS:



$\tau_0(S_1) = 2.9 \text{ ns}$ y $\tau_0(T_1) = 84 \text{ }\mu\text{s}$, donde τ_0 es el tiempo de vida de emisión en ausencia del desactivador.

8.9 Calcule el porcentaje de desactivación, η_q , (en %) de los estados S_1 y T_1 , cuando $[\text{Red}] = 0.1 \text{ M}$. Nota: aquí los valores de k_{ISC} y k_{RISC} son despreciables. **12.0 pt**

8.10 ¿Cómo cambian los tiempos de vida de emisión de los estados S_1 y T_1 cuando aumenta $[\text{Red}]$?

Marque la casilla correcta. **2.0 pt**

- a) aumentan
- b) disminuyen
- c) no cambian

Constantes físicas y ecuaciones

Constantes

Constante	Valor
Constante de Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
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 estándar	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Producto iónico del agua a 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Cero de la escala Celsius	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Vatio	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Culombio	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanómetro	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
tonelada métrica	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
litro	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Ecuaciones

Ecuación	Expresión
Ley de los gases ideales	$PV = nRT$
Ley de Dalton	$P_i = x_i P$
Ley de Beer-Lambert	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$
Energía de un fotón	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Calor y variación de temperatura	$Q = nC_m \Delta T$
Definición de la energía de Gibbs	$G = H - TS$
Energía de Gibbs y constante de equilibrio	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Dependencia de la variación de entalpía con la temperatura (con $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Dependencia de la variación de entropía con la temperatura (con $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Velocidad media de reacción	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Ecuación	Expresión
Ley de velocidad	$r = k[A]^x[B]^y$
Ley de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden	$c = c_0 e^{-kt}, kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Tiempo de vida de un reactivo en una reacción de primer orden	$\tau = \frac{1}{k}$
Ley de velocidad integrada para una reacción de orden n ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ para $n \neq 1$
Concentración de un intermedio en una reacción consecutiva: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Relación de productos en las reacciones competitivas: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Ecuación de Michaelis-Menten	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Superficie específica	$s = \frac{S}{m}$
Progresiones: aritmética y geométrica	$a_n = a_1 + d(n-1), a_n = a_1 q^{n-1}$
Suma de una progresión geométrica	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen de una esfera de radio r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Área de la superficie de una esfera de radio r	$S = 4 \pi r^2$
Volumen de un cono de radio de la base r y altura h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen de un cilindro de radio de la base r y altura h	$V = \pi r^2 h$

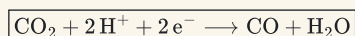
Considere ideales todos los gases.

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones están referidas a la concentración de 1 mol dm^{-3} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 8.1.



- 8.2.

Especie	Identificación	SMILES
3	Catión radical de la trietanolamina; radical y carga positiva en el nitrógeno	[N+](CCO)(CCO)CCO
4	Radical carbonado α -amino derivado de la trietanolamina	OCCN(CCO)[CH]CO
5	Ion N,N-bis(2-hidroxietil)-2-hidroxietaniminio	[N+](CCO)(CCO)=CCO
6	Dietanolamina	OCCNCCO
7	Glicolaldehído, o 2-hidroxietanal	OCC=O

- 8.3. Marque la **séptima estructura, abajo a la derecha: trans-diclorido(L)hierro(II)** octaédrico, con cuatro átomos donadores de nitrógeno en el plano ecuatorial y dos ligandos clorido en disposición trans entre sí. Aquí L es el ligando **8**.
- 8.4. Los cuatro átomos de nitrógeno del ligando neutro L permanecen coordinados. En la Solución se proporcionan los SMILES de coordinación completos y las descripciones de los dibujos.

Especie	Estructura y modo de coordinación	OS	CN	VE	Z
9	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6	18	+2
10	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$	+1	5	17	+1
11	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO}_2)]^+$; CO_2^{2-} coordinado por C,O, formando un anillo Fe-C-O	+3	6	17	+1
12	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})]^+$; hidroxycarbonilo coordinado por el carbono	+2	5	16	+1
13	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]^+$; hidroxycarbonilo coordinado por el carbono	+2	6	18	+1
14	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; carbonilo coordinado por el carbono	+2	6	18	+2
15	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+2	5	16	+2

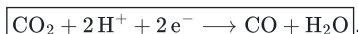
- 8.5. $N_{\text{cat}} \approx 2.40 \text{ moléculas nm}^{-2}$, considerando 3.8% como la fracción máscica en el material compuesto y $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como el área por gramo de soporte sin cargar. Si, en cambio, la superficie específica se expresa por gramo de material cargado, el resultado es $2.31 \text{ moléculas nm}^{-2}$.

- 8.6. $\varphi \approx 1.93\%$ para 10 mg de soporte sin cargar. Si 10 mg designa la masa total del material cargado, $\varphi \approx 1.86\%$. Ambos valores son aproximadamente 1.9%.
- 8.7. a) aumenta.
- 8.8. $a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R$.
- 8.9. $\eta_q(S_1) = 43.9\%, \quad \eta_q(T_1) = 99.92\%$
- 8.10. b) disminuyen para ambos estados.

Solución

8.1 — Semirreacción de reducción

El carbono pasa del estado de oxidación +4 en el dióxido de carbono a +2 en el monóxido de carbono, por lo que se requieren dos electrones. Al ajustar el oxígeno con agua y el hidrógeno con protones se obtiene



Tanto los átomos como la carga están ajustados.

Las especies moleculares pequeñas utilizadas a lo largo de la solución son dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, monóxido de carbono $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$, agua O , dihidrógeno $[\text{H}][\text{H}]$, el protón $[\text{H}^+]$ y cloruro $[\text{Cl}^-]$.

8.2 — Oxidación del reductor de sacrificio

El compuesto **2** es **trietanolamina**, $\text{OCCN}(\text{CCO})\text{CCO}$. Denotemos por R un grupo 2-hidroxietilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, de modo que **2** es R_3N .

La primera oxidación elimina un electrón del par solitario del nitrógeno:



Por tanto, **3** es el catión radical centrado en el nitrógeno indicado en las Respuestas.

La desprotonación tiene lugar en un carbono unido directamente al nitrógeno. Los tres brazos son equivalentes, por lo que elegir cualquiera de ellos da un intermedio con la misma constitución:



Esto produce **4**, con el electrón desapareado en el carbono α . La pérdida de un segundo electrón da el ion iminio **5**:



El agua ataca al carbono electrófilo del iminio. La transferencia de un protón y la ruptura de su enlace carbono–nitrógeno dan la amina secundaria **6** y el aldehído **7**:



Por tanto, **6** es dietanolamina y **7** es glicolaldehído. El grupo aldehído de **7** explica su resultado positivo en el ensayo del espejo de plata.

La semirreacción global de oxidación es



En los dibujos solicitados, muestre el catión radical en el nitrógeno en **3**, el radical en el carbono α en **4** y el doble enlace nitrógeno–carbono con carga positiva en **5**. Los SMILES de las Respuestas especifican su conectividad y las posiciones de los radicales.

8.3 — Geometría del catalizador 1

El ligando **8**, denotado L , es **4-(4-carboxifenil)-2,2':6',2'':6'',2'''-cuaterpiridina**. Su SMILES es

O=C(O)c1ccc(-c2ccnc(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5)n4)n3)c2)cc1

Sus cuatro átomos de nitrógeno piridínicos proporcionan cuatro centros donadores neutros. Junto con dos ligandos clorido, dan al hierro un número de coordinación de seis. La disposición de los átomos donadores de la cuaterpiridina sitúa los cuatro átomos de nitrógeno en el plano ecuatorial alrededor del hierro, dejando las dos posiciones axiales para los ligandos clorido en disposición trans entre sí.

Por tanto, **1** es **trans-diclorido(L)hierro(II)**, y la opción correcta es la **estructura de abajo a la derecha**.

SMILES de coordinación:

[Cl-]>[Fe+2]6789<[Cl-].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Los SMILES de coordinación utilizados aquí y más adelante emplean enlaces dativos, $\rightarrow$ y $<$. Los números de anillo coincidentes conectan el ligando con el hierro a través del punto. Estas cadenas especifican la conectividad y las cargas formales; la geometría de coordinación se describe con palabras.

8.4 — Intermedios catalíticos y recuento de electrones

El grupo ácido carboxílico lateral de L permanece inalterado, por lo que L es neutro y dona $4 \times 2 = 8$ electrones.

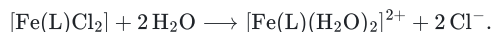
Para el hierro, un metal del grupo 8,

$$d\text{-recuento de electrones} = 8 - OS.$$

Cada molécula de agua coordinada, carbonilo, átomo donador de nitrógeno o donador de tipo X aporta dos electrones en el método de recuento iónico.

9 — Ion diaqua(L)hierro(II)

Ambos ligandos clorido de **1** se sustituyen por agua:



Dibuje cuatro átomos donadores de nitrógeno alrededor del hierro y dos ligandos agua en las posiciones ocupadas anteriormente por el cloruro.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[OH2].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Todos los ligandos son neutros, por lo que $Z = OS = +2$. El recuento de electrones es

$$VE = 6 + 8 + 2(2) = 18, \quad CN = 6.$$

10 — Ion aqua(L)hierro(I)

La reducción monoelectrónica de **9**, acompañada de la pérdida de un ligando agua, da **10**:



Dibuje los cuatro átomos donadores de nitrógeno y un ligando agua.

SMILES:

[OH2]->[Fe+1]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Así,

$$OS = +1, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 7 + 8 + 2 = 17.$$

11 — Complejo de hierro(III) con carbonito coordinado por C,O

El agua restante es desplazada por dióxido de carbono. La información de la hoja de respuestas especifica $OS = +3$ y $CN = 6$. Como cuatro posiciones de coordinación proceden de **L**, el dióxido de carbono debe coordinarse a través de dos átomos.

Dibuje un **anillo de tres miembros Fe–C–O**, con el carbono unido también mediante un doble enlace al segundo oxígeno. Se trata del ligando dióxido de carbono coordinado por C,O, formalmente reducido por dos electrones, CO_2^{2-} , denominado a menudo carbonito.

SMILES:

[Fe+3]16789<-[O-][C-](=O)->1.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

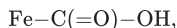
La formación de este ligando transfiere formalmente dos electrones del hierro(I) al dióxido de carbono, dando hierro(III). En consecuencia,

$$Z = (+3) + (-2) = +1, \\ CN = 4 + 2 = 6, \quad VE = 5 + 8 + 4 = 17.$$

12 — Ion hidroxycarbonil(L)hierro(II)

La adición de un electrón reduce el hierro(III) a hierro(II). La protonación del oxígeno coordinado abre el anillo Fe–C–O, dejando un ligando hidroxycarbonilo coordinado por el carbono.

Dibuje la conectividad



con los cuatro átomos donadores de nitrógeno todavía unidos y sin ningún ligando agua.

SMILES:

[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

El ligando hidroxycarbonilo tiene carga formal -1 , por lo que

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16.$$

13 — Ion aqua(hidroxycarbonil)(L)hierro(II)

El agua se coordina a **12**:



Dibuje el mismo grupo hidroxycarbonilo coordinado por el carbono, con un ligando agua adicional.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-](=O)O.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

La coordinación del agua no cambia ni la carga ni el estado de oxidación:

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

14 — Ion aqua(carbonil)(L)hierro(II)

La protonación del grupo hidroxycarbonilo permite la pérdida de agua, produciendo un ligando carbonilo:



Dibuje el monóxido de carbono unido a través del carbono, junto con el ligando agua que se conserva.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-]#[O+].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

El monóxido de carbono es un donador neutro de dos electrones. Por tanto,

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

15 — Ion aqua(L)hierro(II)

El monóxido de carbono se disocia:



Dibuje el hierro coordinado a los cuatro átomos donadores de nitrógeno y a un ligando agua.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Por consiguiente,

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16,$$

de acuerdo con el recuento de electrones proporcionado. La adición de agua regenera **9**.

Al sumar las etapas del ciclo se obtiene la semirreacción de reducción de **8.1**.

8.5 — Densidad superficial de moléculas de catalizador

Utilice la definición habitual de fracción másica:

$$w = \omega_{\text{cat}} = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{support}}} = 0.038.$$

Tomando 1.000 g de material cargado se obtiene

$$m_{\text{cat}} = 0.038 \text{ g}, \quad m_{\text{support}} = 0.962 \text{ g}.$$

El número de moléculas de catalizador es

$$N = \frac{0.038 \text{ g}}{557.21 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.1068 \times 10^{19}.$$

Si la superficie específica indicada se expresa por gramo de C_3N_4 sin cargar, su área es

$$S = (0.962 \text{ g})(17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) = 17.1236 \text{ m}^2 = 1.71236 \times 10^{19} \text{ nm}^2.$$

Así,

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{(1 - w) M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.398 \approx 2.4 \text{ moléculas nm}^{-2}.$$

Si, en cambio, $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ es el área por gramo de **material cargado**, no aparece el factor $1 - w$:

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.307 \approx 2.3 \text{ moléculas nm}^{-2}.$$

8.6 — Rendimiento cuántico

Cada molécula de monóxido de carbono requiere dos electrones.

Interpretemos primero los 10 mg indicados como la masa del soporte sin cargar. La masa de catalizador es entonces

$$m_{\text{cat}} = \frac{w}{1 - w} m_{\text{support}} = \frac{0.038}{0.962} (0.010 \text{ g}) = 3.9501 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

En consecuencia,

$$n_{\text{cat}} = \frac{3.9501 \times 10^{-4}}{557.21} = 7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

En una hora,

$$n_{\text{CO}} = (8 \text{ h}^{-1})(7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol})(1 \text{ h}) = 5.6713 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

El número de electrones que han reaccionado es

$$N_e = 2n_{\text{CO}} N_A = 6.8305 \times 10^{18}.$$

La energía de cada fotón incidente es

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{390 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.0935 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

La energía incidente en una hora es

$$Pt = (0.050 \text{ J s}^{-1})(3600 \text{ s}) = 180 \text{ J},$$

por lo que

$$N_\gamma = \frac{180}{5.0935 \times 10^{-19}} = 3.5339 \times 10^{20}.$$

Por tanto,

$$\varphi = \frac{6.8305 \times 10^{18}}{3.5339 \times 10^{20}} \times 100\% = 1.93\%.$$

Si 10 mg designa la masa **total del material cargado**, entonces

$$m_{\text{cat}} = (0.038)(0.010 \text{ g}) = 3.80 \times 10^{-4} \text{ g},$$

y el mismo cálculo da

$$\varphi = 1.86\%$$

El resultado es aproximadamente 1.9% con cualquiera de las dos interpretaciones.

8.7 — Velocidad global frente a carga de catalizador

La TOF es la velocidad por molécula de catalizador. La cantidad de catalizador por gramo de material cargado aumenta en proporción a su fracción másica, por lo que

$$r_{\text{CO}} = \frac{w}{M_{\text{cat}}} \text{TOF}.$$

Por tanto, es el producto $w \text{TOF}$, y no la TOF por sí sola, lo que determina la velocidad global.

Carga de catalizador	TOF / h ⁻¹	w TOF / h ⁻¹
0.1%	62	0.062
0.3%	56	0.168
0.6%	37	0.222
1.0%	29	0.290
2.0%	15	0.300
2.9%	11	0.319

El producto aumenta en todo el intervalo representado. Normalizar respecto al soporte sin cargar introduce, en cambio, el factor $1/(1-w)$, que también aumenta y no cambia la conclusión.

a) aumenta

8.8 — Identificación de las condiciones de irradiación

La posición vacía **a** corresponde a la ausencia de irradiación, **N**.

Las energías de los fotones cumplen

$$E_{\text{blue}} > E_{\text{green}} > E_{\text{red}},$$

porque $E = hc/\lambda$.

La rama de desprendimiento de hidrógeno presenta aumentos de energía libre considerablemente mayores, incluida una etapa de +1.832 eV. En la interpretación cualitativa prevista en el problema, la iluminación de mayor energía permite una contribución mayor de esta vía competitiva.

Las fracciones de hidrógeno disminuyen de **b** a **c** y a **d**, aproximadamente 28%, 8% y 4%. En consecuencia,

$$\mathbf{a} = \mathbf{N}, \quad \mathbf{b} = \mathbf{B}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{G}, \quad \mathbf{d} = \mathbf{R}.$$

8.9 — Eficiencias de desactivación

Al despreciar el cruce intersistemas y el cruce intersistemas inverso, cada estado excitado presenta dos tipos de decaimiento que compiten entre sí:

- decaimiento intrínseco, con constante de velocidad total $k_0 = 1/\tau_0$;
- desactivación reductora, con constante de velocidad de pseudoprimer orden $k_q[\text{Red}]$.

La probabilidad de que una molécula excitada sea desactivada es, por tanto,

$$\eta_q = \frac{k_q[\text{Red}]}{k_0 + k_q[\text{Red}]} \times 100\% = \frac{k_q[\text{Red}]\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0} \times 100\%.$$

Para el estado singlete,

$$k_S[\text{Red}]\tau_0(S_1) = (2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(2.9 \times 10^{-9} \text{ s}) = 0.783.$$

Así,

$$\eta_q(S_1) = \frac{0.783}{1 + 0.783} \times 100\% = 43.9\%.$$

Para el estado triplete,

$$k_T[\text{Red}]\tau_0(T_1) = (1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(84 \times 10^{-6} \text{ s}) = 1260.$$

Por consiguiente,

$$\eta_q(T_1) = \frac{1260}{1261} \times 100\% = 99.92\%.$$

Aunque la constante de velocidad de desactivación del triplete es menor, su tiempo de vida mucho más largo en ausencia de desactivación hace que la desactivación sea casi cuantitativa.

8.10 — Dependencia del tiempo de vida de emisión con la concentración de reductor

El tiempo de vida observado es

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[\text{Red}]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0}.$$

El aumento de la concentración de reductor aumenta la velocidad total de decaimiento y, por tanto, disminuye el tiempo de vida de ambos estados excitados.

A la concentración utilizada en **8.9**, los tiempos de vida son

$$\tau(S_1) = \frac{2.9 \text{ ns}}{1.783} = 1.63 \text{ ns},$$

$$\tau(T_1) = \frac{84 \mu s}{1261} = 0.0666 \mu s = 66.6 \text{ ns}.$$

Así, la opción correcta es

b) disminuyen, para ambos estados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 9: Química de las ciclodextrinas

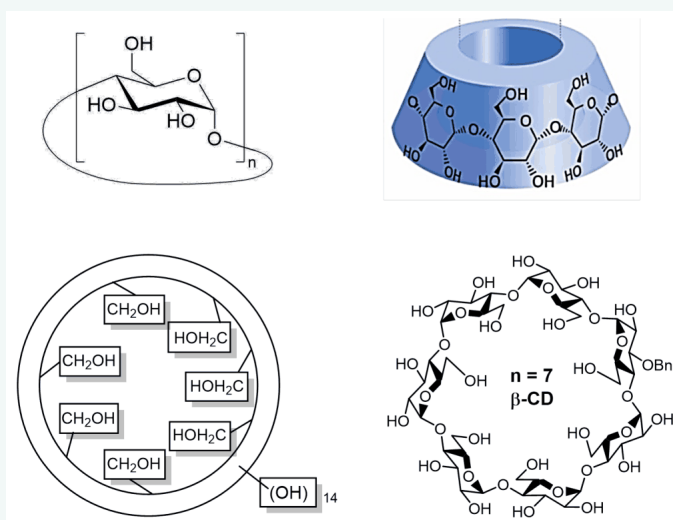
T9. Química de las ciclodextrinas

7%

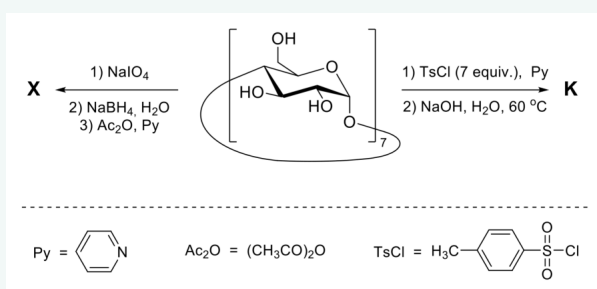
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

Las ciclodextrinas (CD) son una familia de oligosacáridos cíclicos constituidos por subunidades de glucosa unidas mediante enlaces α -1,4-glucosídicos. Las tres ciclodextrinas más comunes (α -, β -, γ -ciclodextrina) contienen 6, 7 y 8 unidades de α -D-glucopiranosido, respectivamente.

9.1 Calcule la masa molar de la β -CD. **Suponga** que $M_w(\text{glucosa}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$. **2.0 pt**

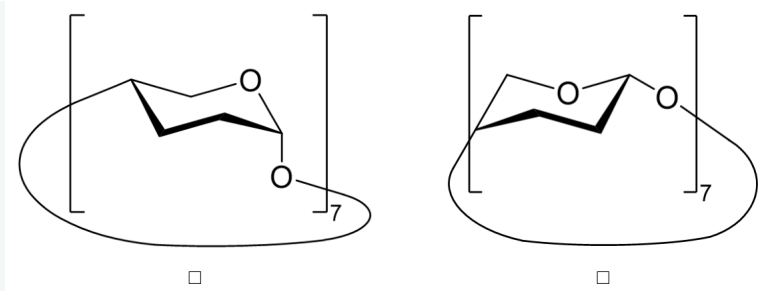


Las CD combinan propiedades macrocíclicas con la química de la glucosa, como se demostró en la síntesis de **X**. Los grupos hidroxilo primarios y secundarios presentan distinta reactividad por formar parte de las CD. Stoddart *et al.* sintetizaron el compuesto **K**, en el que solo quedó un grupo OH libre por unidad de glucopiranosido.



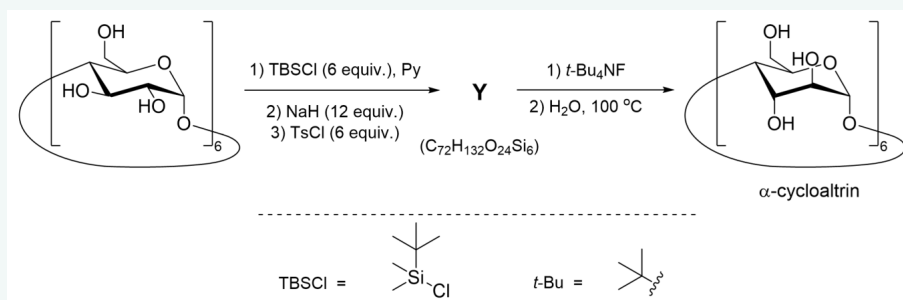
equiv.= equivalente

9.2 Marque la conformación de silla favorable y **dibuje** la estructura de **K** completando la plantilla de CD. **Indique** la estereoquímica de forma inequívoca. **6.0 pt**

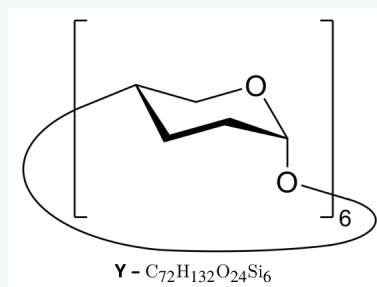


9.3 Determine el tamaño del anillo, *rs*, del macrociclo **X**. **Indique** el número de centros estereogénicos, *sc*, de **X**. **8.0 pt**

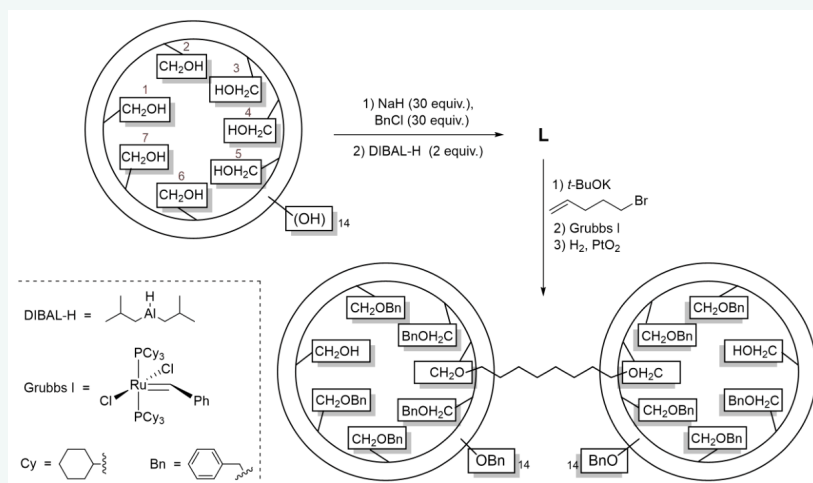
La α -cicloaltrina, un análogo sintético de la α -CD, se sintetizó del siguiente modo.



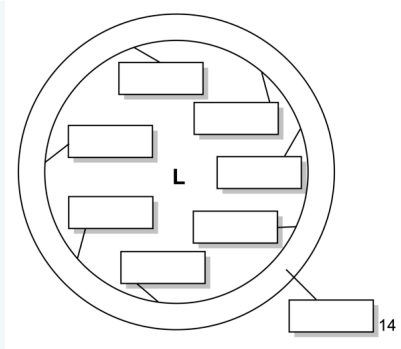
9.4 Dibuje la estructura de **Y** con su estereoquímica completando la plantilla de CD. **3.0 pt**



En 2000, Sinay *et al.* demostraron que un único grupo prótico (NH y OH) en la unidad 1 dirige la **siguiente** desbencilación reductora de un grupo OH primario hacia la unidad 4 del anillo macrocíclico (o hacia la unidad 3 si la posición de la unidad 4 no está disponible). Esto permitió sintetizar el siguiente dímero de β -CD como una mezcla de isómeros constitucionales de enlace.

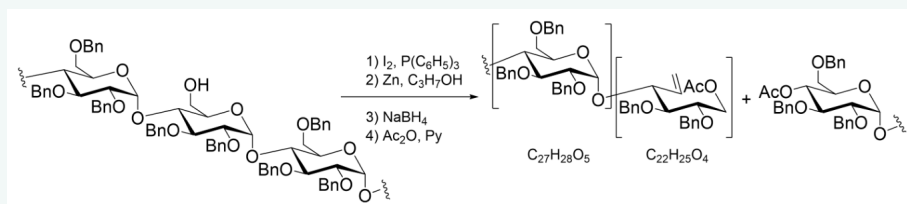


9.5 Dibuje la estructura de **L** en la plantilla de β -CD. **Complete** todas las casillas. **2.0 pt**



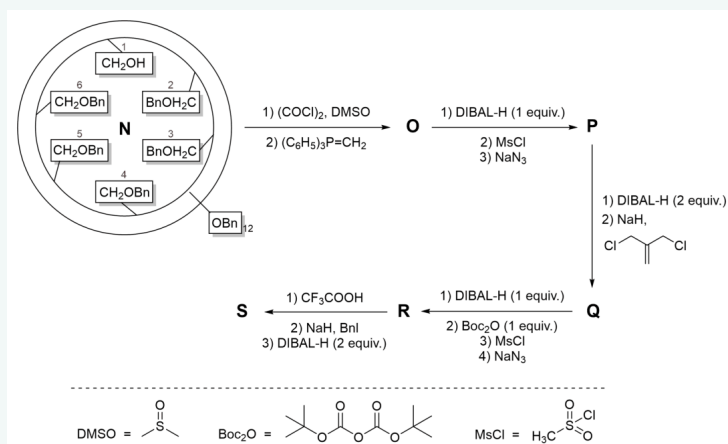
9.6 Determine el número de isómeros del dímero de β -CD que pueden formarse durante la síntesis de Sinay *et. al.* **4.0 pt**

Para confirmar las posiciones de desbencilación, **L** se sometió a la reacción de «degradación de hexo-5-enosa», como se muestra a continuación. Después, los productos se analizaron mediante espectrometría de masas.

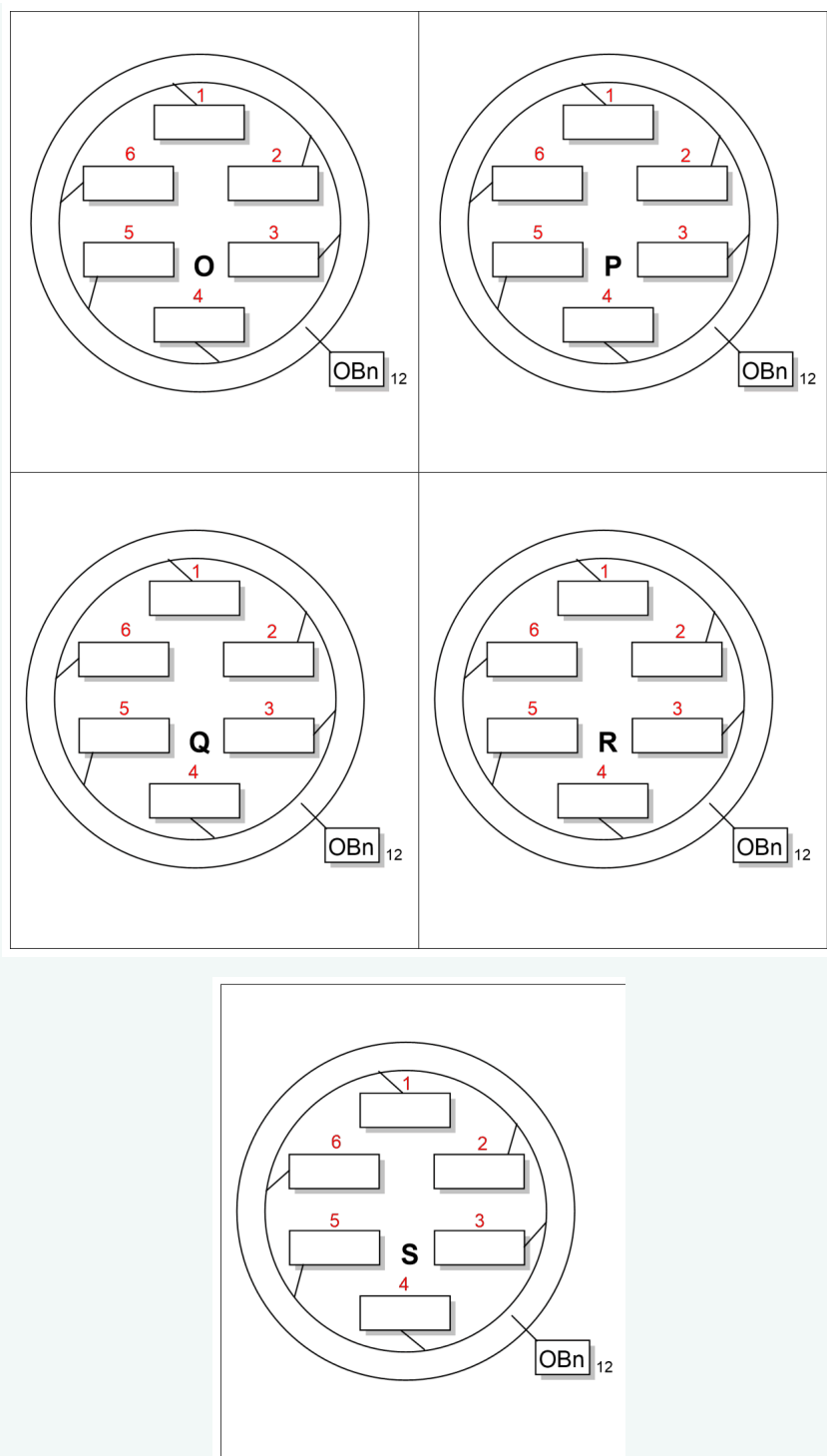


9.7 Calcule el valor de m/z de los dos picos $[M^+Na]^+$ observados para los productos de degradación de **L**. **Utilice** valores enteros de masa atómica. **6.0 pt**

Posteriormente, Sollogoub *et al.* aprovecharon la capacidad de los alquenos para dirigir la desbencilación hacia la unidad de glucopiranososa en «orto» para sintetizar la α -CD hexadiferenciada **S**:



9.8 Dibuje las estructuras de **O–S** en las plantillas de α -CD. **Complete** todas las casillas. Puede dibujar estructuras fuera de las casillas si resulta conveniente. **Suponga** que la modificación de las unidades 1,2 tiene lugar **en sentido horario**, mientras que la modificación de las unidades 1,3 tiene lugar **en sentido antihorario**. Los grupos próticos tienen efectos directores más intensos que los alquenos. **18.0 pt**



9.9 Determine el número de todas las disposiciones posibles de los grupos funcionales en una α -CD hexadiferenciada (**suponga** que solo se han modificado los grupos CH_2OH). **4.0 pt**

Tabla periódica de los elementos

1 H 1.008																	18 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 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	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.

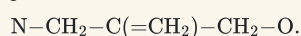
Respuestas

- 9.1: $M(\beta\text{-CD}) = 1135.0 \text{ g mol}^{-1}$.
- 9.2: Marque la **silla de la derecha**, $^1C_4$. **K** es la heptakis(3,6-anhidro)- β -ciclodextrina: cada residuo tiene un puente C3–O–C6 y un C2–OH libre.
- 9.3: $rs = 35$, $sc = 21$.
- 9.4: **Y** es el derivado **manno** per-2,3-anhidro de la α -CD, protegido con TBS en todos los O de las posiciones 6. El oxígeno de cada epóxido se encuentra en la misma cara que el sustituyente C5–CH₂OTBS.
- 9.5: **L**: las casillas primarias 1 y 4 contienen CH₂OH; las casillas 2, 3, 5, 6 y 7 contienen CH₂OBn; la casilla externa contiene OBn, repetido 14 veces.
- 9.6: 3 isómeros constitucionales de enlace.
- 9.7: $m/z = 1299$ y 1731 .
- 9.8: Los patrones de sustitución completos se indican a continuación. Los doce sustituyentes oxigenados secundarios permanecen como OBn.
- 9.9: 120 disposiciones.

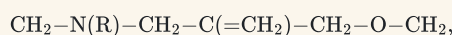
En **9.8**, los números identifican las **unidades** de glucosa, en sentido horario, como en la hoja de respuestas. Cada entrada corresponde al sustituyente unido al C5 de esa unidad.

Compuesto	Unidad 1	Unidad 2	Unidad 3	Unidad 4	Unidad 5	Unidad 6
O	CH=CH ₂	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
P	CH=CH ₂	CH ₂ N ₃	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
Q	CH=CH ₂	CH ₂ NH, extremo del puente	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, extremo del puente	CH ₂ OBn
R	CH=CH ₂	CH ₂ N(Boc), extremo del puente	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, extremo del puente	CH ₂ N ₃
S	CH=CH ₂	CH ₂ N(Bn), extremo del puente	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ O, extremo del puente	CH ₂ NH ₂

En **Q**, **R** y **S**, una el nitrógeno indicado en la unidad 2 al oxígeno de la unidad 5 mediante



Así, el puente completo va desde la unidad 2 hasta la unidad 5 como



donde $R = \text{H}$, Boc y Bn en **Q**, **R** y **S**, respectivamente.

El **aducto de sodio del fragmento de degradación de tres unidades**, $[C_{78}H_{84}O_{16} + Na]^+$, tiene el SMILES:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCCC3)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCc3CCCCC3)[C@H]2OCC2CCCCC2)[C@H](OCc2CCCCC2)[C@H]1OCc1CCCCC1)[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H](COC(C)=O)OCc1CCCCC1.[Na+]

El **aducto de sodio del fragmento de degradación de cuatro unidades**, $[C_{105}H_{112}O_{21} + Na]^+$, tiene el SMILES:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCCC3)[C@H](O[C@H]3O[C@H](COCC4CCCCC4)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCc4CCCCC4)[C@H]3OCC3CCCCC3)[C@H](OCc3CCCCC3)[C@H]2OCC2CCCCC2)[C@H](OCc2CCCCC2)[C@H]1OCc1CCCCC1)[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H](COC(C)=O)OCc1CCCCC1.[Na+]

El componente de sodio desconectado en estos SMILES especifica la composición del aducto; el problema no establece una geometría de coordinación concreta para el sodio.

9.8

A lo largo de esta secuencia, los doce éteres bencílicos secundarios permanecen intactos.

Formación de O. La oxidación de Swern convierte el grupo CH_2OH libre de la unidad 1 en un aldehído. A continuación, la metilación de Wittig convierte esa cadena lateral en $CH=CH_2$. Las unidades 2–6 conservan CH_2OBn .

O, el derivado de α -ciclodextrina con un grupo vinilo en la unidad 1, tiene el SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCC1CCCCC1)O[C@@H]7COCC1CCCCC1)O[C@@H]6COCC1CCCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCCC1)O[C@@H]4COCC1CCCCC1)O[C@@H]3COCC1CCCCC1

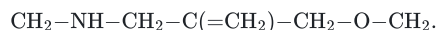
Formación de P. El alqueno de la unidad 1 dirige la primera desbencilación hacia su vecina en sentido horario, la unidad 2. La mesilación seguida de sustitución por azida convierte el CH_2OH resultante en CH_2N_3 .

P, el derivado de **O** con un grupo azidometilo en la unidad 2, tiene el SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCC1CCCCC1)O[C@@H]7COCC1CCCCC1)O[C@@H]6COCC1CCCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCCC1)O[C@@H]4COCC1CCCCC1)O[C@@H]3CN=[N+]=[N-]

Formación de Q. El DIBAL-H reduce primero la azida de la unidad 2 a una amina primaria. A continuación, su grupo NH prótico dirige la desbencilación hacia la unidad opuesta, la **unidad 5**.

En consecuencia, los dos grupos disponibles son CH_2NH_2 en la unidad 2 y CH_2OH en la unidad 5. La reacción con **1,3-dicloro-2-metilenpropano**, $C=C(CC1)CC1$, los une mediante un puente N,O :



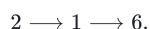
Queda un enlace N–H, por lo que el nitrógeno puede dirigir la siguiente desbencilación.

Q, el derivado de α -ciclodextrina con un puente N,O entre las unidades 2 y 5, tiene el SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCC1CCCCC1)O[C@@H]8COCC1CCCCC1)O[C@@H]7COCC(=C)CNC[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1CCCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCCC1

Formación de R. El NH secundario de la unidad 2 es el grupo director más potente. Su objetivo 1,4 habitual, la unidad 5, ya está incorporado al puente y no tiene ningún éter bencílico que eliminar.

Por tanto, la alternativa es una modificación 1,3 **en sentido antihorario** desde la unidad 2:



El DIBAL-H libera el OH primario de la unidad 6. La protección con Boc bloquea el nitrógeno del puente, mientras que la mesilación y la sustitución por azida convierten la cadena lateral recién desprotegida de la unidad 6 en CH_2N_3 .

R, el derivado de **Q** protegido con N-Boc y con un grupo azidometilo en la unidad 6, tiene el SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCC1CCCCC1)O[C@@H]8CN=[N+]=[N-])O[C@@H]7COCC(=C)CN(C(=O)OC(C)(C)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1CCCCC1)O[C@@H]5COCC1CCCCC1

Formación de S. El ácido trifluoroacético elimina el Boc. A continuación, la bencilación convierte el nitrógeno del puente en una amina terciaria N-bencilada, eliminando su grupo director N–H.

El DIBAL-H reduce la azida de la unidad 6 a CH_2NH_2 . Este grupo prótico recién formado dirige la desbencilación hacia la unidad opuesta, la **unidad 3**, dando allí CH_2OH . La unidad 4 conserva su éter bencílico primario.

Por tanto, las seis cadenas laterales finales están todas diferenciadas: vinilo, N-bencilamino que forma parte del puente, hidroximetilo, benciloximetilo, oximetilo que forma parte del puente y aminometilo, en ese orden en sentido horario.

S, el derivado de α -ciclodextrina hexadiferenciado, tiene el SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4ccccc4)[C@@H](OCc4ccccc4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6ccccc6)[C@@H](OCc6ccccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7ccccc7)[C@@H](OCc7ccccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8ccccc8)[C@@H](OCc8ccccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9ccccc9)[C@@H](OCc9ccccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1ccccc1)[C@H]2OCc1ccccc1)O[C@@H]8CN)O[C@@H]7COCC(=C)CN(Cc1ccccc1)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1ccccc1)O[C@@H]5CO

9.9

Se pueden asignar seis sustituyentes diferentes a seis posiciones etiquetadas de 6! formas. Girar todo el anillo de α-CD no produce una nueva disposición, por lo que cada disposición se ha contado seis veces:

$$N = \frac{6!}{6} = 5! = \boxed{120}.$$

No se divide además por dos. Invertir el orden cíclico no es una operación de simetría del esqueleto orientado y quiral de α-D-glucopiranosido.

La solución se comprobó con la solución oficial.