

PROBA TEORETICĂ



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Instrucțiuni generale

- Această probă conține 61 de pagini.
- Începe să lucrezi după ce se dă comanda **Start**.
- Ai la dispoziție 5 ore pentru efectuarea probei teoretice.
- Toate rezultatele și răspunsurile trebuie scrise clar **cu stiloul/pixul în spațiul destinat de pe foile de examen**. Răspunsurile scrise în afara căsuțelor de răspuns nu vor fi evaluate.
- Ca ciorne, folosește paginile verso ale foilor de examen. Nu uita că **orice scrii în afara spațiilor destinate nu va fi evaluat**.
- Folosește doar stiloul/pixul și calculatorul puse la dispoziție.
- **Versiunea oficială în limba engleză** este disponibilă la cerere numai pentru clarificări.
- Dacă ai nevoie să părăsești sala de examen (pentru toaletă sau pentru apă și gustări), ridică cartonul corespunzător IChO. Supraveghetorul te va însoți.
- La întrebările cu răspuns multiplu, în cazul în care dorești modificarea răspunsului, colorează căsuța complet și desenează una nouă lângă și bifează-o.
- Supraveghetorul anunță cu 30 de minute înainte de comanda **Stop**.
- Trebuie să te oprești din lucru imediat ce se anunță comanda **Stop**, altfel, întârzierea cu o jumătate de minut sau mai mult conduce la anularea probei teoretice.
- După anunțarea comenzii **Stop** introdu foile de examen în plic și așteaptă la locul tău. Supraveghetorul va veni să preia plicul.

SUCCES!

Cuprins

Această probă conține 9 probleme independente după cum urmează. Ponderea fiecăreia este indicată în paranteză.

Problema T1: Groapa de potențial infinită și butadiena	(6%)	p. 8
Problema T2: Producerea de hidrogen prin descompunerea apei	(7%)	p. 13
Problema T3: Despre clorura de argint	(5%)	p.19
Problema T4: De la pulberea neagră la descoperirea iodului	(7%)	p. 24
Problema T5: Complecși pentru obținerea nanomașinilor	(8%)	p. 31
Problema T6: Caracterizarea unui copolimer bloc	(8%)	p. 40
Problema T7: Mișcarea inelelor într-un [2]catenan	(6%)	p. 48
Problema T8: Identificarea și sinteza inositolilor	(6%)	p. 53
Problema T9: Sinteza levobupivacainei	(7%)	p. 58

Constante fizice și ecuații

În aceste probleme, considerăm activitatea tuturor speciilor apoase ca fiind approximate bine de concentrațiile respective în mol L⁻¹. Pentru simplificarea formulelor și ecuațiilor, concentrația standard $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ se omite.

Constanta lui Avogadro:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constanta universală a gazelor:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Presiunea standard:

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

Presiunea atmosferică:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero pe scala Celsius:

$$273.15 \text{ K}$$

Constanta Faraday:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

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

Kilowatt oră:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Constanta lui Planck:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Viteza luminii în vid:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Sarcina elementară

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Puterea electrică:

$$P = \Delta E \times I$$

Eficiența de putere (power efficiency):

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Relația Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Ecuația gazului ideal:

$$pV = nRT$$

Energia liberă Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Quatientul Q pentru reacția

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Ecuația Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Ecuația Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

unde Q este quotientul semi-reacției de reducere

$$\text{la } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Legea Beer–Lambert:

$$A = \epsilon l c$$

Vitezele de reacție sunt integrate din:

- ordinul zero:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- ordinul unu:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- ordinul doi:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Timpul de înjumătățire pentru un proces de ordinul întâi

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Masa moleculară medie determinată în funcție de fracția numerică M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Masa moleculară medie determinată în funcție de fracția masică M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Indice de polidispersitate I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Tabelul periodic

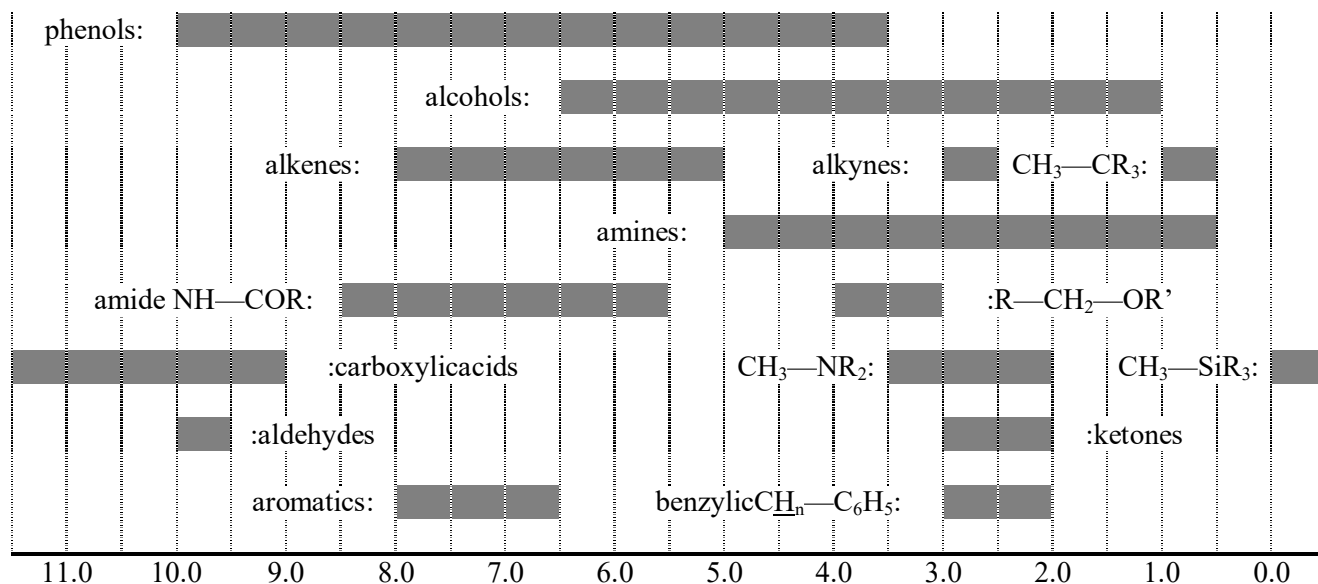
1																		18				
1 H 1.008		2																2 He 4.003				
3 Li 6.94		4 Be 9.01													5 B 10.81		6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98		14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95		
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3			
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -			
87 Fr -		88 Ra -		89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -			

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



^1H RMN

Deplasări chimice ale hidrogenului (in ppm / TMS)



Constante de cuplaj H-H (in Hz)

Tipul hidrogenului	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

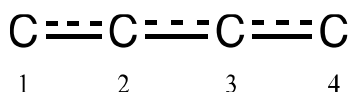
Tabel pentru spectroscopia IR

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C=C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1 6%	Puncte	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Punctaj												

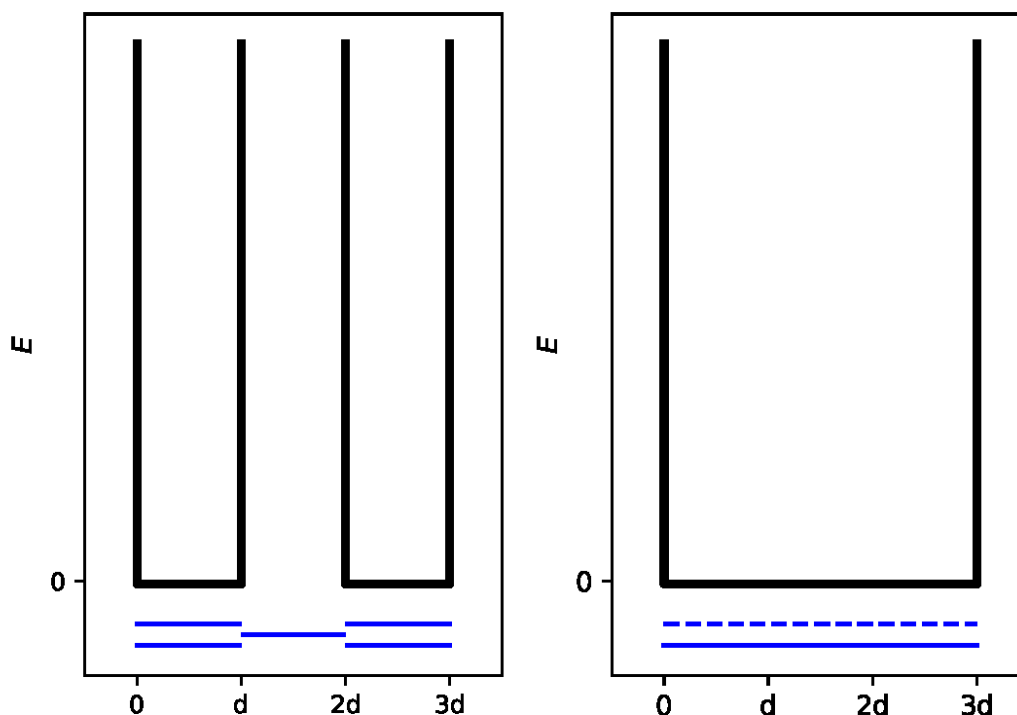
Problema T1: Groapa de potențial infinită și butadiena

Molecula de 1,3-butadiena este adesea scrisă $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, cu legături duble și simple alternate. Cu toate acestea, reactivitatea sa chimică nu este în acord cu aceasta formulă și electronii π sunt mai bine descriși printr-o delocalizare pe cele trei legături:



Acest sistem poate fi modelat printr-o cutie 1D (adică o groapă de potențial infinită), în care electronii sunt liberi. Energia unui electron în groapa de potențial infinită de lungime L este: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, unde n este un număr întreg pozitiv **diferit de zero**.

- Se studiază două modele diferite. **Desenează** cel puțin cele trei nivele de energie joase E_n **pentru fiecare model** în diagramele respective, arătând cum energia relativă a nivelelor diferă în cadrul fiecărui model și între cele două modele.



Modelul 1 («localizat»): Electronii π sunt localizați pe legăturile marginale și evoluează în două gropi infinite de potențial separate, de lungime d .

Modelul 2 («delocalizat»): Electronii π sunt delocalizați pe întreaga moleculă și evoluează într-o singură groapă de potențial de lungime $3d$.

2. **Plasează** electronii π pentru modelul 1 în diagramele precedente și **exprimă** energia totală a sistemului π în modelul 1, în funcție de h , m_e și d .

$$E(1) =$$

3. **Plasează** electronii pentru modelul 2 în diagramele precedente și **exprimă** energia totală a sistemului π în modelul 2, în funcție de h , m_e și d .

$$E(2) =$$

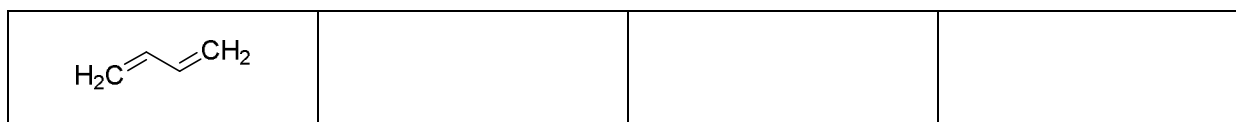
Energia de conjugare este energia totală a sistemului π actual minus suma energiilor moleculelor de etenă care implică același număr de electroni.

4. **Exprimă** energia de conjugare ΔE_c a butadienei, în funcție de h , m_e și d .

$$\Delta E_c =$$

Modelele 1 and 2 sunt prea simplificate. Un nou model este detaliat în continuare.

5. **Desenează** trei alte structuri de rezonanță ale butadienei, utilizând notația Lewis.



Pentru a lua în considerare mărimea atomilor de carbon, modelul 2 este modificat acum în modelul 3, după cum urmează:

- noua lungime a gropii de potențial este acum L și este localizată pe abscisa între 0 și L ;
- atomii de carbon sunt localizați pe abscisa la $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ și $7L/8$.

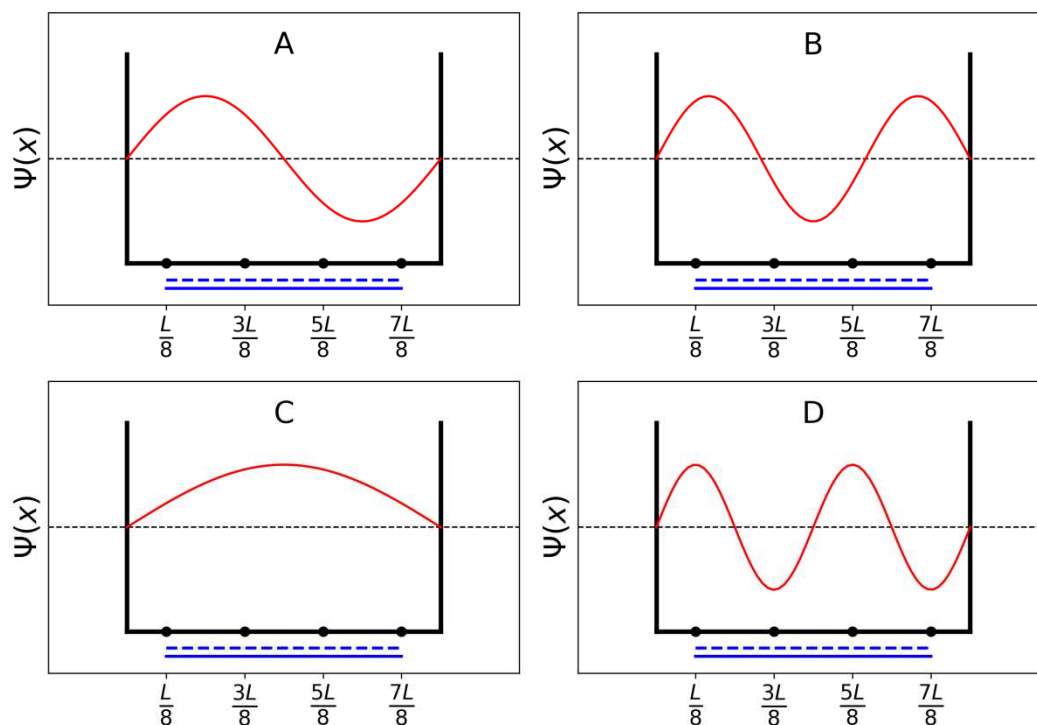
Pentru fiecare nivel n , funcția de unda π este:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

și densitatea electronilor π pentru un sistem cu N electroni π este:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Cele patru funcții de undă π , care corespund orbitalilor moleculari în sistemul π , sunt desenate mai jos (ordine arbitrara).



6. **Ordonează** energiile asociate celor patru funcții de undă π (E_A , E_B , E_C și E_D).

<
<
<

7. **Atașați** etichetele (A, B, C sau D) pentru orbitalii ocupați cu electroni din butadienă

8. În cadrul modelului 3, **indică** valorile funcțiilor de undă π , ψ_n , pentru nivelele ocupate la pozițiile 0, $L/4$ și $L/2$, pentru $n = 1$ și $n = 2$, în funcție de L .

$\psi_1(0) =$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

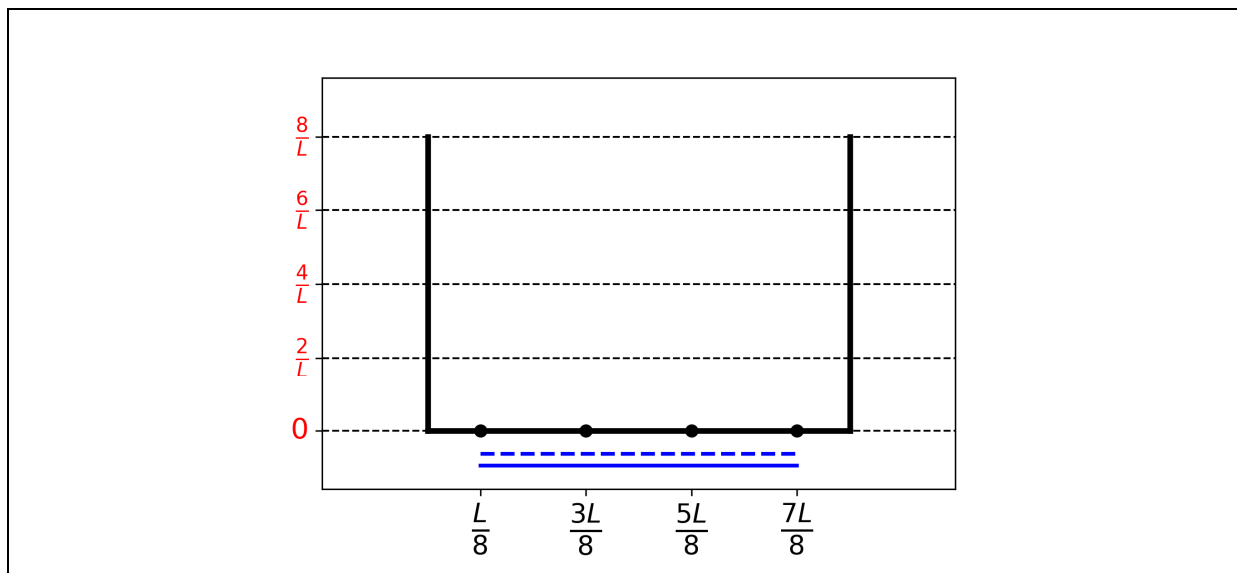
9. În cadrul modelului 3, **indică** valorile densității electronilor π la pozițiile 0, $L/4$ și $L/2$,

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Desenează** densitatea electronilor π între 0 și L .



11. **Ordonează** următoarele legături CC (B1, B2, ..., B5) pe baza creșterii lungimii utilizând simbolurile = sau <:

- B1: C1C2 în molecula de butadienă
- B2 : C2C3 în molecula de butadienă
- B3 : C3C4 în molecula de butadienă
- B4 : CC în molecula de etan
- B5 : CC în molecula de etenă

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Puncte	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Punctaj											

Problema T2: Producerea de hidrogen prin descompunerea apei

Date:

Compus	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Hidrogenul molecular (H₂) poate fi o alternativă pentru combustibili care emit dioxid de carbon. Prin urmare, reducerea costului și a impactului asupra mediului în ceea ce privește obținerea sa reprezintă o provocare majoră. În acest scop, descompunerea apei reprezintă o metodă care este luată în considerare.

1. **Serie** ecuația egalată a reacției de decompunere a apei lichide utilizând coeficientul stoechiometric 1 pentru apă.

2. Folosind doar datele termodinamice, **justifică prin calcul** dacă această reacție este favorizată termodinamic la 298 K.

Calcule:

Reacție favorizată termodinamic?

☐ Da

☐ Nu

Descompunerea apei poate fi efectuată electrochimic utilizând doi electrozi imersați într-o baie de apă acidulată, conectați printr-un generator (Fig. 1). La ambii electrozi se formează bule de gaz.

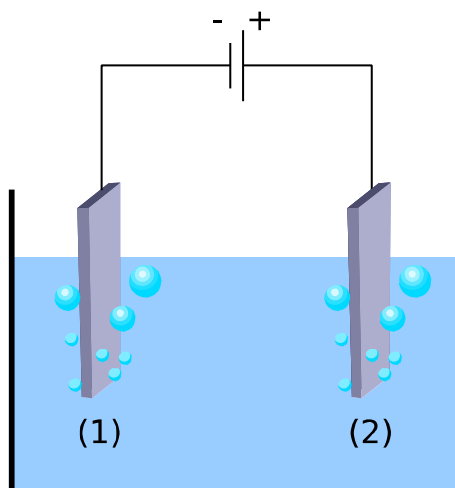


Fig. 1– Celula electrochimică pentru descompunerea apei.

3. **Scrie** semiecuatiile reacțiilor care au loc la fiecare electrod.

La electrodul (1):

La electrodul (2):

4. Folosind numai datele termodinamice furnizate (sau întrebarea 2), **derivă** condiția asupra tensiunii aplicate între electrozi, $\Delta E_{\text{applied}}$, comparativ cu valoarea lui ΔE_{th} (pe care o determini) pentru ca procesul să fie favorabil termodinamic la 298 K, considerând că toți reactanții și produșii sunt în condiții standard. **Selectează** condiția corectă și **indică** valoarea numerică cu 3 zecimale.

Calcule:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ unde $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$ (rezultatul îl dai cu 3 zecimale)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Dacă nu poți să calculezi ΔE_{th} , poți utiliza valoarea 1,200 V pentru restul problemei.

Experimental, este necesară o tensiune mai mare pentru ca descompunerea apei să aibă loc. Pentru un catod de Pt, tensiunea minimă necesară pentru ca descompunerea apei să aibă loc, ΔE_{min} , depinde de natura anodului, așa cum este prezentat în tabelul de mai jos:

Anod	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Diferența dintre $\Delta E_{\min}$ și ΔE_{th} este responsabilă de pierderile din dispozitiv.

5. **Indică** expresia eficienței de putere (power efficiency), η_{elec} , al dispozitivului (fracțiunea din puterea utilizată pentru descompunerea apei) în funcție de ΔE_{th} și $\Delta E_{\min}$. Presupunând o valoare identică a curentului I, calculează eficienței de putere a electrolizei apei atunci când se utilizează un catod Pt și un anod Fe_2O_3 . **Indică** cel mai eficient anod.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

Eficiența de putere pentru electrozi de Pt și Fe_2O_3 :

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

Cel mai eficient anod:

Dacă nu poți să calculezi η_{elec} , poți să utilizezi valoarea $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ pentru restul problemei.

O alternativă la electroliza apei este descompunerea fotocatalitică a apei. Se folosește un semiconductor care poate fi activat prin absorbția luminii.

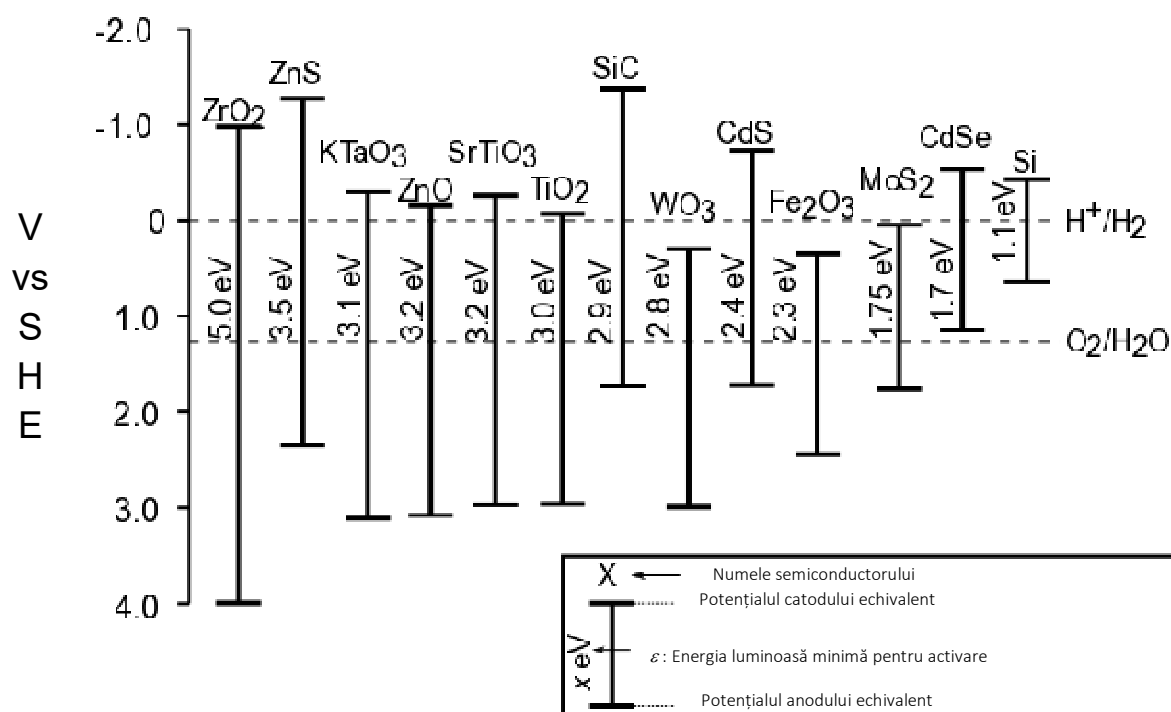


Fig. 2 – Condiții de activare și potențialele de electrod echivalent pentru diferiți semiconductori. Liniile punctate corespund potențialelor de reducere și oxidare a apei. SHE = Electrode standard de hidrogen

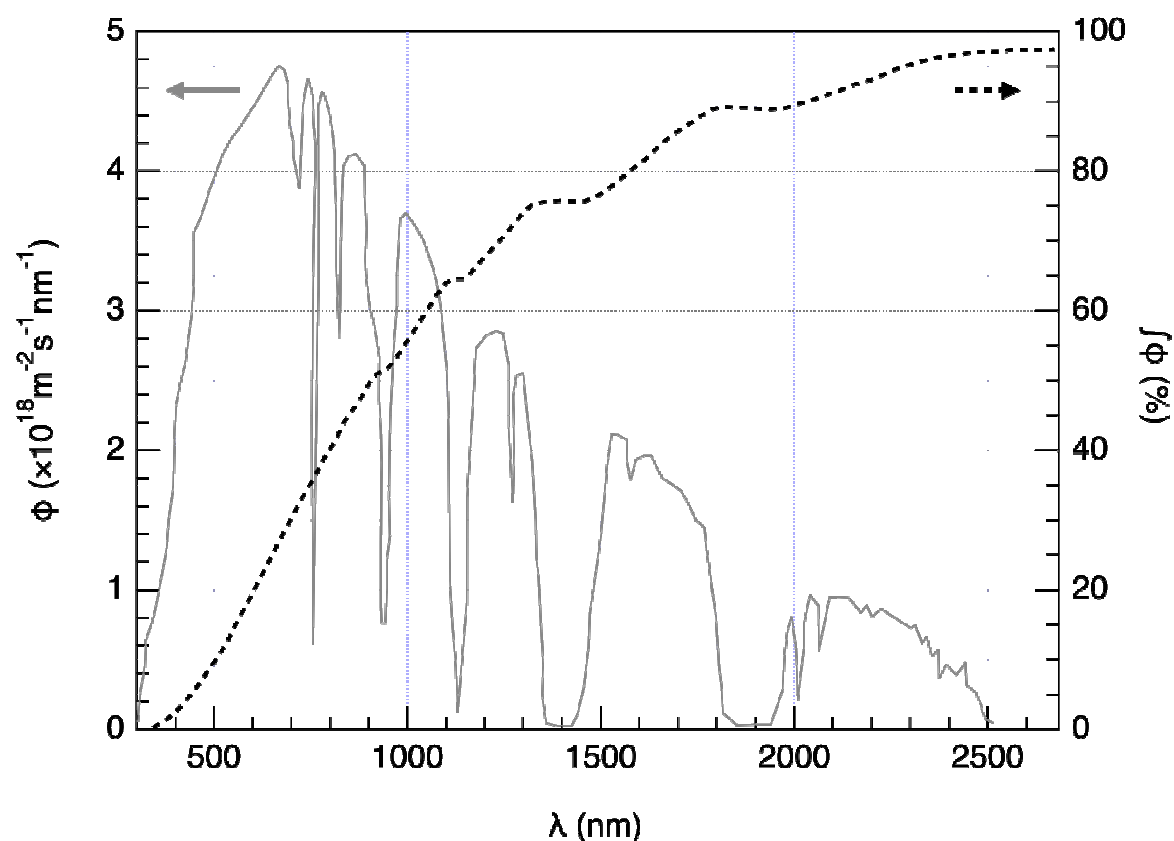


Fig. 3 – Axa din stânga: Distribuția spectrală a fluxului fonic solar, ϕ . Fluxul de fotoni este numărul de fotoni care ajung pe semiconductor pe unitatea de suprafață pe unitatea de timp. Axa din dreapta și linia întreruptă: fluxul fonic cumulativ (adică fracțiunea fluxului de fotoni cu lungime de undă mai mică).

6. **Estimează** fracțiunea fluxului de foton solar care poate activa următorii semiconductori: TiO_2 , CdS , Si . **Stabilește** în mod explicit ecuațiile și unitățile de măsură utilizate pentru calcul.

Explicație / calcule:

--	--

	Fracția aproximativă
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Activarea semiconductorului are ca rezultat o modificare a potențialului de suprafață, astfel încât acesta poate fi considerat ca doi electrozi de diferite potențiale.

7. Folosind datele din Fig 2, **alege** semiconductorul(ii) din listă care, o data activați, pot juca ambele roluri, de anod și catod, la descompunerea apei.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Indică** semiconductorul care, folosit atât ca anod, cât și catod, este de așteptat a fi cel mai eficient pentru descompunerea apei la o anumită putere solară (solar shining).

--

A fost studiată recent formarea H₂ și O₂ utilizând un semiconductor care este iradiat cu lumină solară simulată la T = 25 °C la p_{atm}. Folosind o lumină incidentă de putere P = 1,0 kW m⁻² și un fotoelectrod cu o suprafață S = 16 mm², s-a obținut V = 0,37 cm³ H₂ (g) după Δt = 1 oră de reacție.

9. **Calculează** eficiența de putere (power efficiency) η_{direct} pentru transformare.

Calcule:

--

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

Dacă nu poți să calculezi η_{direct} , poți să utilizezi $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ pentru restul problemei.

Se pot compara astfel două modalități de conversie a energiei solare în hidrogen: fotocataliza directă și fotoelectroliza indirectă care combină un panou fotovoltaic cu un electrolizor. Eficiența panourilor fotovoltaice de pe piață este în jur de $\eta_{\text{panou}} = 20\%$.

10. **Compară** eficiența de putere în cazul celor două metode, η_{direct} și η_{indirect} , utilizând electrozi de Fe_2O_3 și Pt pentru electroliză.

Calcule:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3 5%	Puncte	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Punctaj													

Problema T3: Despre clorura de argint

Date la 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Constanta de formare a complexului } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7,2}$$

Potentiale în funcție de electrodul standard de hidrogen:

$$\text{Potențial standard pentru } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Potențial aparent al } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (în apa de mare): } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Partea A: Citate dintr-o lecție de chimie a lui Louis Joseph Gay-Lussac

Următoarele citate dintr-o lecție de chimie a lui Louis Joseph Gay-Lussac (chimist francez și fizician, 1778-1850) se referă la unele proprietăți ale clorurii de argint.

Citat A: “Voi vorbi acum despre clorura de argint, un solid alb lăptos. Se obține cu ușurință prin adăugarea acidului clorhidric într-o soluție apoasă de azotat de argint.”

Citat B: “Această sare este fără gust întrucât este insolubilă.”

Citat C: “Acest compus este complet insolubil în alcool și chiar în acizi, cu excepția acidului clorhidric concentrat care îl dizolvă ușor.”

Citat D: “Pe de altă parte, clorura de argint este ușor solubilă în soluție apoasă de amoniac.”

Citat E: “Apoi, putem obține din nou clorura de argint prin adăugarea unui acid care reacționează cu amoniacul.”

Citat F: “Dacă folosiți un vas din argint pentru a evapora apa sărată de mare, veți obține clorură de sodiu impură, amestecată cu un solid alb-lăptos”

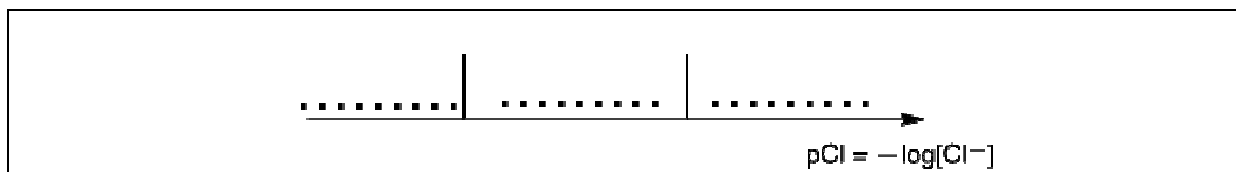
1. **Citat A:** Scrie ecuația egalată a reacției de formare a AgCl(s) .

2. **Citat B:** Calculează solubilitatea S a AgCl(s) în apă la 298 K în mol L^{-1} .

Calcule:

$S =$ mol L^{-1}

3. **Citat C:** Într-o soluție foarte concentrată de ioni clorură, se formează un complex bine definit de stoechiometrie 1: 2. Pe următoarea axă calitativă (cu pCl în creștere de la stânga la dreapta), **scrie** pentru fiecare domeniu speciile predominante care conțin argint (sau există pentru solide). Nu sunt de așteptat valori pCl la capete.



Citat D: Când se adaugă amoniac peste clorura de argint, se formează un complex cu o stoechiometrie n bine definită.

4. **Scrie** ecuația egalată a reacției corespunzătoare formării complexului $[Ag(NH_3)_n]^+$ din clorură de argint și **calculează** constanta de echilibru corespunzătoare.

Ecuția:

Calcule:

$$K =$$

Dacă nu poți să calculezi K , poți să utilizezi valoarea următoare: $K = 10^{-3}$

5. Se adaugă amoniac la 0,1 mol de clorură de argint în 1 L de apă până când se dizolvă tot precipitatul. În acest moment, $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determină** stoechiometria complexului neglijând efectele diluției.

Calcule:

$$n =$$

6. **Serie** ecuația egalată a reacției corespunzătoare **citatului E**.

7. Presupunând că apa de mare este slab bazică și bogată în oxigen, iar argintul metalic poate reduce oxigenul în astfel de condiții, **serie** ecuația egalată a reacției chimice corespunzătoare formării solidului menționat în **citatul F**. Se va considera pentru oxigen coeficientul stoechiometric 1. **Calculează** constanta de echilibru la 298 K.

Ecuția:

Calcule:

$K =$

Partea B: Metoda Mohr

Metoda Mohr are la bază titrarea colorimetrică a Cl^- cu Ag^+ în prezența cromatului de potasiu (2K^+ , CrO_4^{2-}). Se adaugă trei picături ($\sim 0,5 \text{ mL}$) de soluție de K_2CrO_4 de concentrație aproximativ $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ la o soluție de clorură de sodiu cu volumul $V_0 = 20,00 \text{ mL}$, de concentrație necunoscută C_{Cl} . Această soluție este titrată apoi cu soluție de azotat de argint (Ag^+ , NO_3^-) care are $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, formându-se imediat un solid **A**. Se formează un precipitat roșu (solidul **B**) la $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Serie** ecuațiile egalate ale reacțiilor chimice care au loc în timpul experimentului. **Calculează** constantele de echilibru corespunzătoare.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identifică** solidele.

Solid **A**:

Solid **B**:

10. **Calculează** concentrația necunoscută a ionilor clorură C_{Cl} din soluția de clorură de sodiu.

Calcule:

$$C_{Cl} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Dacă nu poți să calculezi C_{Cl} , poți să utilizezi valoarea $C_{Cl} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ pentru restul problemei.

11. **Calculează** volumul $V_{Ag}(\text{min})$ la care precipită $AgCl(s)$.

Calcule:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Calculează** concentrația reziduală a ionilor clorură $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ când cromatul de argint începe să precipite. **Justifică de ce** ionul CrO_4^{2-} este un indicator bun pentru punctul de echivalență al titrării, comparând cele două valori.

Calcule:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} este un indicator bun al punctului de echivalență pentru că:

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Puncte	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Punctaj									

Problema T4: De la praful de pușcă la descoperirea iodului

În secolul al XIX-lea, antreprenorul francez B. Courtois era specializat în producerea azotatului **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), utilizat ca praf de pușcă. Inițial importat din Asia, **A** a fost ulterior produs din azotatul **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) utilizând o reacție de schimb cu compusul **C**, obținut din alge.

1. **Gaseste** formulele azotatilor **A** și **B** știind că aceștia sunt săruri anhidre ale unui metal alcalin sau alcalino-pământos ($\mathbf{M_A}$ și $\mathbf{M_B}$). Unul din azotați conține nu mai mult de 1 % impurități nemetalice (procente de masă), în timp ce celălalt conține 9 ± 3 % impurități (procente de masă). Conținutul în metale $\mathbf{M_A}$ și $\mathbf{M_B}$ în probe este 38,4 % și, respectiv 22,4 % (procente de masă). **Argumentează** răspunsul prin calcule.

A: și **B:**

Pentru a obtine **A**, 262,2 g compus solid **C** s-au adaugat unei solutii continand 442,8 g compus **B**. Se stie ca **B** este in exces. In urma reactiei, s-au obtinut 190,0 g de precipitat alb **D** care s-a indepartat prin filtrare. Filtratul a fost evaporat, obtinandu-se un amestec solid **E**, care a fost incalzit pana cand masa probei rezultate (continand numai azotiți NO_2^-) a ramas constanta. Singurul produs gazos al reactiei a fost oxigenul: 60,48 L la 0 °C si 1 atm (oxigenul se considera un gaz ideal).

2. **Calculeaza** compozitia (in procente masice) amestecului **E** considerand ca acesta contine numai compusii **A** si **B** si nicio impuritate, si ca **C** a fost utilizat in stare pura si anhidru.

w% **A**:

și **B**:

3. **Determina** formulele compusilor **C** si **D** si **scrie** ecuatia reacției dintre **B** si **C**, stabilind coeficientii.

C:

Şİ D:

Reacția dintre **B** și **C**:

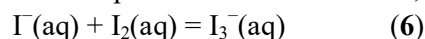
În 1811, în timp ce prelucra cenusa de alge, Courtois a observat că vasele de cupru se uzau mai repede decât în mod obișnuit. În timp ce studia acest fenomen, pisica sa a intrat în laborator și a varsat soluția de acid sulfuric peste cenusa uscată de alge: vapori violet s-au format instantaneu și au ieșit din vas (**1**, acidul sulfuric este agent oxidant). Iodul (I_2) a fost astfel descoperit! Iodul a fost cauza corodării cuprului (**2**). Datorită aplicațiilor medicale ale iodului, Courtois a deschis o nouă manufactură pentru producerea acestuia prin reacția algelor cu clor (**3**).

În prezent, iodul se prepară din următoarele seturi de reactanți: (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) sau (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

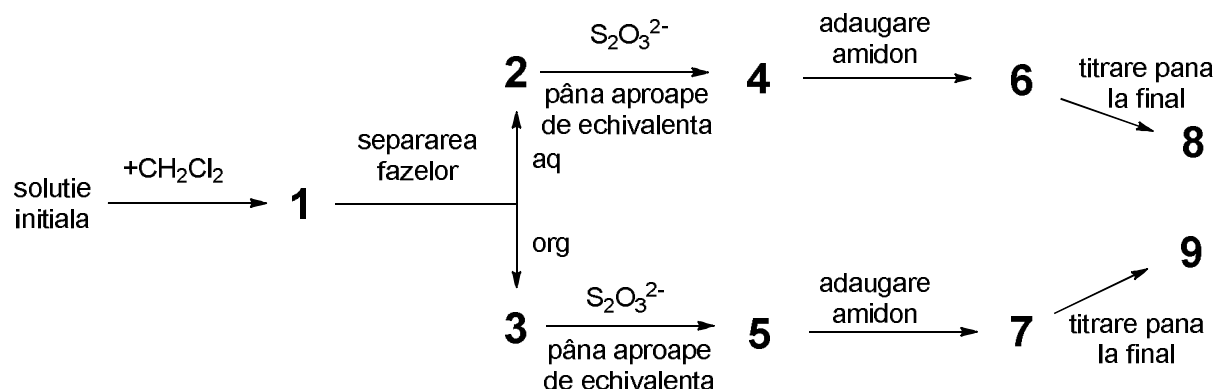
4. **Scrie** ecuațiile reacțiilor **1–5**, stabilind coeficienții.

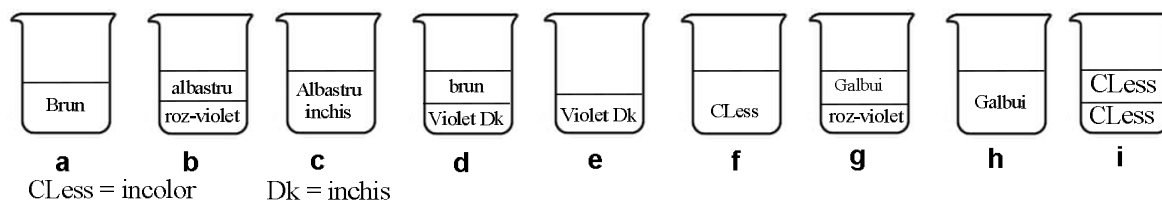
1
2
3
4
5

Solubilitatea iodului este foarte scăzută în apă, dar crește semnificativ atunci când se adaugă ioni iodura. Aceștia formează împreună anioni precum anionul triiodura, I_3^- :



Echilibrul (**6**) poate fi studiat prin extracția I_2 cu diclorometan. Într-adevăr, I^- și I_3^- nu se dizolvă în solvenți organici, dar I_2 se dizolvă și, atunci când este extras, soluția sa este de 15 ori mai concentrată în diclorometan decât în apă. Se realizează următorul experiment. Pentru a prepara soluția inițială, câteva cristale de iod s-au dizolvat în 50,0 mL soluție apoasă de iodura de potasiu (0,1112 g). Apoi s-au adăugat 50,0 mL diclorometan și amestecul a fost agitat energic până la echilibru. După separarea fazelor, fiecare fază a fost titrată cu 16,20 mL (fază organică) și cu 8,00 mL (fază apoasă) de soluție standard de tiosulfat de sodiu pentahidrat (14,9080 g în 1,000 L soluție) în prezența de amidon. Procesul este reprezentat schematic mai jos:





5. **Gaseste** corespondenta dintre etapele din schema (1–9) si figurile care le reprezinta (a–i).

Etapa	Poza
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Scrie** ecuatiile pentru cele două reacții posibile care au loc in faza apoasa in timpul titrării implicand iodul si tiosulfatul de sodiu. Stabileste coeficientii.

7. **Calculeaza** masa de iod utilizat pentru prepararea solutiei initiale.

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

8. **Calculeaza** constanta de echilibru K° pentru reacția (6).

$$K^{\circ} =$$

Problema T5 8%	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Puncte	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Punctaj													

Problema T5: Complecși azobenzen- β -ciclodextrină pentru obținerea nanomașinilor

Nanomasinile sunt ansambluri moleculare care sunt capabile să transforme o sursă de energie într-o nano-miscare cu aplicații practice – de exemplu eliberarea lentă a medicamentelor. Numeroase nanomasini utilizează izomerizarea compusilor azoici ($R-N=N-R'$) în urma iradierii.

1. **Desenează** stereoizomerii azobenzenului ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) și **trasează/desenează** o linie între cei doi atomi de carbon care se găsesc la cea mai mare distanță unul de celălalt. **Compara** aceste două distanțe (d_{trans} și d_{cis}).

	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Comparație:	d_{trans}	d_{cis}

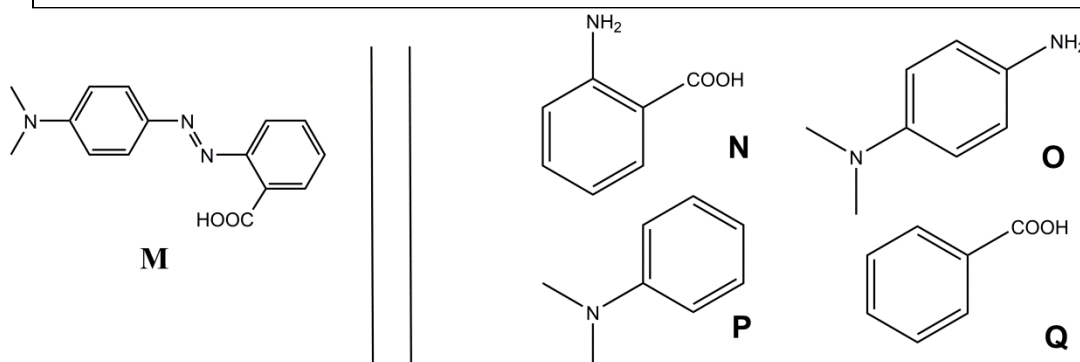


Fig. 1 – Reactanți posibili pentru sinteza lui **M**.

2. **M** poate fi sintetizat în două etape din reactanți simpli (Fig. 1). **Alege** dintre acești reactanți (de la **N** la **Q**) pe acei care conduc, cu cea mai mare regioselectivitate, la **M**. Azotitul de sodiu ($NaNO_2$) în soluție apoasă rece de acid clorhidric este utilizat ca reactiv în prima etapă a sintezei.

Reactanti: si

Determinarea constantei de asociere, K_t

β -cyclodextrina (**C**, Fig. 2) este un heptamer ciclic al glucozei, care poate forma compusi de incluziune cu compusi azoici. In sarcinile de la 3 la 6, vom determina prin spectroscopie constanta de asociere K_t , corespunzatoare formarii complexului de incluziune CM_{trans} desenat in Fig. 2.

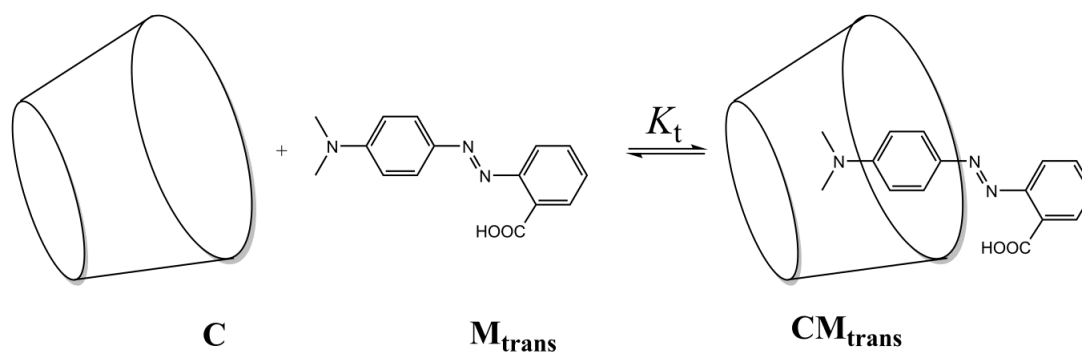


Fig. 2 – Formarea complexului de incluziune CM_{trans} .

S-au preparat cateva solutii prin amestecarea lui **C** si M_{trans} in diferite proportii pentru a atinge concentratiile initiale $[C]_0$ si $[M_{trans}]_0$. In timp ce $[M_{trans}]_0$ este identica pentru toate solutiile, $[C]_0$ variaza. Urmărim, la o lungime de unda fixata, modul in care evolueaza diferenta in absorbanta, ΔA , dintre absorbanta fiecărei solutii si cea a solutiei pure M_{trans} .

Notam coeficientii molari de absorbtie ale CM_{trans} si M_{trans} , prin $\epsilon_{CMtrans}$ si, respectiv, ϵ_{Mtrans} . L este lungimea parcursului luminos prin proba. Absorbanta lui **C** (ϵ_C) este neglijabila.

3. **Demonstreaza** ca $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$ si **exprima** α in functie de cantita/constante cunoscute/cunoscute.

Demonstrație:

$$\alpha =$$

4. **Demonstreaza** ca, atunci cand **C** este in mare exces fata de **M_{trans}** (adica $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), concentratia lui **C** poate fi considerata constanta, $[C] \simeq [C]_0$.

Demonstrație:

5. **Demonstreaza** ca, atunci cand **C** este in mare exces fata de **M_{trans}** (adica $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ si **exprima** β in functie de constanta/constantele si concentratia/concentratiile initiale.

Demonstrație:

$$\beta =$$

6. **Determina** K_t utilizand urmatoarea curba experimentală (Fig. 3).

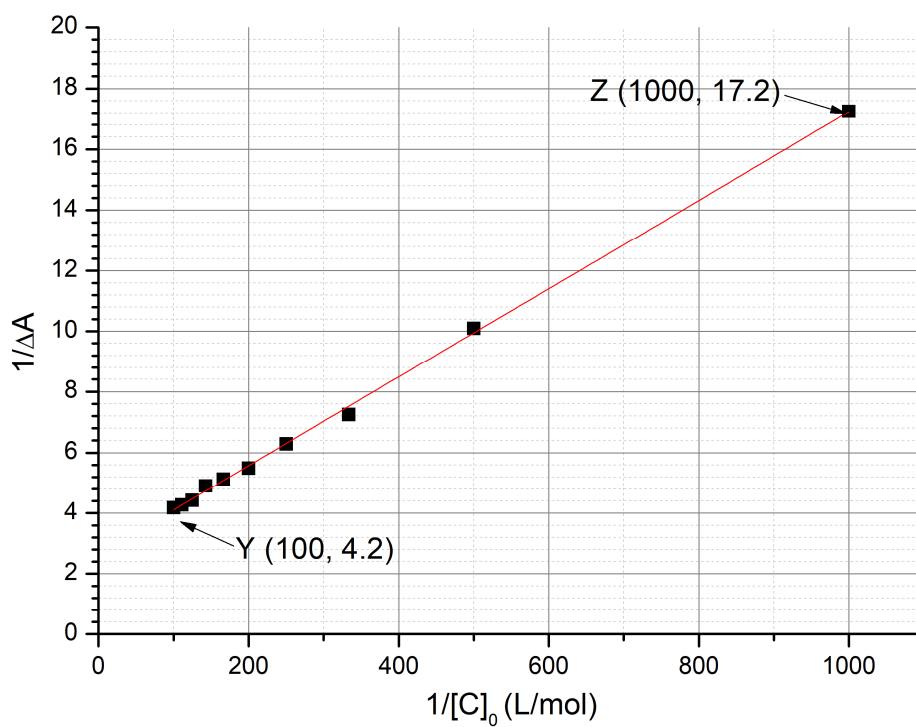


Fig. 3 – Evoluția $1/\Delta A$ în funcție de $1/[C]_0$.

Calcule:

$$K_t =$$

Determinarea constantei de asociere K_c

În sarcinile de la 7 la 9 vom determina prin studii cinetice constanta de asociere K_c , corespunzătoare formării complexului de incluziune cu M_{cis} , CM_{cis} . O probă conținând numai M_{trans} este iradiată, producând o anumită cantitate de M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (liber sau în complexul de incluziune) izomerizează apoi termic în M_{trans} . În absența lui C , izomerizarea urmează o cinetică de ordinul întâi, cu o constantă de viteză k_1 . Toate procesele de complexare sunt mai rapide decât procesele de izomerizare. Schema cinetică corespunzătoare acestui experiment este prezentată în Fig. 4.

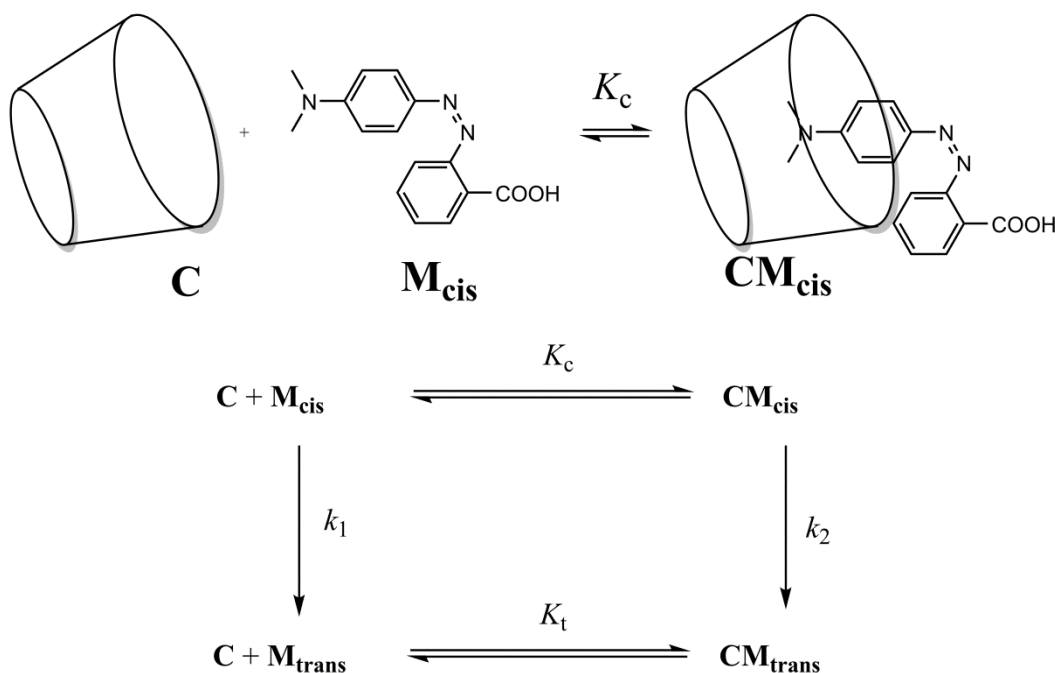


Fig. 4 – Schema cinetică pentru izomerizarea lui M_{cis} în prezența lui C .

Viteza de dispariție r pentru cantitatea totală de M_{cis} (liber și complexat) este definită ca:

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimental, r urmează o lege cinetică aparentă de ordinul întâi cu o constantă de viteză aparentă k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Demonstrează** ca $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ și **exprimă** γ și δ în funcție de constanta/constantele cunoscute/cunoscute.

Demonstrație:

$$\gamma = \quad \quad \text{și} \quad \quad \delta =$$

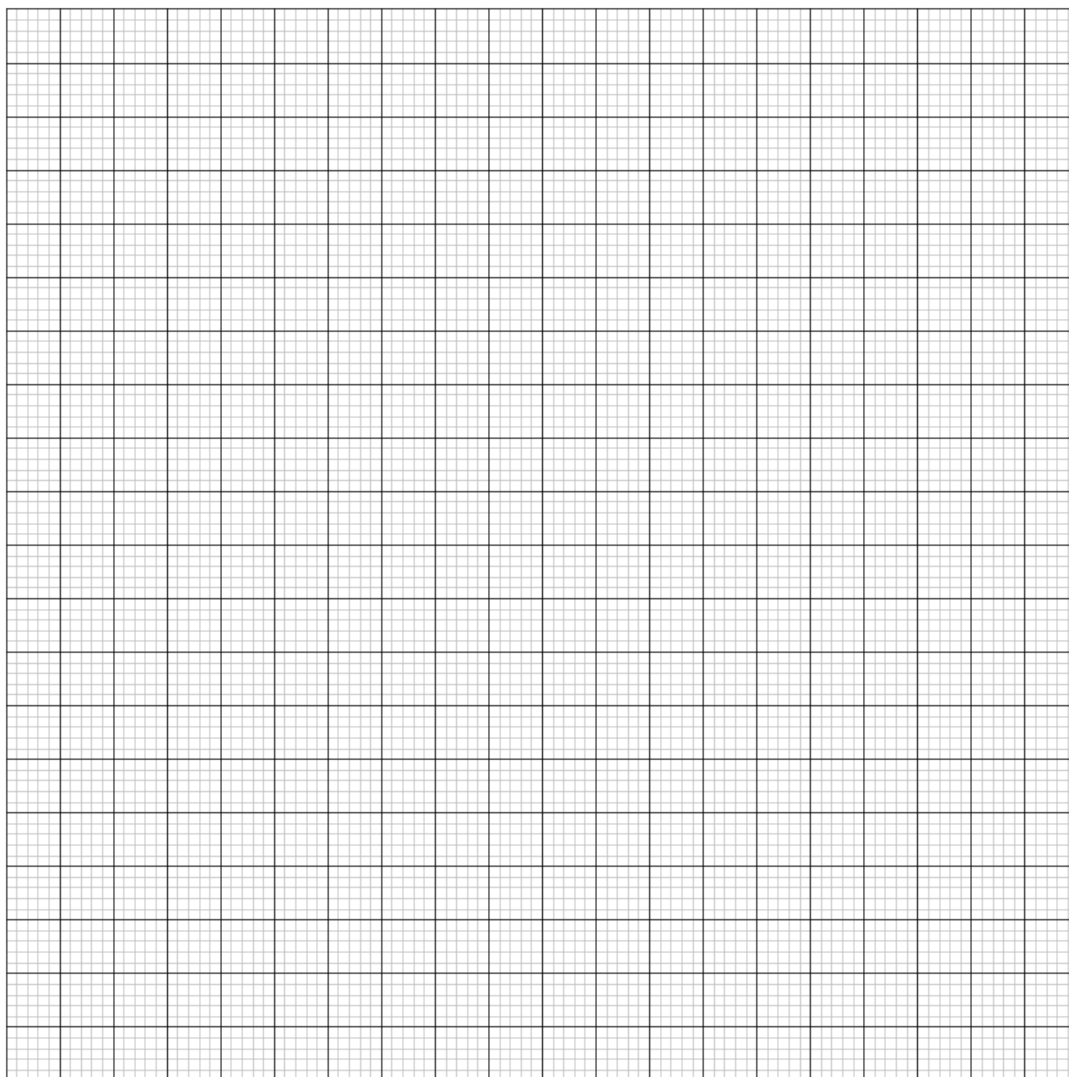
8. **Alege** în ce condiție/condiții timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ coresunzător lui k_{obs} poate fi exprimat ca $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ știind că $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **Justifica** răspunsul din punct de vedere matematic.

- ☐ Izomerizare foarte lentă a lui M_{cis} în ciclodextrina
☐ Izomerizare foarte lentă a lui M_{cis} liber
☐ CM_{cis} foarte stabil
☐ CM_{trans} foarte stabil

Demonstrație:

9. Presupunând condiția/condițiile de la punctul 8 satisfăcute/satisfăcute, **determină** K_c printr-o regresie liniară utilizând datele de mai jos. Poți utiliza un calculator sau reprezenta grafic folosind datele de mai jos.

$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Ecuatia regresiei liniare:

$$K_c =$$

Formarea de nanomasini

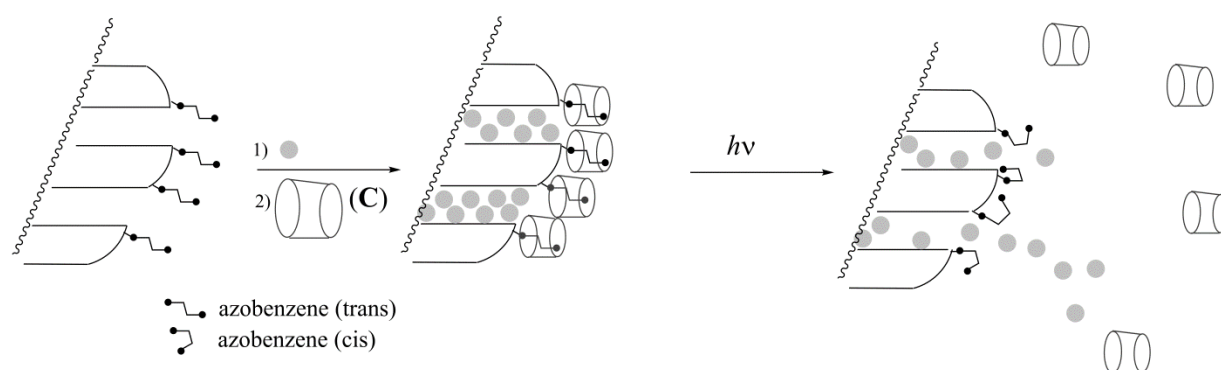


Fig. 5– Descompunerea complexului de incluziune azobenzen – ciclodextrina indusa de izomerizarea produsa prin iradiere, care permite eliberarea unui medicament (cercuri de culoare gri)..

Un alt derivat de azobenzen (pentru care $K_c \ll K_t$), initial in forma *trans*, este legat covalent pe silice (Fig. 5). Porii silicei sunt ocupati de moleculele unui colorant (rhodamina B, cercuri gri in Fig. 5). Dupa aditia lui C, se formeaza un complex de incluziune care blocheaza porii si impiedica eliberarea colorantului.

10. **Alege** cele mai potrivite conditii (numai o varianta corecta) pentru ca din porii blocati initial prin prezenta lui C, colorantul sa fie eliberat prin iradiere.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ și $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ și $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Acest material, pudra azobenzen-silice, este incarcat cu un colorant si plasat în colțul unei cuv (Fig. 6) astfel incat această pudră sa nu se miște în solutie. Pudra este iradiata la o lungime de unda λ_1 pentru a declansa eliberarea colorantului din pori (Fig. 5). Pentru a monitoriza aceasta eliberare prin spectroscopie de absorbtie, se masoara absorbanta solutiei la lungimea de unda λ_2 .

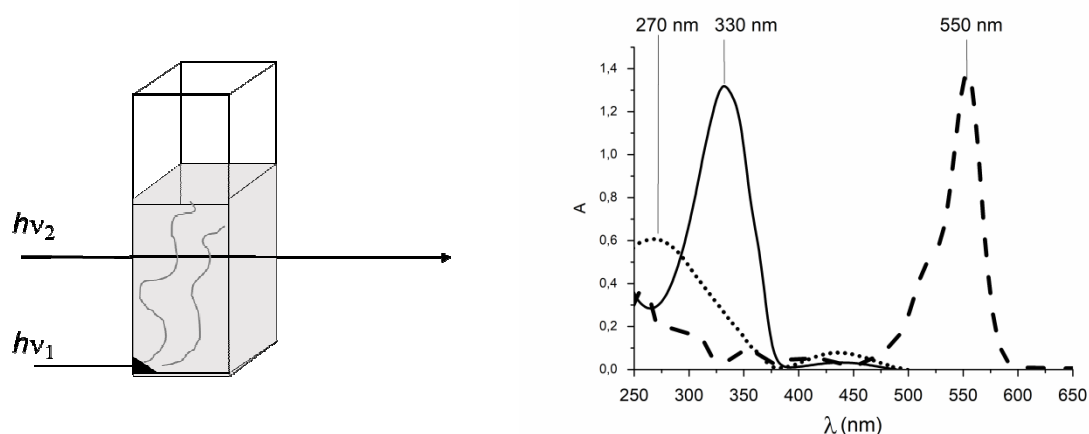


Fig. 6 – Stanga: Montaj experimental pentru a monitoriza eliberarea colorantului; dreapta: Spectrul de absorbtie al *trans*-azobenzen (linie continua), *cis*-azobenzen (linie punctata) si rodamina B (linie intrerupta)

11. **Determină** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determină** λ_2 .

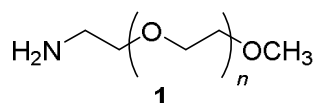
$\lambda_2 =$ nm

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Puncte	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Punctaj										

Problema T6: Caracterizarea unui copolimer bloc

Copolimerii bloc, obținuți prin legarea diferiților polimeri (blocuri), au proprietăți unice, precum abilitatea de a se autoasambla. În această problemă, se studiază sinteza și caracterizarea unei asemenea macromolecule.

Studiul primului bloc

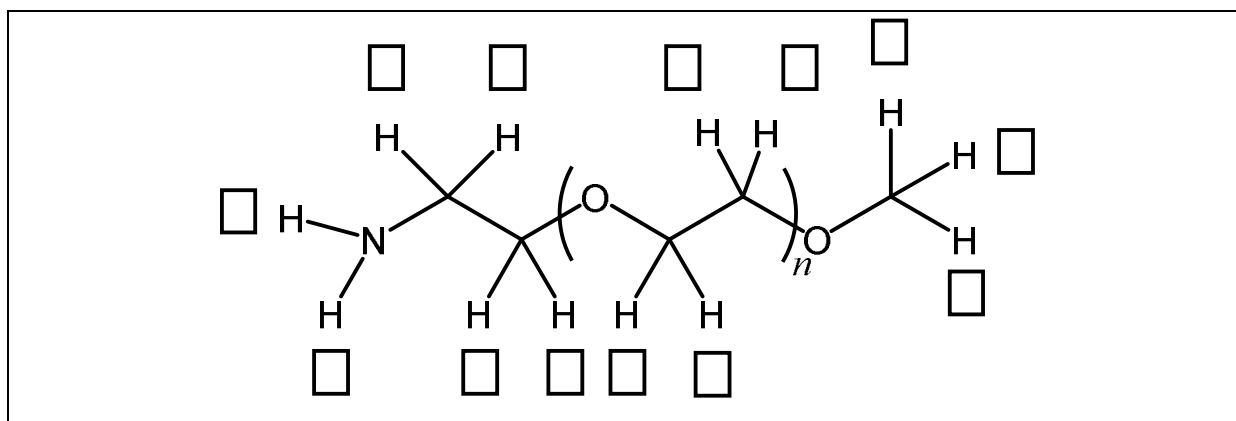


În această primă parte, vom studia homopolimerul solubil în apă **1** (α -metoxi- ω -aminopoli(etilenglicol)). Spectrul ^1H RMN al compusului **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) prezintă următoarele semnale:

Index	δ (ppm)	Integrala
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabelul 1, *în D_2O , semnalul de la 2,7 ppm dispare.

1. **Atribuiți** semnalele ^1H RMN (a, b, c, d) din Tabelul 1 cu fiecare dintre protonii corespunzători.



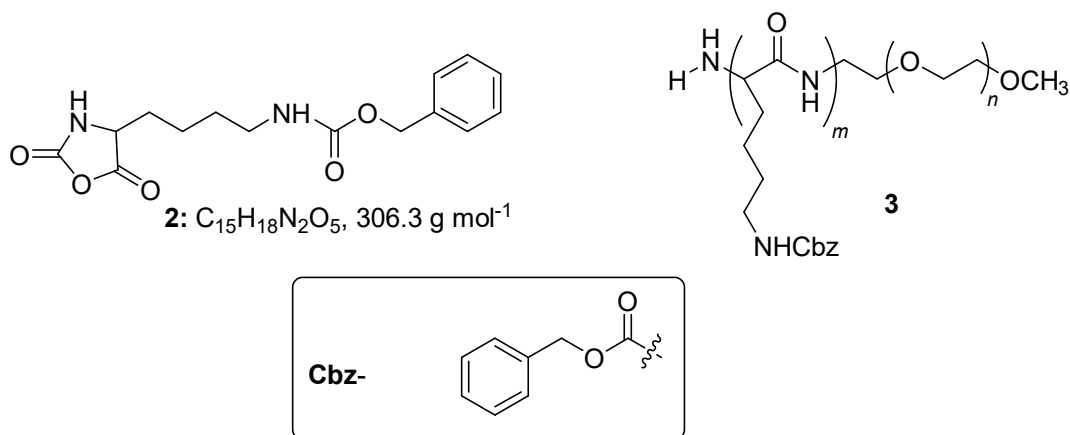
2. **Exprimă** gradul mediu de polimerizare n în funcție de integrala $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ a picului RMN a unității repetitive și integrala A_{OCH_3} a picului RMN a grupei metil terminale. **Calculează** n .

$$n =$$

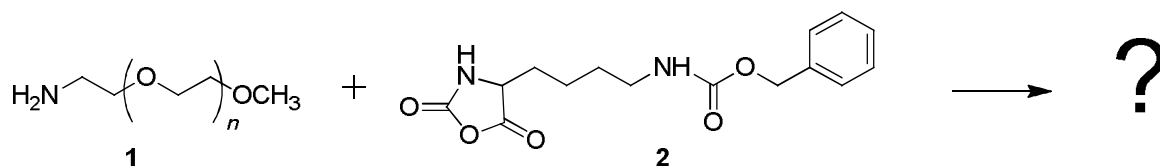
*Dacă nu poți calcula, folosește valoarea $n = 100$
pentru restul problemei.*

Studiul unui copolimer-dibloc

Sinteza celui de al doilea bloc al copolimerului se realizează prin reacția lui **1** cu **2** (ϵ -(benziloxycarbonil)-lisina *N*-carboxianhidrida). Această conduce la formarea copolimerului bloc **3**.

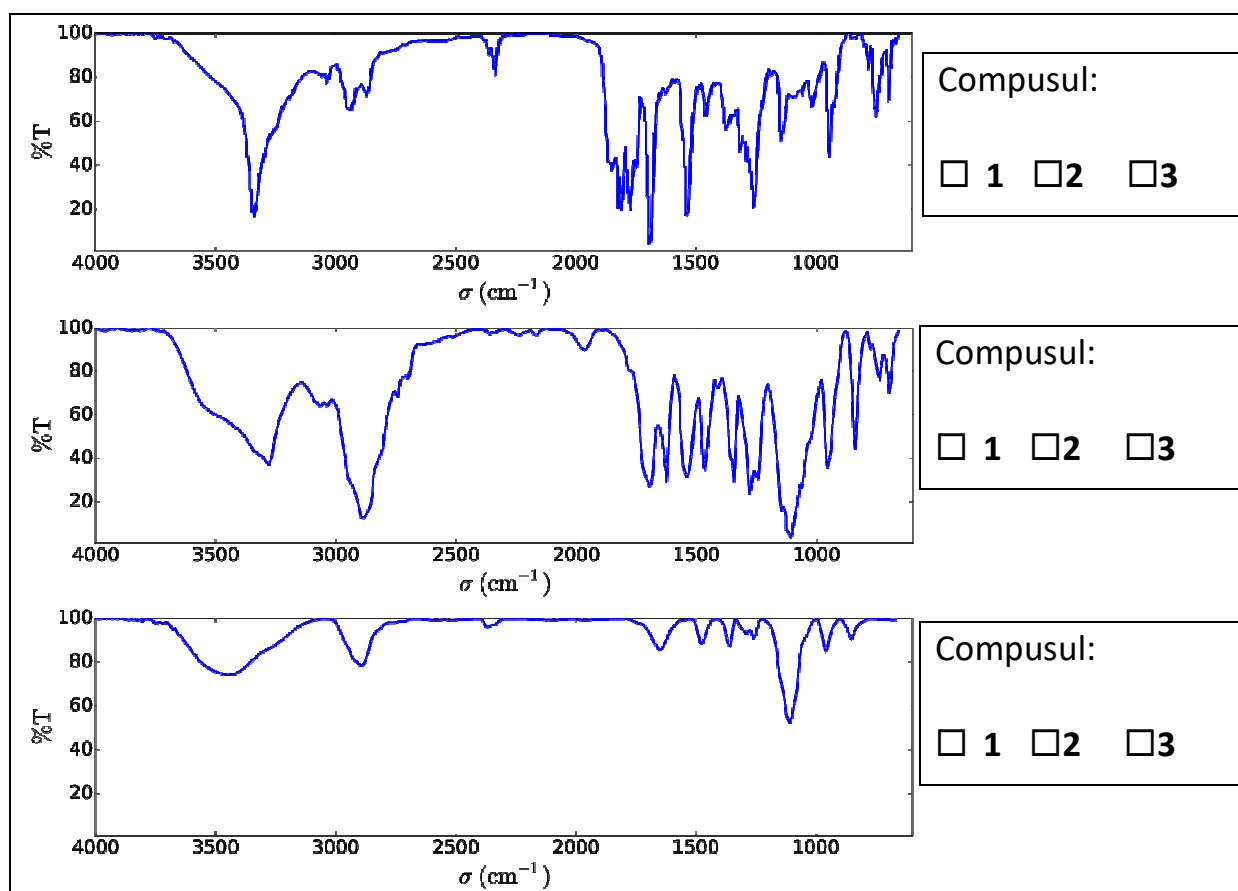


3. **Desenează** intermediarul de reacție care se formează în prima etapă a adității lui **1** la **2**. Cea de a doua etapă a mecanismului duce la formarea unei molecule de gaz, **G**. **Desenează** structura acesteia.

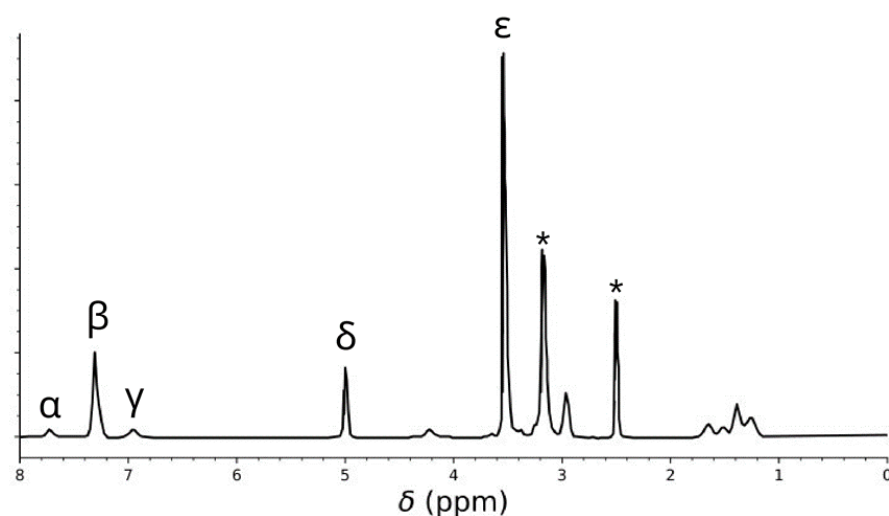


G:

4. Măsurătorile în infraroșu (IR) se realizează pentru a caracteriza compușii. **Atribuiți** cele trei spectre IR compușilor 1, 2 și 3.



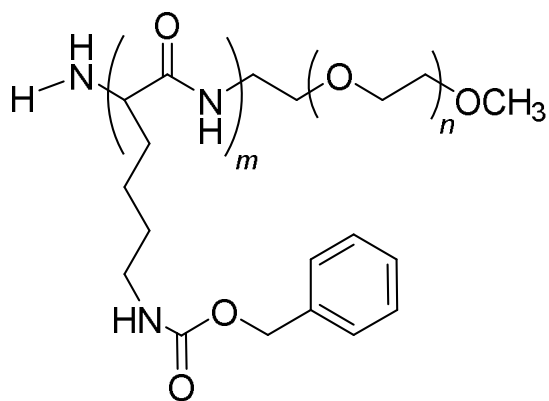
5. Spectrul ^1H RMN al copolimerului 3 (în DMSO- d_6 , la 60 °C, 500 MHz) este prezentat în Fig.1. Folosind unele sau toate semnalele RMN, ale căror integrale sunt prezentate în Tabelul 2, **calculează** masa moleculară medie determinată în funcție de fracția numerică M_n , considerând n de la întrebarea 2. Pentru calcule, **desenează** un cerc în jurul grupei/grupelor de atomi pe care o/le folosești/ folosești și **indică** simbolul/simbolurile corespunzătoare ($\alpha, \beta, \dots$).



Tabelul 2

Semnal	Integrala
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Fig. 1 – semnalele marcate cu * corespund solventului și apei.



$M_n =$ kg mol^{-1}
 Răspunsul se dă cu două zecimale.

Reacția lui **1** cu **2** formează copolimerii **3a** după 20 h, **3b** după 25 h și **3c** după 30 h de reacție la 40 °C. Rezultatele experimentelor de cromatografie de excluziune (SEC) sunt prezentate în Fig. 2.

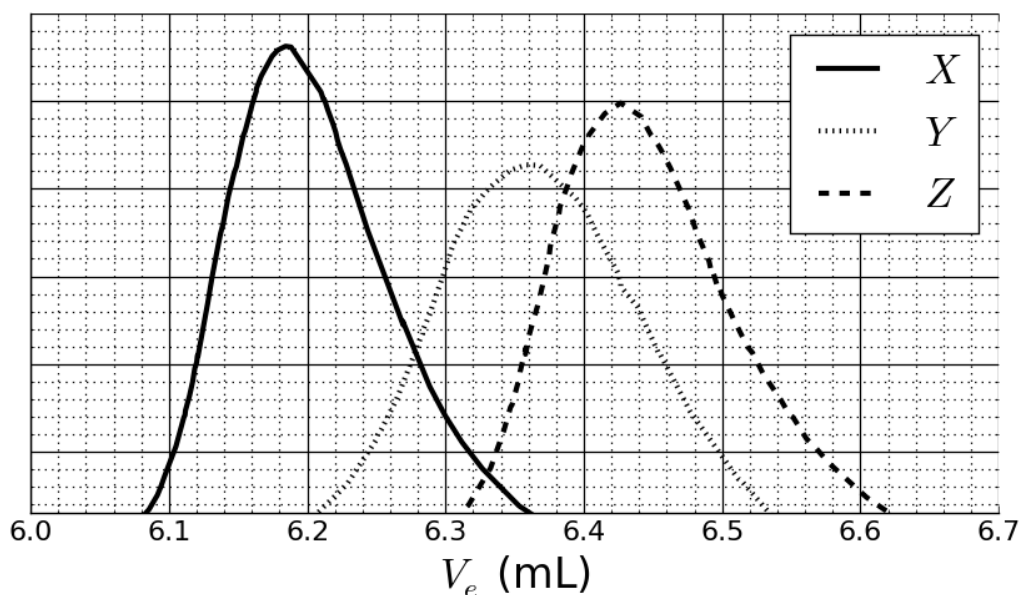


Fig. 2 – Cromatograme SEC ale compuşilor **3a**, **3b** și **3c** în funcție de volumul de eluție, V_e .

6. **Atribuie** semnalele din Fig. 2 copolimerilor **3a**, **3b** și **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Pentru calibrarea cromatogramei, s-a studiat un amestec standard de polimeri cu mase cunoscute (3, 30, 130, 700 și 7000 kg mol⁻¹) (Fig. 3).

Valoarea log a masei molare este o funcție liniară a volumului de eluție, V_e .

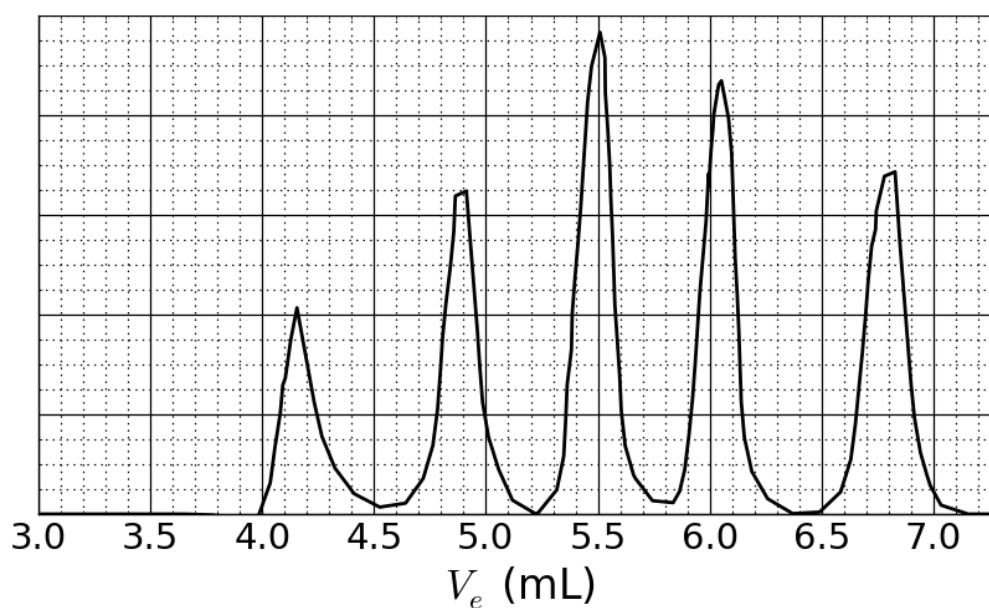
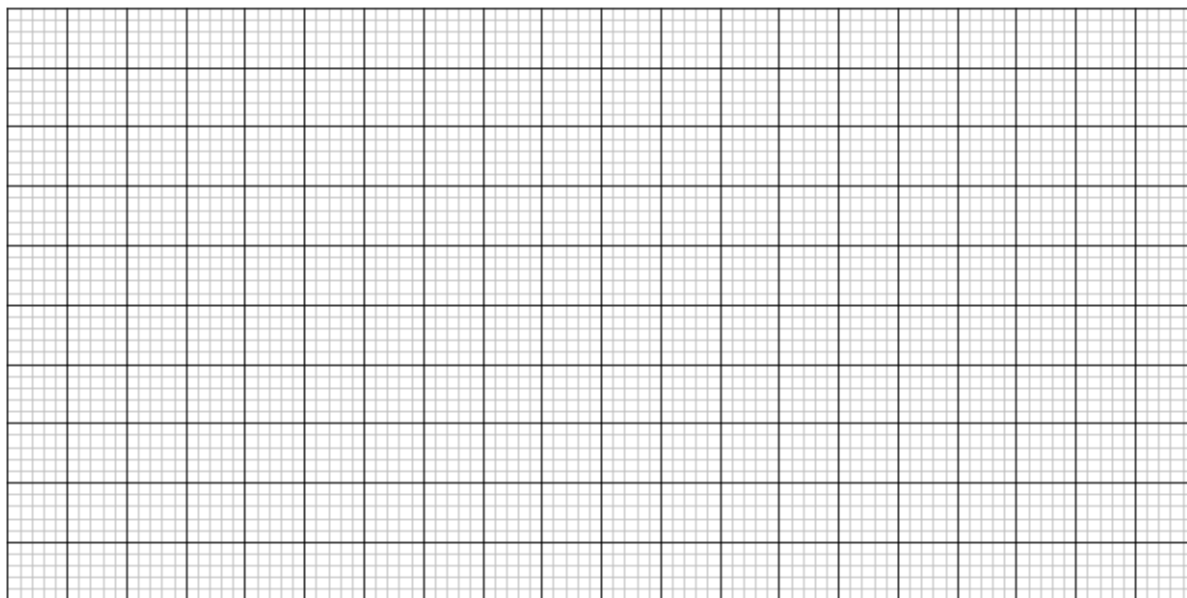


Fig. 3 – Cromatograma SEC a amestecului de standarde

7. Pe baza curbelor SEC din Fig. 2 și 3, **determină** V_e a polimerului care corespunde curbei X și folosește-l pentru a **estima** gradul de polimerizare m a celui de al doilea bloc. **Detaliază** calculul; poți să folosești un calculator sau să faci un grafic.

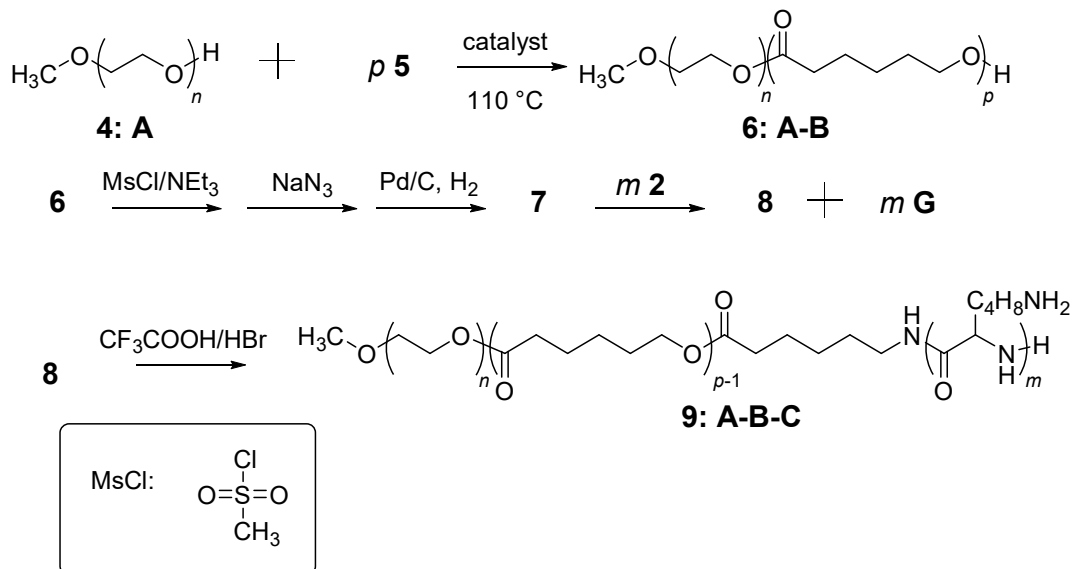
 $V_e =$

mL

 $m =$

Sinteza copolimerului tribloc

Pentru aplicații biologice implicând formarea de micle, copolimerul tribloc **9** poate fi sintetizat prin introducerea unui bloc mijlociu, **B**, folosind monomerul **5**.



8. **Desenează** structurile **5**, **7** și **8**.

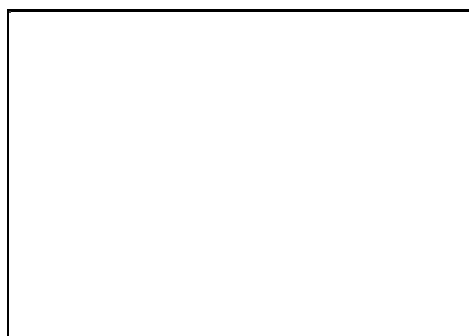
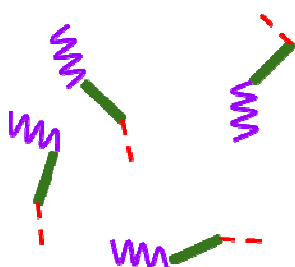
5 (nu se obțin alți produși în afară de **6:A-B**)

7 (în etapa finală se formează un gaz)

8

9. Copolimerii bloc amfifili, precum **9: A-B-C**, pot fi utilizați pentru aplicații medicale, întrucât se autoasamblează în micle prin expunerea la apă (pH = 7), indicându-i utili ca purtători de medicamente. **Atribue** fiecărui bloc al copolimerului o proprietate. **Desenează** o schemă de micle cu doar 4 catene polimerice.

- A: ☐ hidrofob ☐ hidrofil
B: ☐ hidrofob ☐ hidrofil
C: ☐ hidrofob ☐ hidrofil

A **B** **C** 

Problema T7: Mișcarea inelelor într-un [2]catenan

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Puncte	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Punctaj												

În anul 2016, Premiul Nobel pentru Chimie a fost acordat chimiștilor J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart și B. L. Feringa “*pentru proiectarea și sinteza de mașini moleculare*”. Un exemplu al acestora îl constituie [2]catenanii, o moleculă care constă în două inele interblocate (*interlocked*). În acest sistem, un macrociclu conține un singur fragment de fenantrolină (ligand bidentat), iar celălalt macrociclu conține două fragmente de liganzi: o fenantrolină și un terpiridil (ligand tridentat). Un ion de cupru este coordonat de un ligand din fiecare macrociclu. În funcție de starea de oxidare a cuprului (+I sau +II), se obțin două configurații (Fig. 1).

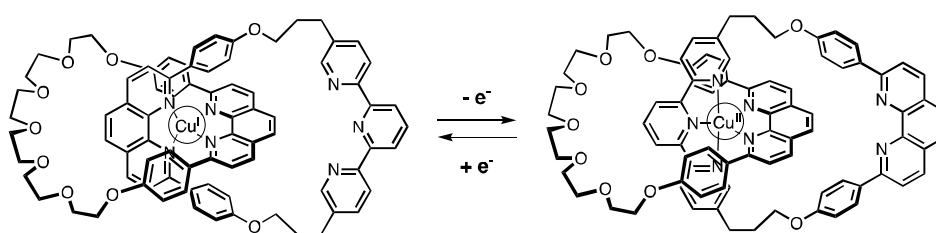
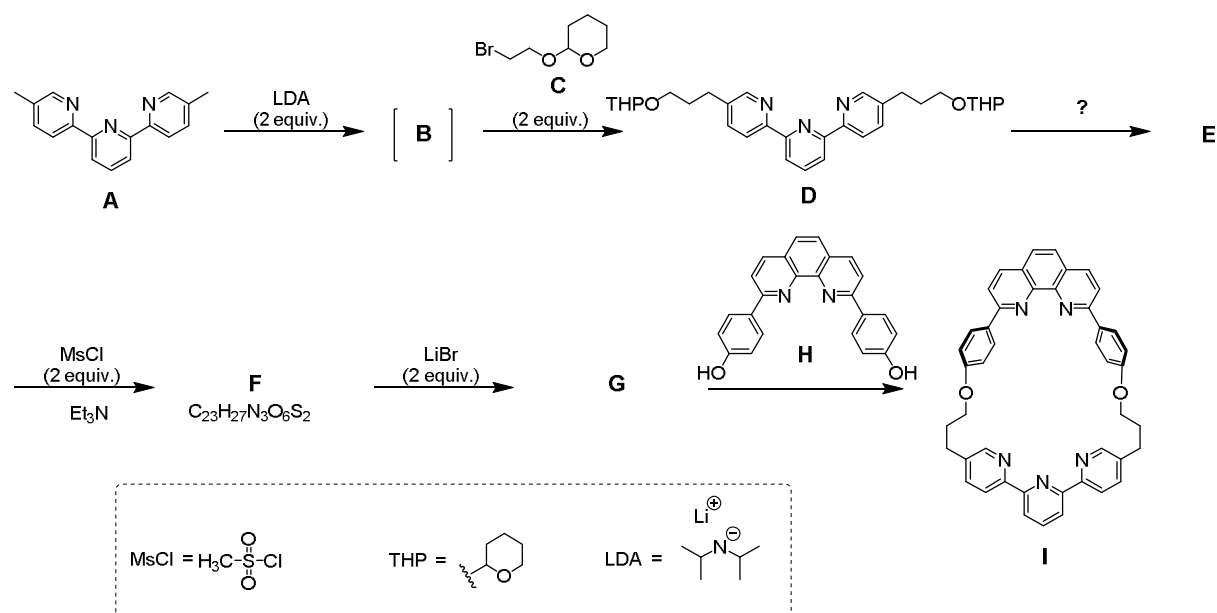


Fig.1 – Multi-stabilitatea unui inel în [2]catenan

Sinteza macrociclului este următoarea:



1. Desenează structura lui **B**.

B

2. **Desenează** structurile lui **E**, **F** și **G**.

E

F

G

3. Dintre următoarele condiții de reacție, **alege** pe acea/acele care produce/produc **E** din **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. În strategia de sinteză, MsCl este utilizat pentru a obține:

- ☐ o grupă fugace
- ☐ o grupă protectoare
- ☐ o grupă dezactivatoare
- ☐ o grupă directoare

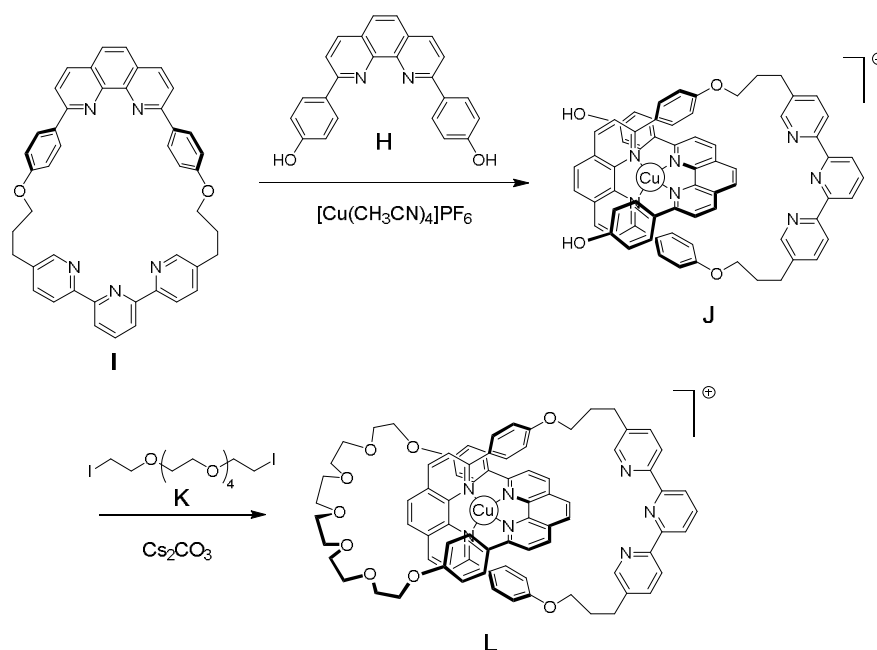
5. **G** este obținut prin reacția dintre **F** și LiBr în acetonă. Aceasta reacție este:

- ☐ Substituție electrofilă aromatică
- ☐ Substituție nucleofilă aromatică
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Desenează** starea de tranziție a etapei determinante de viteză a reacției $F \rightarrow G$, arătând geometria 3D. Desenează numai un centru de reacție. Lanțul principal de atomi de carbon poate fi reprezentat printr-o grupă R.

Stare de tranziție:

Sinteza [2]catenanului **L** utilizează efectul *template* al ionului de cupru:



7. **Scrie** configurația electronică totală a Cu(0) în stare fundamentală. Indică starea de oxidare a Cu în complexul **J** și scrie configurația electronică a ionului Cu prezent în **J**.

Configurația electronică a Cu(0):

Starea de oxidare a Cu în **J**:

Configurația electronică a Cu în **J**:

8. **Alege** geometria ionului de cupru în **L**. Presupunând o geometrie ideală a liganzilor în jurul ionului de cupru, **desenează** nivelele electronice ale orbitalilor d în urma interacțiunii cu câmpul cristalin. **Completează** diagrama de orbitali. **Precizează** valoarea maximă a spinului (S) pentru acest complex.

Geometria Cu în **L** este:

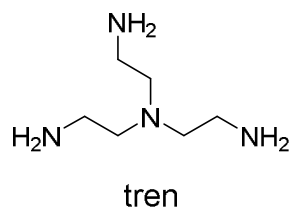
- ☐ Octaedrică
☐ Tetraedrică
☐ Plan-patrată
☐ Bipiramidă trigonală

Scindarea orbitalilor d și ocuparea cu electroni:

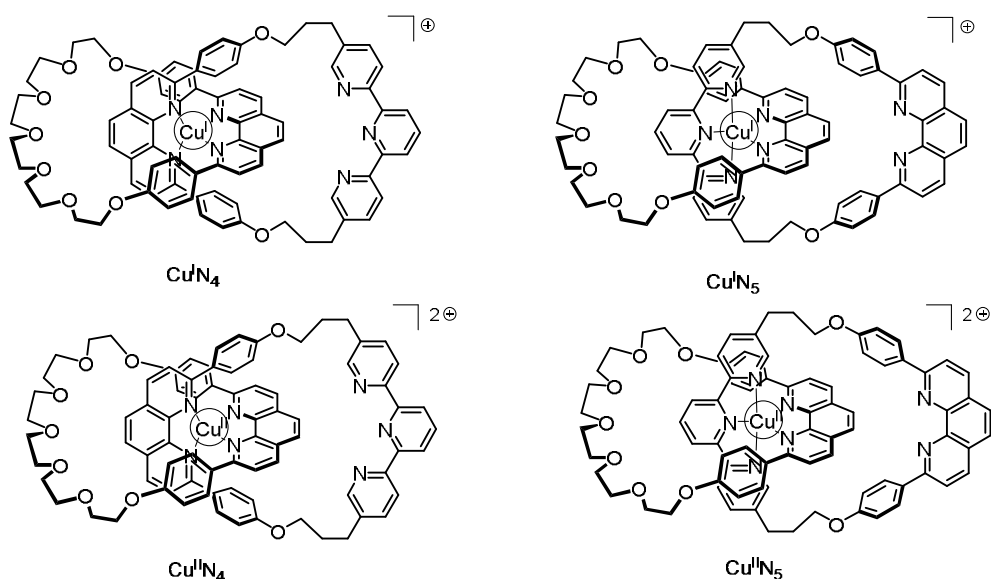
$S =$

9. Dintre următorii compuși, **alege** pe cel/cei care poate/pot îndepărta ionul de cupru din **L** pentru a obține [2]catenanul liber:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



În [2]catenanul **L**, ionul de cupru poate exista în două stări de oxidare, (+I) sau (+II), și în fiecare din ele prezintă sfere de coordinare diferite (respectiv tetra- sau penta-coordinare).



Stabilitatea complexelor de Cu(I) poate fi dedusă prin compararea structurilor lor electronice cu aceea a unui gaz nobil.

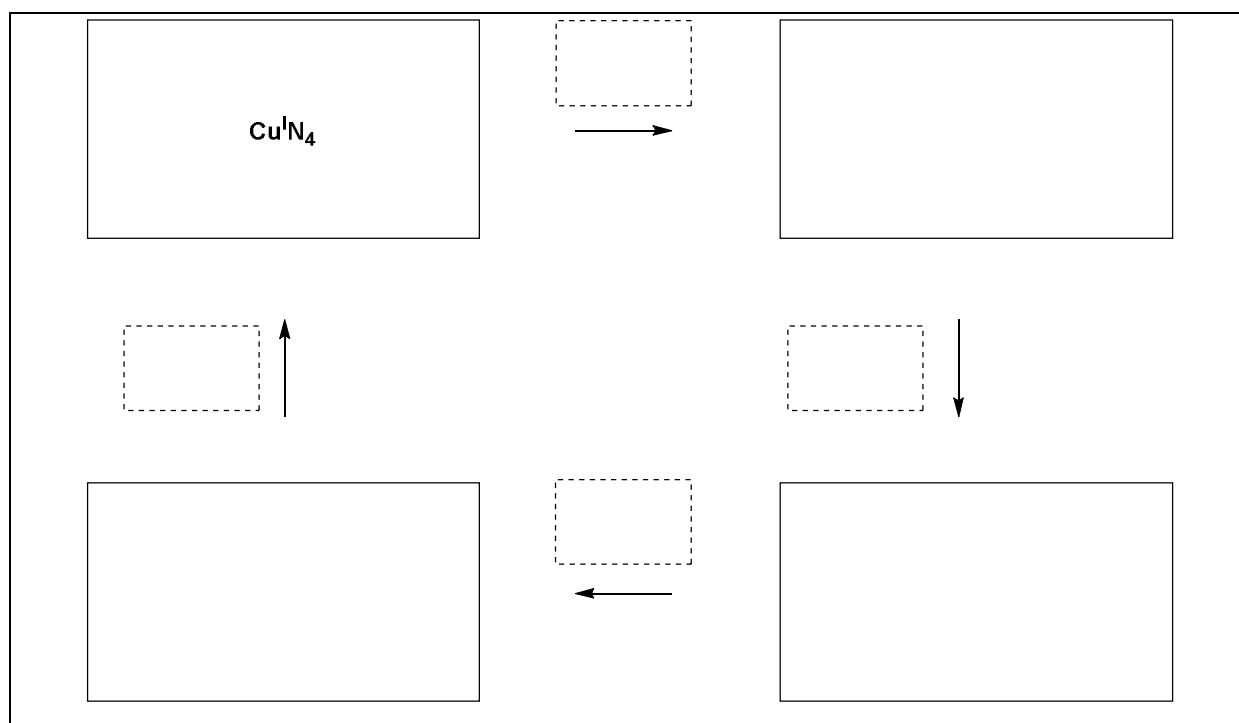
10. **Completează** în spațiile libere cu un număr sau bifează:

Complexul $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ are ... electroni în sfera de coordonare a metalului

Complexul $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ are ... electroni în sfera de coordonare a metalului

Complexul $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ este ☐ mai mult/ ☐ mai puțin stabil decât complexul $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

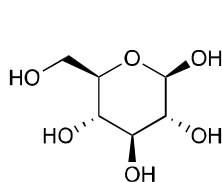
11. **Completează** casuțele cu linie continuă cu complexii implicați din Fig. 2 și **completează** secvența pentru a realiza un control electrochimic al sistemului utilizând următoarele notații pentru casuțele cu linii punctate:  (rotație); $+e^-$; $-e^-$.



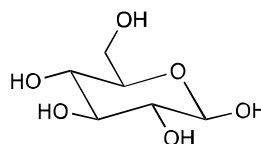
Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Puncte	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Punctaj																

Problema T8: Identificarea și sinteza inositolilor

În această problemă, definim “structura 3D” și “structura perspectivă” după cum este indicat pentru β -glucoză în figura următoare.



structura 3D



structura perspectivă

Inositolii sunt ciclohexan-1,2,3,4,5,6-hexoli. Unii dintre aceste carbocicluri hexaatomice, în special, *myo*-inositolul, sunt implicate într-un număr de procese biologice.

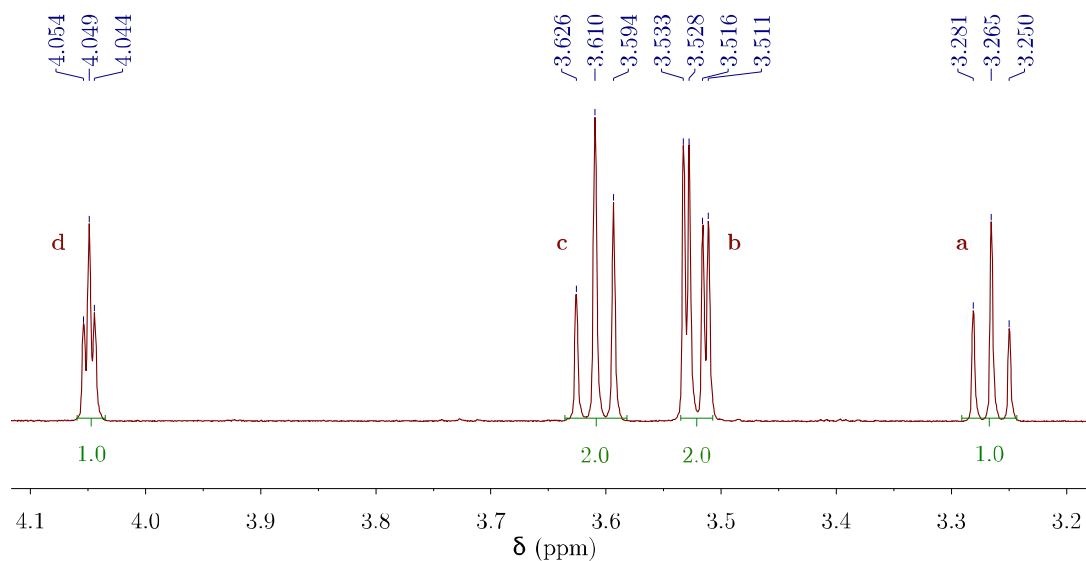
Structura *myo*-inositolului

1. **Desenează** formula de structură a inositolilor, fără a indica stereochimia.

Această familie de molecule conține 9 stereoizomeri diferiți, incluzând enantiomeri.

2. **Desenează** toate structurile 3D ale stereoizomerilor care sunt optic activi.

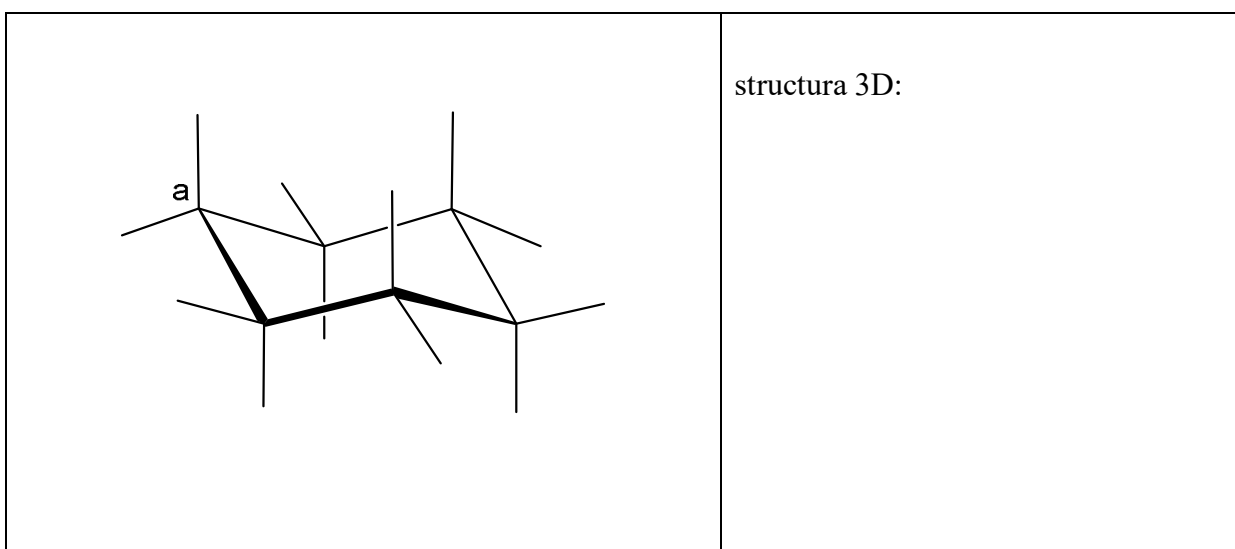
În această problemă, vei studia structura unui inositol specific, numit *myo*-inositol. Doar unul dintre conformerii scaun este predominant și structura lui poate fi dedusă din spectrul ^1H RMN. Spectrul de mai jos a fost obținut la 600 MHz în D_2O . Niciun alt semnal al compusului nu s-a detectat în spectru. Integralele sunt indicate pe spectru sub fiecare semnal.



3. **Scrie** formula moleculară a compusului predominant derivat de la *myo*-inositol din această probă care corespunde numărului de protoni observați în spectrul ^1H RMN

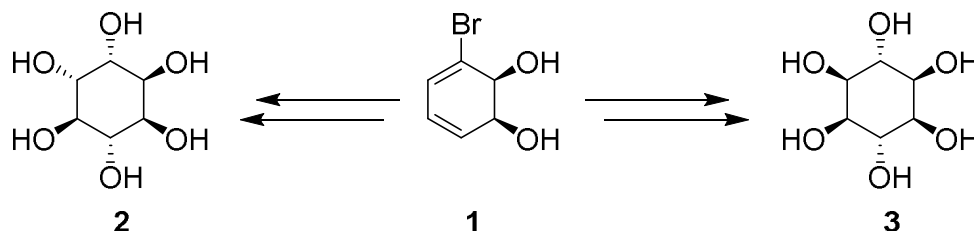
4. Pe baza numărului și integralelor semnalelor protonilor, **scrie** numărul de plan/plane de simetrie care există în această moleculă.

5. **Completează** următoarea formulă perspectivică a celui mai stabil conformer al *myo*-inșitolului. Apoi **etichetează** fiecare hidrogen cu litera corespunzătoare (**a**, **b**, **c** sau **d**) conform spectrului RMN de mai sus. Protonul **a** trebuie să fie pe carbonul **a** din reprezentarea următoare. **Desenează** structura 3D.



Sinteza inositolilor

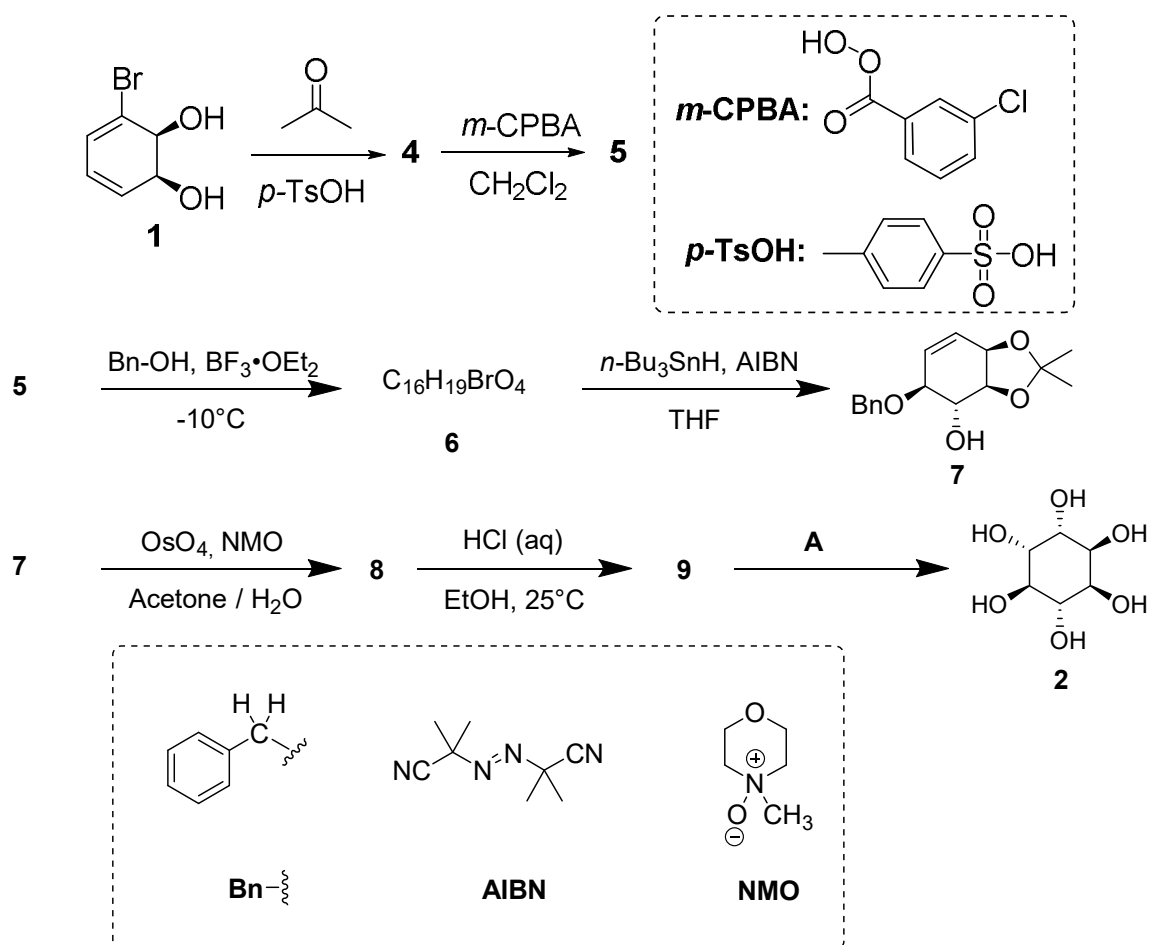
Pentru aplicații medicale, este util a se sintetiza fosfat de inositol la scară mare. Vom studia sinteza inositolului **2** din bromodiolul **1**.



6. Alege relația/relațiile structurale corecte dintre **2** și **3**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereomeri
☐ atropoisomeri

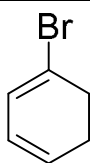
Inositolul **2** poate fi obținut din compusul **1** în 7 etape.



7. **Desenează** structura 3D a compusului **4**.

4

8. Reacția de formare a lui **5** decurge la legătura dublă cea mai bogată în electroni. Considerăm structura 1-bromo-1,3-ciclohexadienei de mai jos, care este o substructură a lui **4**. **Încercuiește** legătura dublă mai bogată în electroni. **Reprezintă** toate efectele electronice cauzate de brom, în structuri separate



9. **Desenează** structura 3D diastereomerului majoritar **5**.

5

10. **Indică** numărul total de stereoizomeri ai lui **5** posibil de obținut în această sinteză, pornind de la compusul **1** enantiopur.

11. Pentru etapa **5** → **6**, un alt produs cu aceeași formulă moleculară, notat **6'**, se poate forma. **Desenează** structurile 3D ale compușilor **6** și **6'**.

6

6'

12. **Desenează** structurile 3D ale diastereoizomerilor majoritari **8** și **9**.

8	9
---	---

13. **Selectează** setul/seturile de condiții potrivite **A** pentru a obține **2**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Dacă bromul nu este prezent în compusul **1**, în plus față de **2**, se va obține și un alt stereoizomer. Considerând că stereoselectivitatea reacției care are loc în sinteză rămâne neschimbată și că etapele următoare implică același număr de echivalenți ca pentru **2**, desenează structura 3D a acestui stereoizomer și indică relația cu **2**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereoizomeri
☐ atropoizomeri

15. În timpul sintezei lui **2** din **1**, alege etapa/etapele de deprotecție a grupelor protectoare sau directoare.

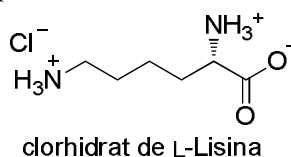
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Problema	Întrebarea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Puncte	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Punctaj														

Problema T9: Sinteza levobupivacainei

Partea I.

Anestezicul local bupivacaina (comercializat ca Marcaine) se regăsește pe lista medicamentelor esențiale a Organizației Mondiale de Sănătate. Deși actual se folosește ca racemic, s-a demonstrat că unul dintre enantiomerii bupivacainei, levobupivacaina, este mai puțin cardiotoxic și, prin urmare, mai sigur decât racemicul. Levobupivacaina poate fi sintetizată din aminoacidul natural L-lisina.



1. **Atribuie** configurația absolută a centrului stereogen din L-lisina și **justifică** răspunsul prin ordonarea substituenților după prioritate.

Configurația:	Prioritate 1>2>3>4:
☐ R ☐ S	

2. Prefixul L în L-lisina se referă la configurația relativă. **Alege** toate afirmațiile corecte:

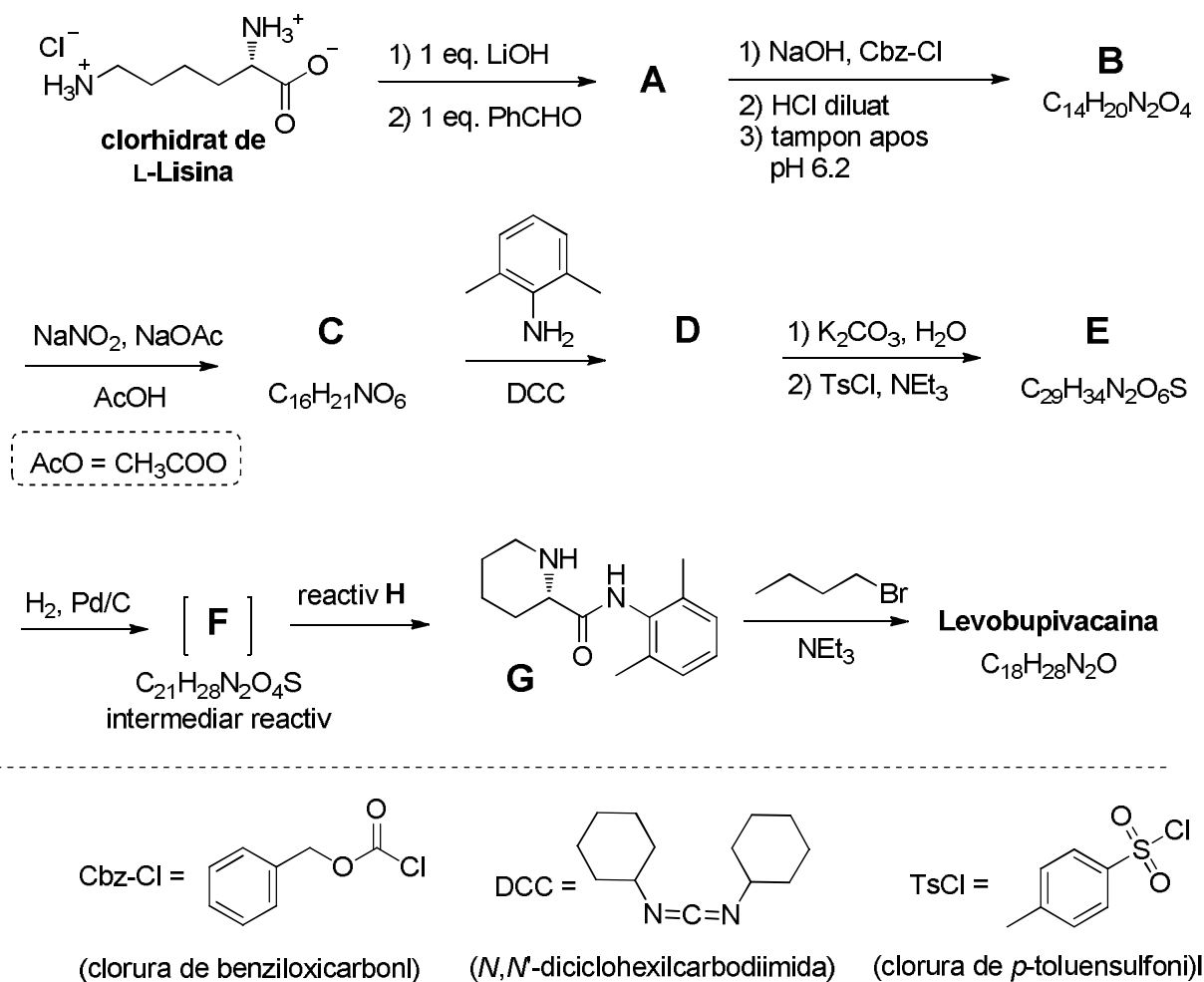
- ☐ Toți L-aminoacizii naturali sunt levogiri.
☐ L-Aminoacizii naturali pot fi levogiri sau dextrogiri.
☐ Toți L-aminoacizii naturali au configurația (S).
☐ Toți L-aminoacizii naturali au configurația (R).

Adeseori, dorim să reacționeze doar una dintre grupele amino din L-lisina. O sare de Cu^{2+} în mediu de hidroxid de sodiu apos, în exces, poate masca selectiv reactivitatea uneia dintre grupele amino. După formarea complexului, doar grupa amino necomplexată este disponibilă pentru a reacționa.

3. Considerând că L-lisina se comportă ca un ligand bidentat și că două molecule de L-lisina coordonează un ion de Cu^{2+} în prezența hidroxidului de sodiu apos, **desenează** structura complexului intermediar.

Complex

Din fericire, în sinteza levobupivacainei din schema de mai jos, aceeași grupă amino reacționează chiar și fără sarea de Cu^{2+} .



De acum înainte, poți folosi abrevierile propuse în schema de mai sus.

4. **Desenează** structura compusului A, indicând stereochemia.

A

5. Transformarea L-lisinei în A este (**alege** răspunsul/răspunsurile corecte):

- ☐ o reacție enantioselectivă.
☐ o reacție enantiospecifică.
☐ o reacție regioselectivă.

6. **Desenează** structurile compușilor **B–F**, indicând stereochemia.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Care este rolul DCC în transformarea **C** → **D**?

- ☐ Grupă protectoare pentru grupa amino.
- ☐ Grupă protectoare pentru grupa hidroxi.
- ☐ Agent de activare pentru formarea grupei amidă.

8. TsCl se folosește în sinteză pentru a facilita:

- ☐ Substituția nucleofilă a unei grupe amino.
- ☐ Substituția electrofilă a unei grupe amino.
- ☐ Substituția nucleofilă a unei grupe hidroxi.
- ☐ Substituția electrofilă a unei grupe hidroxi.

9. **Bifează** toți reactivii posibili care pot fi folosiți ca reactiv **H**:

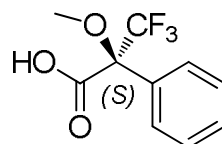
- | | |
|---|---|
| ☐ HCl diluat | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ KMnO ₄ diluat | ☐ NaOH diluat |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Desenează** structura levobupivacainei, indicând stereochemia:

Levobupivacaina C₁₈H₂₈N₂O

Partea II.

Sinteza levobupivacainei necesită utilizarea L-lisinei enantiomeric pură. O metodă uzuală de a confirma puritatea enantiomerică a aminoacizilor este transformarea lor în amide folosind acidul lui Mosher (vezi structura izomerului (*S*) mai jos)



izomerul (*S*) al acidului lui Mosher

11. **Desenează** structura amidei care rezultă prin derivatizarea grupei amino α a L-lisinei cu izomerul (*S*) al acidului lui Mosher. Indică clar stereochemia fiecărui centru chiral.

12. **Câți produși** se vor forma din lisina racemic și izomerul (*S*) al acidului lui Mosher (se consideră că doar grupa amino α a L-lisinei se derivatizează)?

- | |
|--|
| ☐ Doi diastereoizomeri. |
| ☐ Patru diastereoizomeri. |
| ☐ Un amestec racemic de doi enantiomeri. |
| ☐ Patru compuși: doi enantiomeri și doi diastereoizomeri. |

13. **Alege** metoda/metodele care pot fi folosite pentru determinarea cantitativă a purității enantiomerice a lisinei după derivatizarea cu izomerul (*S*) al acidului lui Mosher.

- | |
|--|
| ☐ spectroscopie RMN. |
| ☐ Cromatografie de lichide. |
| ☐ Spectrometrie de masă. |
| ☐ Spectroscopie UV-vis. |