

Citirea subiectelor: Elevii au la dispoziție 15 minute pentru citirea subiectelor înainte de începerea examenului. **Nu scrie și nu fă niciun calcul în acest timp, altfel VEI FI descalificat.** Versiunea oficială în limba engleză este disponibilă la cerere doar pentru clarificări.

Proba teoretică

"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Nakhon Pathom, THAILAND



Instrucțiuni generale.

- Pagini:** Această probă conține 54 de pagini. Sunt 11 probleme în total.
- Citirea subiectelor:** Elevii au la dispoziție 15 minute pentru citirea subiectelor înainte de începerea examenului. **Nu scrie și nu fă niciun calcul în acest timp, altfel VEI FI descalificat.** Versiunea oficială în limba engleză este disponibilă la cerere doar pentru clarificări.
- Timpul de examen:** Elevii au la dispoziție în total 5 ore pentru rezolvarea subiectelor.
- Start/Stop:** Elevii pot începe de îndată ce se dă comanda “Start” și trebuie să înceteze lucrul imediat ce se anunță comanda “Stop”.
 - Întârzierea în încetarea de a lucra cu 1 minut sau mai mult după ce se anunță comanda “Stop” conduce la descalificare.
 - După anunțarea comenzii “Stop”, introdu foile de examen în plic și așteaptă la locul tău. Supraveghetorul va veni să preia foile de examen.
- Foile de răspuns:** Toate rezultatele și răspunsurile trebuie scrise clar în spațiile destinate de pe foile de examen pentru evaluare. Doar răspunsurile scrise cu stiloul/pixul vor fi evaluate.
 - Folosește doar stiloul/pixul pus la dispoziție.
 - Poți folosi verso-ul paginilor ca ciorne. Acestea nu vor fi punctate.
- Calculator:** Pentru orice calcul, folosește doar calculatorul pus la dispoziție de 49th IChO.
- Nevoie de asistență:** În cazul în care ai nevoie de asistență (*de ex.* mai multe gustări sau băuturi răcoritoare sau ai nevoie la toaletă), flutură steagul portocaliu IChO de pe masă.

Cuprins

Problema Nr.	Titlu	Pag.	% din total
1	Obținerea propenei utilizând catalizatori eterogeni	5	6%
2	Efectul isotopic cinetic (KIE) și punctul zero al energiei de vibrație (ZPE)	9	6%
3	Termodinamica reacțiilor chimice	15	6%
4	Electrochimie	19	5%
5	Fosfat și silicat în sol	25	5%
6	Fierul	30	6%
7	Puzzle de structuri chimice	35	6%
8	Suprafața de silice	41	5%
9	Incursiuni în necunoscut	45	6%
10	Sinteza totală a alcaloizilor	48	7%
11	Răsucire și chiralitate	53	2%

Problema 1

6% din total

Problem 1	A			B	C	Total
	A1	A2	A3			
Total	4	1	2	7	6	20
Score						

Problema 1: Obținerea propenei utilizând catalizatori eterogeni

Propena sau propilena este una dintre cele mai valoroase substanțe chimice din industria petrochimică din Thailanda și din întreaga lume. Un exemplu bun al utilizării comerciale a propenei este producerea de polipropilenă (PP).

Partea A.

Propena poate fi sintetizată prin dehidrogenarea directă a propanului în prezența unui catalizator eterogen. Cu toate acestea, o astfel de reacție nu este fezabilă din punct de vedere economic datorită naturii reacției în sine. Furnizați o explicație concisă pentru fiecare dintre întrebările de mai jos. Informații suplimentare: $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1,77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1,05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ și $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1,19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, unde H_{bond} se referă la entalpia medie de legătură a legăturii chimice indicate.

1-A1) Care este variația de entalpie a dehidrogenării directe a propanului? Arată calculele tale și exprimă răspunsul în funcție de $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

Calcul:

1-A2) Este dificil să se mărească cantitatea de propena prin creșterea presiunii la temperatură constantă. Care lege sau principiu poate explica cel mai bine acest fenomen? Selectează răspunsul tau marcând "✓" într-unul dintre cercurile deschise.

- legea lui Boyle
- legea lui Charles
- legea lui Dalton
- legea lui Raoult
- principiul lui Le Chatelier

1-A3) Inițial, sistemul este în echilibru. În concordanță cu întrebarea **1-A1)**, care este/sunt seturile corecte de semne pentru următoarele variabile termodinamice ale sistemului pentru dehidrogenarea directă a propanului? Selectează răspunsul/răspunsurile tale marcând cu "✓" în cercurile deschise.

- | | ΔH | ΔS | ΔG | T^* | |
|-----------------------|--|------------|------------|-------|--------------|
| <input type="radio"/> | - | + | + | | mai joasă |
| <input type="radio"/> | - | + | - | | mai ridicată |
| <input type="radio"/> | - | - | + | | mai joasă |
| <input type="radio"/> | - | - | - | | mai ridicată |
| <input type="radio"/> | + | + | + | | mai joasă |
| <input type="radio"/> | + | + | - | | mai ridicată |
| <input type="radio"/> | + | - | + | | mai joasă |
| <input type="radio"/> | + | - | - | | mai ridicată |
| <input type="radio"/> | Niciunul dintre răspunsurile de mai sus nu este corect | | | | |

* În raport cu temperatura inițială, la aceeași presiune parțială.

Partea B.

O reacție mai bună pentru a produce o cantitate mare de propenă este *dehidrogenarea oxidativă (ODH)*, în prezența oxigenului molecular gazos, utilizând catalizatori solizi, cum ar fi oxizii de vanadiu. Deși acest tip de reacție se află încă în stadiu de cercetare intensă, promisiunea ei pentru producția de propenă pe scară industrială eclipsează metoda dehidrogenării directe.

1-B) Viteza globală a consumului de propan în reacție este $r_{C_3H_8} = \frac{I}{\left(\frac{p^o}{k_{red} p_{C_3H_8}} + \frac{p^o}{k_{ox} p_{O_2}} \right)}$,

unde k_{red} și k_{ox} sunt constantele de viteză pentru reducerea oxidului metalic catalizator de către propan și, respectiv pentru oxidarea catalizatorului cu oxigen molecular, iar p^o este presiunea standard de 1 bar. Unele experimente au descoperit că viteza de oxidare a catalizatorului este de 100 000 de ori mai rapidă decât cea a oxidării propanului.

Viteza experimentală este:

$$r_{C_3H_8} = k_{obs} \frac{p_{C_3H_8}}{p^o},$$

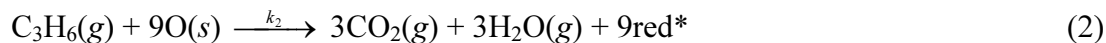
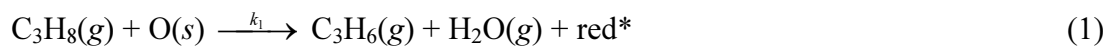
la 600 K, unde k_{obs} este constanta de viteză observată ($0,062 \text{ mol s}^{-1}$).

Dacă în reactorul care conține catalizatorul sunt trecute continuu propan și oxigen la o presiune totală de 1 bar, determină valoarea lui k_{red} și k_{ox} când presiunea parțială a propanului este de 0,10 bar. Presupune că presiunea parțială a propenei este neglijabilă.

Calcul:

Partea C.

Catalizatorul de oxid metalic conține pe suprafața lui atomi de oxigen care servesc ca situs-uri active pentru ODH. Notând red* ca situs redus și O(s) ca atom de oxigen pe suprafața catalizatorului, unul dintre mecanismele propuse pentru ODH în prezența catalizatorului poate fi scris după cum urmează:



Se dă: $\beta = \frac{\text{numar de situs-uri reduse}}{\text{numar total de situs-uri active}}$, legile vitezei pentru cele 3 etape de mai sus sunt:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} (1 - \beta),$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta),$$

$$\text{și } r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta.$$

1-C) Presupunând că aceasta cantitate de atomi de oxigen de pe suprafață rămâne constantă în orice moment al reacției, calculează β în funcție de $k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_3\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ și p_{O_2} .

Calcul:

Problema 2

6% din total

Problem 2	A								Total
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Total	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Score									

Problema 2: Efectul izotopic cinetic (KIE) și punctul zero al energiei de vibrație (ZPE)**Calcularea ZPE și KIE**

Efectul izotopic cinetic (KIE) este un fenomen asociat cu schimbarea constantei de viteză a reacției atunci când unul dintre atomi este înlocuit prin izotopul lui. KIE poate fi utilizat pentru a confirma dacă o anumită legătură implicând hidrogenul este ruptă într-o reacție. Pentru a estima diferența de viteză la activarea legăturilor C-H și C-D ($D = {}^2_1\text{H}$), este utilizat modelul oscilatorului armonic

Frecvența de vibrație (ν) în modelul oscilatorului armonic este:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

unde k este constanta de forță și μ este masa redusă.

Energia de vibrație a moleculei este dată de:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

unde n este numărul cuantic de vibrație cu valori posibile 0, 1, 2, ... Energia celui mai coborât nivel de vibrație (E_n at $n = 0$) este denumită **energia vibrațională a punctului zero sau energia de nul vibrațional (ZPE)**.

2-A1) Calculează masa redusă a C-H (μ_{CH}) și C-D (μ_{CD}) în unități atomice de masă. Se consideră masa deuteriului de două ori mai mare decât a hidrogenului.

Calcul:

[Dacă nu poți calcula μ_{CH} și μ_{CD} în **2-A1**), utilizează în continuarea problemei $\mu_{CH} = 1,008$ și $\mu_{CD} = 2,016$. Notează ca aceste valori nu sunt în mod necesar apropiate de cele corecte.]

2-A2) Considerându-se că valoarea constantei de forță (k) pentru întinderea legăturii C-H este aceeași ca pentru întinderea legăturii corespunzătoare C-D, și anume 2900 cm^{-1} , calculează frecvența vibrației de întindere corespunzătoare pentru C-D (în cm^{-1}).

Calcul:

2-A3) Pe baza frecvențelor de vibrație de întindere C-H și C-D la punctul **2-A2**), calculează energia de nul vibrațional (ZPE) pentru întinderea legăturilor C-H și C-D (în kJ mol^{-1}).

Calcul:

[Dacă nu poți calcula ZPE în **2-A3**), utilizează $ZPE_{CH} = 7,23 \text{ kJ/mol}$ și $ZPE_{CD} = 2,15 \text{ kJ/mol}$ pentru continuarea rezolvării. Aceste valori nu sunt în mod necesar apropiate de valorile corecte.]

Efectul izotopic cinetic (KIE)

Datorită diferențelor energiilor de nul vibrațional, un compus nedeuterat și compusul corespunzător deuterat sunt de așteptat să reacționeze cu viteze diferite.

Pentru reacțiile de disociere a legăturilor C-H și C-D energiile ambelor stări de tranziție și ale ambilor produși sunt identice. Prin urmare, efectul izotopic este controlat de către diferența dintre energiile de nul vibrațional (ZPE) ale legăturilor C-H și C-D.

2-A4) Calculează diferența dintre energiile de disociere a legăturilor (BDE) pentru legăturile C-D și C-H ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) în kJ mol^{-1} .

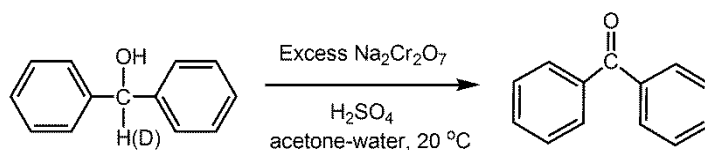
Calcul:

2-A5) Se presupune că energia de activare (E_a) pentru ruperea legăturilor C-H/C-D este aproximativ egală cu energia ruperii legăturii și că factorul Arrhenius este același pentru ruperea legăturilor C-H și C-D. Calculează constanta de viteză relativă (k_{CH}/k_{CD}) la 25°C . pentru ruperea legăturilor C-H/C-D.

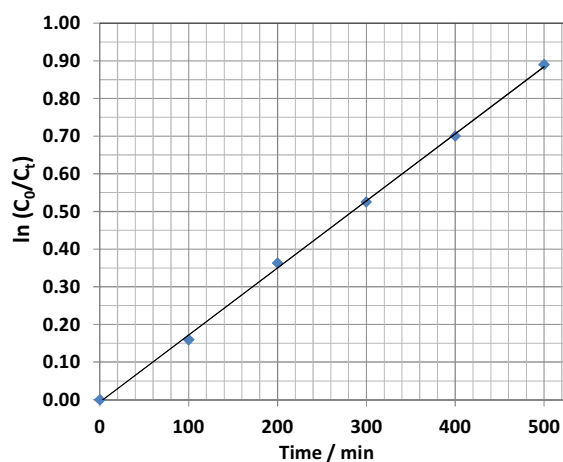
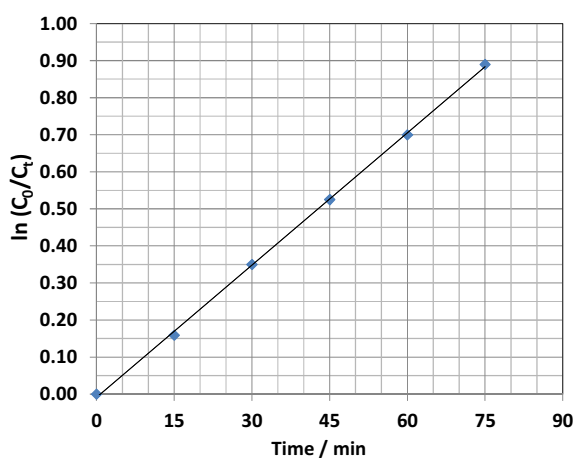
Calcul:

Utilizarea KIE pentru studiul mecanismului de reacție

A fost studiată oxidarea difenilmetanolului nedeuterat și deuterat utilizând exces de acid cronic.



2-A6) Fie C_0 concentrația inițială atât pentru difenilmetanol nedeuterat, cât și pentru difenilmetanol deuterat și C_t concentrația sa la timpul t . Experimentul conduce la două grafice (Figura 2a și Figura 2b), din care se poate calcula constanta de viteză de ordinul unu.

**Figura 2a****Figura 2b**

Care grafic corespunde oxidării difenilmetanolului nedeuterat și care oxidării difenilmetanolului deuterat?

Pentru fiecare propoziție, selectează răspunsul bifând “✓” în **unul** din cercurile de mai jos.

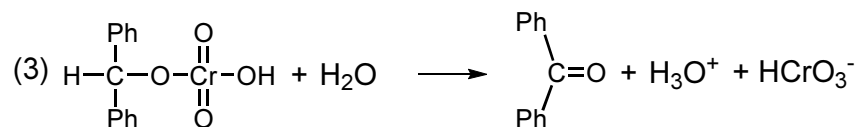
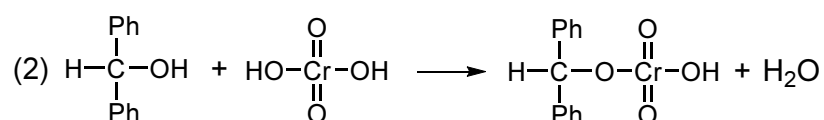
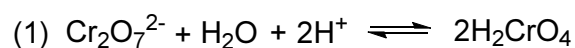
Oxidarea difenilmetanolului nedeuterat: Figura 2a Figura 2b

Oxidarea difenilmetanolului deuterat: Figura 2a Figura 2b

2-A7) Determina k_{CH} , k_{CD} (în min^{-1}) și raportul k_{CH}/k_{CD} pentru această reacție din graficele de la punctul **2-A6**).

Calcul:

2-A8) S-a propus următorul mecanism de reacție:



Pe baza informațiilor de la **2-A6**) și **2-A7**), care proces va fi etapa determinantă de viteză?

Selectează răspunsul bifând “✓” în **unul** din cercurile de mai jos.

- Etapa (1)
- Etapa (2)
- Etapa (3)

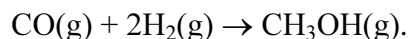
Problema 3

6% din total

Problem 3	A			B	Total
	A1	A2	A3		
Total	7	3	8	6	24
Score					

Problema 3: Termodinamica reacțiilor chimice**Partea A.**

Metanolul este produs comercial trecând un amestec de monoxid de carbon și hidrogen peste un catalizator de oxid de zinc / oxid de cupru:



Entalpia standard de formare (ΔH_f°) și entropia absolută (S°) pentru fiecare dintre cele trei gaze, la temperatura camerei (298 K) și la presiunea standard de 1 bar, sunt date mai jos.

Gaz	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO(g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH(g)	-201	240

3-A1) Calculează ΔH° , ΔS° , ΔG° și K_p pentru reacția dată, la 298 K.

Calcul:

$$\Delta H^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = \dots\dots\dots \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{ kJ}$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Daca nu ai putut să calculezi K_p la 298 K în problema **3-A1)**, utilizează $K_p = 9 \times 10^5$ în ceea ce urmează.

3-A2) Un reactor comercial funcționează la o temperatură de 600 K. Calculează valoarea K_p la această temperatură, presupunând că ΔH° și ΔS° nu depinde de temperatură.

Calcul:

$$K_p = \dots\dots\dots$$

Daca nu ai putut să calculezi K_p la 600 K în problema **3-A2)**, utilizează $K_p = 1,0 \times 10^{-2}$ în ceea ce urmează.

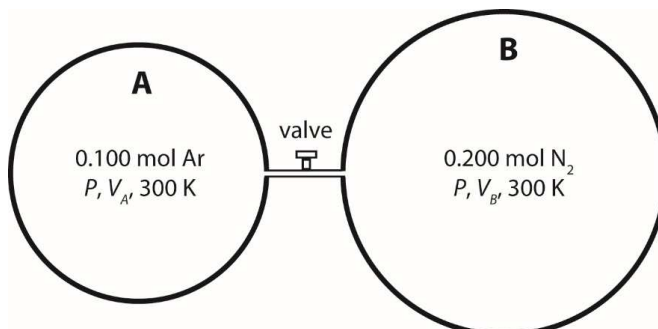
3-A3) Producția de metanol în industrie se bazează pe introducerea în reactor a gazului care conține 2,00 mol de H_2 pentru fiecare mol de CO. Frația molară de metanol din gazul ieșit din reactor a fost de 0,18. Presupunând că s-a stabilit echilibrul, care este presiunea totală din reactor la o temperatură ridicată de 600 K?

Calcul:

Presiunea totală = bar.

Partea B.

3-B) Vei considera următorul sistem închis la 300 K. Sistemul cuprinde 2 compartimente, separate printr-o valvă închisă, care are un volum neglijabil. La aceeași presiune P , compartimentul A și compartimentul B conțin 0,100 moli de argon gazos și, respectiv 0,200 mol azot gazos. Volumele celor două compartimente, V_A și V_B , sunt selectate astfel încât gazele să se comporte ca gaze ideale.



Dupa ce se deschide ușor valvă, sistemul este lăsat să atingă echilibrul. Consideră că cele două gaze formează un amestec care se comportă ca gaz ideal. Calculează variația de energie liberă, ΔG , la 300 K.

Calcul:

$$\Delta G = \dots\dots\dots J$$

Problema 4

5% din total

Problem 4 (5%)	A				Total
	A1	A2	A3	A4	
Total	4	1	5	6	16
Score					

Problem 4: Electrochimie

Partea A. Celula galvanică

Experimentul este realizat la 30,00 °C. Celula galvanică este compusă dintr-o semicelulă de hidrogen $[\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g) | \text{H}^+(aq)]$ conținând un electrod de platină imersat într-o soluție tampon sub o presiune de hidrogen gazos. Această semicelulă este conectată la o semicelulă de metal (**M**) imersată într-o soluție de concentrație necunoscută conținând ioni $\text{M}^{2+}(aq)$. Cele două semicelule sunt conectate printr-o punte de sare după ca în Figura 1.

Notă: Potențialele de reducere standard sunt date în Tabelul 1.

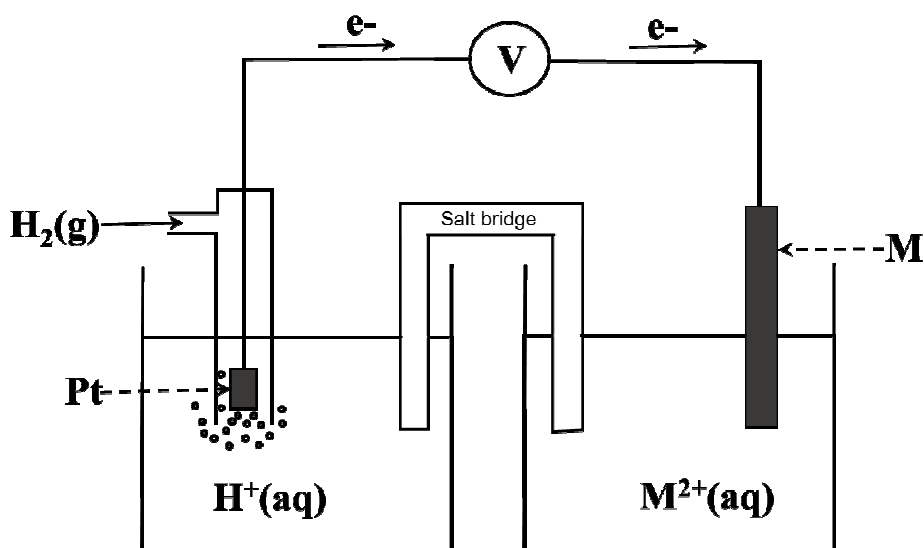


Figura 1 Celula galvanică

Tabelul 1. Potențiale de reducere standard (domeniul 298-308 K)

Semi-reacția	E° (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2,000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1,630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1,175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0,240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0,400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0,455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1,180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2,010

4-A1) Știind că raportul (Q) pentru întreaga celulă galvanică este egal cu $2,18 \times 10^{-4}$ la $30,00^\circ\text{C}$ și forța electromotoare este egală cu $+0,450\text{ V}$, calculează valoarea potențialului de reducere standard (E°) și identifică metalul “**M**”.

Notă; $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Calcul

Potențialul de reducere standard a lui **M** esteV
(răspuns cu 3 zecimale)

În consecință, metalul “**M**” este

4-A2) Scrie ecuația chimică egalată a reacției redox spontane a celulei galvanice.

4-A3) Concentrația necunoscută a soluției de ioni $M^{2+}(aq)$ din celulă (Figura 1) poate fi analizată prin titrare iodometrică. O probă de $25,00\text{ cm}^3$ de soluție $M^{2+}(aq)$ se introduce într-un pahar conic și se adaugă KI în exces. Un volum de $25,05\text{ cm}^3$ de tiosulfat de sodiu cu concentrația $0,800\text{ mol dm}^{-3}$ este necesar pentru atingerea punctului de echivalență. Scrie toate ecuațiile reacțiilor redox asociate acestei titrări și calculează concentrația soluției de ioni $M^{2+}(aq)$.

Calcul

Concentrația soluției de ioni $M^{2+}(aq)$ este..... mol dm^{-3}

(răspuns cu 3 zecimale)

În cazul în care elevul nu găsește răspunsul, pentru calculele următoare poate folosi valoarea concentrației de ioni M^{2+} de $0,950\text{ mol dm}^{-3}$.

4-A4) În Figura 1, dacă semicelula de hidrogen se află sub o presiune de 0,360 bar de hidrogen gazos, iar electrodul de platină este imersat în 500 cm³ soluție tampon conținând 0,050 mol de acid lactic (HC₃H₅O₃) și 0,025 mol de lactat de sodiu (C₃H₅O₃Na), forța electromotoare măsurată a celulei galvanice este egală cu +0,534 V. Calculează pH-ul soluției tampon și constanta de disociere (K_a) a acidului lactic la 30,00°C.

Calcul pH soluție tampon

pH-ul soluției tampon este.....
(răspuns cu 2 zecimale)

În cazul în care elevul nu găsește răspunsul, pentru calculele următoare poate folosi valoarea 3,46 ca pH al soluției tampon.

Calcul constantă de disociere (K_a) a acidului lactic

Constanta de disociere a acidului lactic este

(răspuns cu 2 zecimale)

Problema 5

5% din total

Problem 5	A		B	C		D	Total
	A1	A2		C1	C2		
Total	1	1	3	1	2	2	10
Score							

Problema 5: Fosfat și silicat în sol

Distribuția și mobilitatea fosforului în sol sunt, de regulă, studiate prin extracție secvențială. Extracția secvențială se realizează cu ajutorul reactivilor acizi sau alcalini pentru a fracționa fosforul anorganic din sol. Proba de sol a fost extrasă și analizată după cum urmează:

Partea A. Determinarea de fosfat (PO_4^{3-}) și silicat (SiO_4^{4-}) total

O probă de 5,00 grame de sol este dezagregată pentru a da un volum final de 50,0 cm^3 de soluție conțin fosfor și siliciu total. Extractul este analizat pentru concentrațiile totale de fosfor și siliciu. Concentrațiile de fosfor și siliciu s-au determinat a fi 5,16 mg dm^{-3} și, respectiv, 5,35 mg dm^{-3} .

5-A1) Determină masa de PO_4^{3-} în mg pe 1,00 g de sol.

Calcul

∴ 1 g de sol conține PO_4^{3-} = _____ mg (răspuns cu 3 zecimale)

5-A2) Determină masa de SiO_4^{4-} în mg pe 1,00 g de sol.

Calcul

∴ 1 g de sol conține SiO_4^{4-} = _____ mg (răspuns cu 3 zecimale)

Partea B. Determinarea PO_4^{3-} disponibil în extractul acid

Fosfatul poate fi analizat folosind metoda albastrului de molibden. Un mol de fosfat este transformat într-un mol de albastru de molibden. Această metodă se folosește pentru determinarea fosfatului în extractul acid. Absorbanta (A) și transmitanța (T) se înregistrează la 800 nm. Absorbivitatea molară a albastrului de molibden este $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ și toate măsurătorile se realizează în cuve cu drum optic de 1,00 cm.

Transmitanța și absorbanta sunt date în următoarele ecuații:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log(I_0 / I)$$

unde I este intensitatea luminii transmise, iar I_0 este intensitatea luminii incidente.

5-B1) Când proba conținând o concentrație mare de fosfat este analizată, se folosește o soluție de referință de albastru de molibden de concentrație $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ pentru ajustarea absorbantei la zero. Transmitanța soluției de probă este apoi măsurată și are valoarea 0,55. Calculează concentrația de fosfat (mol dm^{-3}) din soluția de probă.

Calcul

\therefore concentrația fosfatului în proba necunoscută = _____ mol dm^{-3}

Partea C. Determinarea PO_4^{3-} și SiO_4^{4-} în extractul alcalin

Ionii de fosfat și silicat pot reacționa cu molibdatul în soluție alcalină, rezultând molibdofosfat și molibdosilicat galben. Reducerea ulterioară cu acid ascorbic duce la formarea unor compuși albastru de molibden, intens colorați. Ambii complecși prezintă maximum de absorbție la 800 nm. Adăugarea de acid tartric ajută la prevenirea interferenței silicatlui în determinarea fosfatului.

Două probe de fosfat standard sunt tratate cu și fără acid tartric, în timp ce o probă de silicat standard nu este tratată cu acid tartric. Ecuațiile lineare obținute din curbele de calibrare sunt următoarele:

Condiții	Ecuații lineare
Fosfat cu și fără acid tartric	$y = 6720x_1$
Silicat fără acid tartric	$y = 868x_2$

y este absorbanta la 800 nm,

x_1 este concentrația fosfatului în mol dm^{-3} ,

x_2 este concentrația silicatlui în mol dm^{-3}

Absorbanta la 800 nm a fracției alcaline a extractului de sol după tratare cu și fără acid tartric sunt 0,267 și, respectiv 0,510.

5-C1) Calculează concentrația de fosfat din extractul alcalin de sol în mol dm^{-3} și calculează fosforul corespunzător în mg dm^{-3} .

Calcul

\therefore concentrația de PO_4^{3-} = _____ mol dm^{-3}

\therefore concentrația de P = _____ mg dm^{-3}

(răspuns cu 2 zecimale)

5-C2) Calculează concentrația de silicat din proba de sol în fracția alcalină, în mol dm^{-3} și calculează siliciul corespunzător, în mg dm^{-3} .

Calcul

\therefore concentrația de SiO_4^{4-} = _____ mol dm^{-3}
(răspuns cu 2 zecimale)

$\therefore \therefore$ concentrația de Si = _____ mg dm^{-3}
(răspuns cu 2 zecimale)

Partea D. Preconcentrarea de fosfomolibdat de amoniu

O probă apoasă de 100 cm^3 de fosfomolibdat de amoniu $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ este extrasă cu $5,0 \text{ cm}^3$ de solvent organic. Coeficientul de partiție apă-solvent organic (K_{ow}) este definit ca raportul dintre concentrațiile de compus în faza organică (c_o) și în faza apoasă (c_w). K_{ow} a fosfomolibdatului de amoniu este 5,0. Absorbivitatea molară a fosfomolibdatului de amoniu în faza organică este $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5-D) Dacă absorbanta în faza organică este egală cu 0,200, calculează masa totală de fosfor (în mg) în soluția apoasă a probei inițiale. Drumul optic al cuvei este 1,00 cm.

Calcul

∴ cantitatea totală de P în soluția apoasă inițială = _____ mg

Problema 6

6% din total

Problem 6 (6%)	A		B			C		Total
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Total	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Score								

Problem 6: Fierul

Fierul (Fe), al patrulea element ca abundență în scoarța terestră, se utilizează de mai mult de 5000 de ani.

Partea A.

Fierul pur se oxidează ușor, ceea ce limitează utilizarea sa. Elementul **X** se utilizează pentru aliere cu fierul pentru a îmbunătăți rezistența la oxidare.

6-A1) Mai jos se dau câteva informații despre elementul **X**:

- (1) În primul proces de ionizare, se îndepărtează un electron cu numerele cuantice $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) În al doilea proces de ionizare, este îndepărtat un electron cu numerele cuantice $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) Masa atomică a lui **X** este mai mică decât a Fe.

Care este elementul **X**?

(Răspunde scriind simbolul elementului)

6-A2) Atât Fe cât și **X** cristalizează într-un sistem cubic centrat intern. Aproximând atomii de Fe cu sfere rigide, volumul ocupat de atomii de fier în celula elementară este $1,59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Volumul celulei elementare a lui **X** este $0,0252 \text{ nm}^3$. O soluție solidă de substituție se formează atunci când $\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{Fe}|}{R_{Fe}} \right) \times 100$ este mai mic sau egal cu 15, unde R_X și R_{Fe} sunt, respectiv, razele atomice ale lui **X** și Fe. Pot forma elementele **X** și Fe o soluție solidă de substituție? Arată calculele efectuate. **Nu se acorda niciun punct dacă nu se justifică răspunsul prin calcule.** Volumul sferei este $(4/3)\pi r^3$.

Răspuns (Bifează ✓ în căsuța potrivită.)

Yes ($\Delta R \leq 15$) No ($\Delta R > 15$)

Calcul

$R_{Fe} = \dots \text{ nm}$ $R_X = \dots \text{ nm}$ $\Delta R = \dots$

Partea B.

Fierul în apele naturale se prezintă sub forma $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, care este format din ionii Fe^{2+} și HCO_3^- . Pentru a elimina fierul din apă, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ este oxidat la compusul insolubil $\text{Fe}(\text{OH})_3$, care se îndepărtează din apă prin filtrare.

6-B1) Fe^{2+} poate fi oxidat cu KMnO_4 în mediu bazic, formând $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și MnO_2 ca precipitate. Scrie ecuația egalată a reacției, în forma ionică, în mediu bazic.

În aceste condiții, ionii HCO_3^- sunt transformați în ioni CO_3^{2-} . Scrie ecuația egalată a reacției, în forma ionică, în mediu bazic.

6-B2) Un compus covalent **A**, care conține mai mult de 2 atomi și care este un potențial agent oxidant, poate fi preparat prin reacția dintre o moleculă diatomică de halogen (**Q**₂) și **NaQO**₂.



unde x , y și z sunt coeficienții din ecuația egalată. Dintre compusi binari ai halogenilor cu hidrogenul, **HQ** are cel mai coborât punct de fierbere. Identifică **Q** și, dacă **A** are un electron neîmperecheat, desenează structura Lewis a lui **A** cu sarcini formale zero pentru toți atomii. **(Răspunde scriind simbolul elementului din tabelul periodic).**

Q =

Structura Lewis a compusului **A**

Care este geometria moleculară a compusului **A**? (Bifează ✓ în casuța potrivită.)

linear bent cyclic tetrahedral trigonal planar other

6-B3) Compusul **D** este un agent oxidant instabil, care poate fi utilizat pentru a îndepărta $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ din apa naturală. El este format din elementele **G**, **Z** și hidrogen, iar numărul de oxidare al lui **Z** este +1. În acest compus, hidrogenul este legat de elementul care are electronegativitatea cea mai mare din cele două. Se dau mai jos câteva informații despre elementele **G** și **Z**:

- (1) **G** există în stare normală sub formă de molecule diatomice, G_2 .
- (2) **Z** are un proton mai puțin decât elementul **E**. **E** este un gaz în condiții standard. Z_2 este un solid volatil.
- (3) Molecula EG_3 are formă de piramidă.

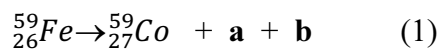
Identifică elementele **G** și **Z** și desenează structura lui **D**.
(Răspunde scriind simbolurile elementelor din tabelul periodic)

G = **Z** =

Structura moleculară a lui **D**

Partea C.

^{59}Fe este un izotop radiofarmaceutic, care este utilizat pentru studiul metabolismului fierului în splină. Dezintegrarea sa radioactivă la ^{59}Co are loc după cum urmează:



6-C1) Ce sunt **a** și **b** în ecuația (1)? (Bifează ✓ în casuța potrivită.)

proton	neutron	beta	positron	alpha	gamma

6-C2) Considerând ecuația (1), dacă izotopul ^{59}Fe este lăsat 178 de zile, care reprezintă de n ori timpul său de înjumătățire ($t_{1/2}$), raportul molar $^{59}\text{Co}:^{59}\text{Fe}$ este 15:1. Dacă n este un număr întreg, care este timpul de înjumătățire al ^{59}Fe , exprimat în zile? Justifică răspunsul prin calcule.

Calcul:

Timpul de înjumătățire al ^{59}Fe =zile (cu o zecimală)

Problema 7

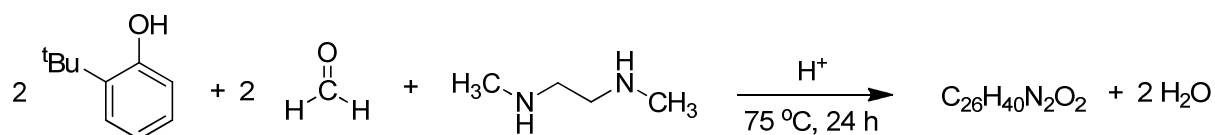
6% din total

Problem 7 (6%)	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	4.5	1.5	6	6	2	20
Score						

Problema 7: Puzzle de structuri chimice

Combi-națiile complexe ale titanului au fost investigate pentru activitatea lor antitumorală. Mai mulți factori, incluzând izomeria și forma, afectează eficiența lor din acest punct de vedere. În această problemă se tratează sinteza și caracterizarea unor complecși ai titanului.

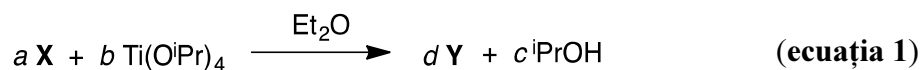
7-A1) Reacția a 2 echivalenți de 2-*tert*-butilfenol, 2 echivalenți de formaldehidă și *N,N'*-dimetiletilen-1,2-diamina în mediu acid la 75 °C conduce la trei produși majoritari cu aceeași formulă chimică, C₂₆H₄₀N₂O₂ (vezi ecuația de mai jos). Desenează structura fiecărui produs.

**Produsul 1:****Produsul 2:**

Produsul 3:

7-A2) Dacă 2,4-di-*tert*-butilfenolul este utilizat ca substrat în locul 2-*tert*-butilfenolului, utilizând aceeași stoechiometrie, ca la punctul în **7-A1)**, se formează numai un compus **X**. Desenează structura lui **X**.

Reacția dintre **X** de la punctul 7-A2) și $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = isopropil] în dietileter și atmosferă inertă, la temperatura camerei, conduce la un complex în care atomul de titan este hexacoordinat, **Y** (solid cristalin de culoare galbenă), și izopropanol.



Spectrele UV-VIS al lui **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, și **Y** arată că **Y** are o bandă de absorbție cu maximum la $\lambda = 370 \text{ nm}$. Variind volumele lui **X** și $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, fiecare cu concentrația $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, și utilizând benzen ca solvent, datele de absorbantă la $\lambda = 370 \text{ nm}$ sunt date mai jos:

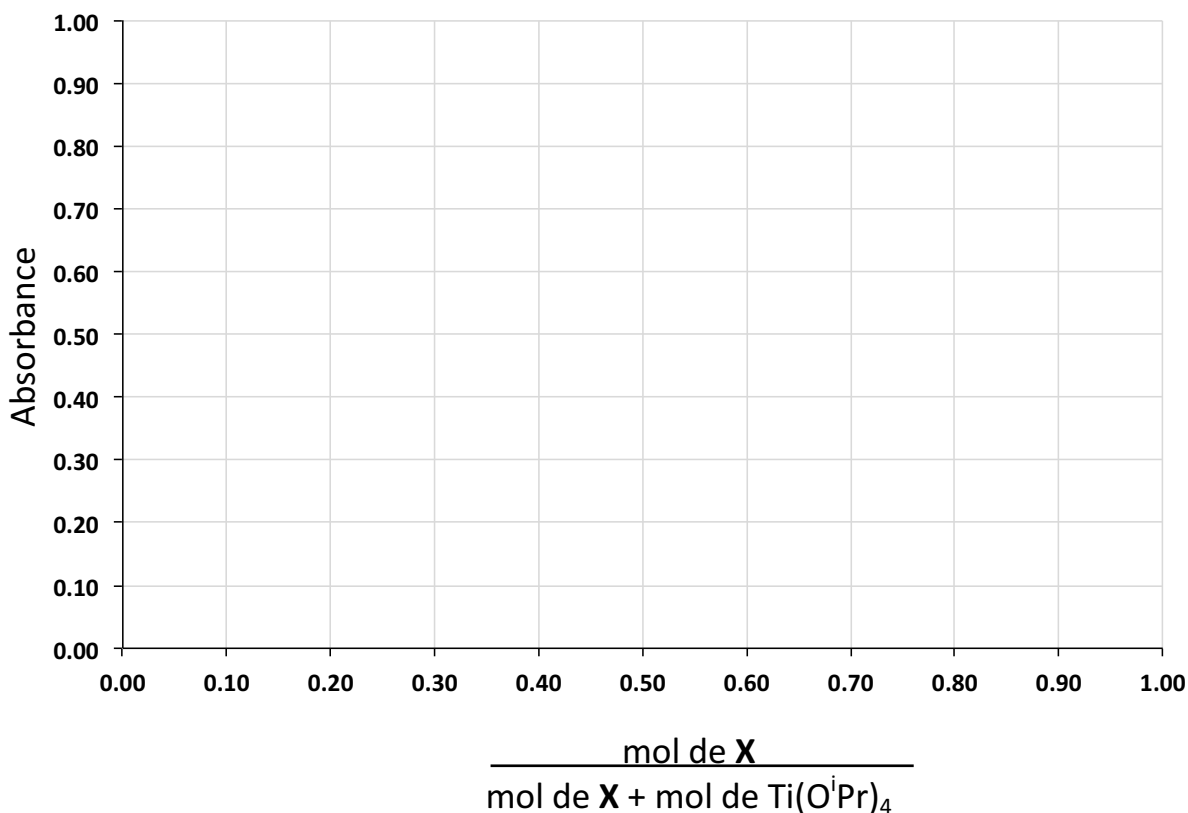
Volumul de X (cm^3)	Volumul de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm^3)	Volumul de benzen (cm^3)	Absorbanța
0	1,20	1,80	0,05
0,20	1,00	1,80	0,25
0,30	0,90	1,80	0,38
0,50	0,70	1,80	0,59
0,78	0,42	1,80	0,48
0,90	0,30	1,80	0,38
1,10	0,10	1,80	0,17
1,20	0	1,80	0,02

7-A3) Completează cu valorile potrivite tabelul de mai jos.

$\frac{\text{mol de } \mathbf{X}}{\text{mol de } \mathbf{X} + \text{mol de } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$	Absorbanța
	0,05
	0,25
	0,38
	0,59
	0,48
	0,38
	0,17
	0,02

(2 zecimale)

Reprezintă graficul care arată relația dintre $\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$ și absorbanta în spațiul de mai jos.

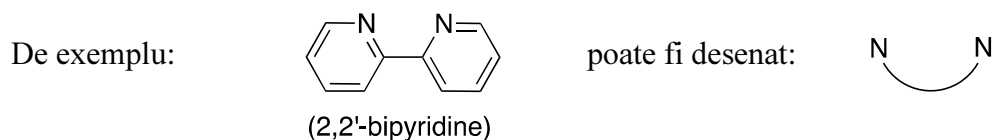


valoarea raportului $\frac{\text{mol de X}}{\text{mol de X} + \text{mol de Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$ care conduce la o valoare maximă a cantității lui **Y** reprezintă stoechiometria lui **X** în formula chimică a lui **Y**. Pe baza graficului de mai sus, care este raportul molar Ti:**X** în complexul **Y**?

Raportul molar Ti:**X** în complexul **Y** este

7-A4) Atomul de titan în complexul **Y** este hexacoordinat. Spectrul IR al lui **Y** nu conține o bandă largă de absorbție în intervalul 3200–3600 cm⁻¹. **Y** există sub forma a trei diastereoizomeri. Neluând în considerare stereochemia atomilor de azot, desenează clar structurile celor trei diastereoizomeri.

Nu este necesar să desenezi structura completă a ligandului. Reprezintă numai atomii donori care sunt implicați în coordinarea la atomul de titan, iar scheletul ligandului se poate desena ca în cazul de mai jos.



Dacă nu ai obținut structura lui **X la punctul 7-A2), utilizează următoarea reprezentare pentru **X** (**A** și **Z** sunt atomii donori):



Diastereomer 1:

Diastereomer 2:

Diastereomer3:

7-A5) În anumite condiții, reacția ilustrată prin **ecuația 1** conduce la numai un diastereoizomer **Y**. Deoarece structurile lui **Y** sunt "fixate" (nu au loc mișcări intramoleculare), spectrul ^1H RMN al lui **Y** în CDCl_3 prezintă patru semnale singlet la δ 1,25, 1,30, 1,66 și 1,72, corespunzând grupărilor *tert*-butil. Desenează structura singurului diastereoizomer posibil al lui **Y**.

(Nu este nevoie să desenezi structura completă a ligandului. Identifică numai atomii donori implicați în coordinare și reprezintă ligandul ca la punctul **7-A4**)

Problema 8

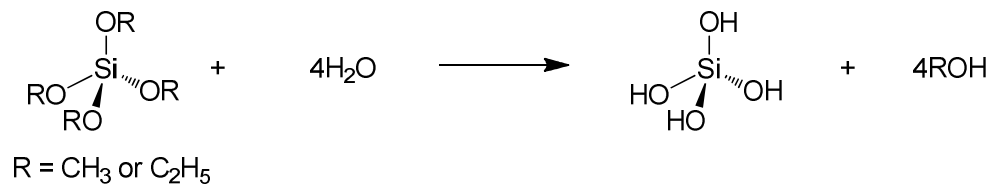
5% din total

Problem 8 (5%)	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	6	5.5	3	4	1.5	20
Score						

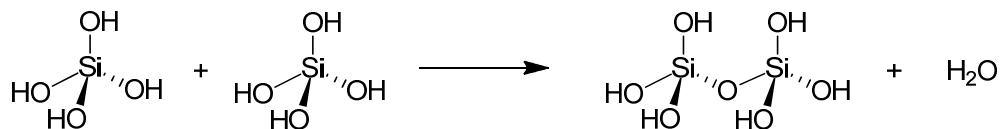
Problema 8: Suprafata de silice

Silicea există în forme variate atât amorfă, cât și cristalină. Silicea poate fi sintetizată pe calea sol-gel utilizând alcoxi de siliciu precum tetrametoxisilan (TMOS) și tetraetoxisilan (TEOS) așa cum este indicat mai jos:

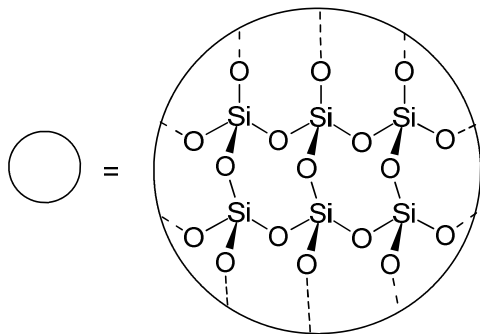
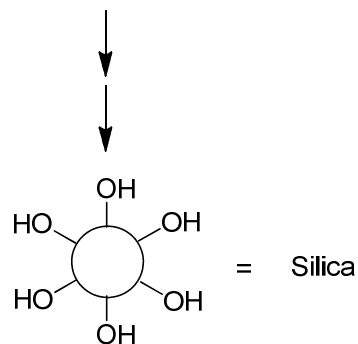
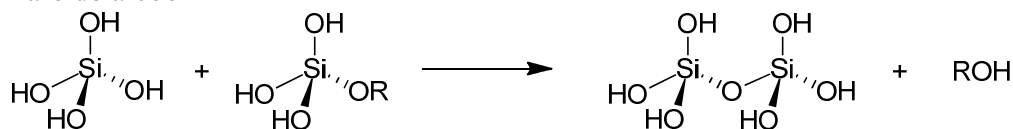
a. Hidroliza



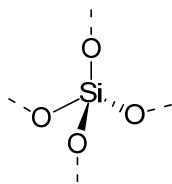
b. Eliminare de apă



c. Eliminare de alcool

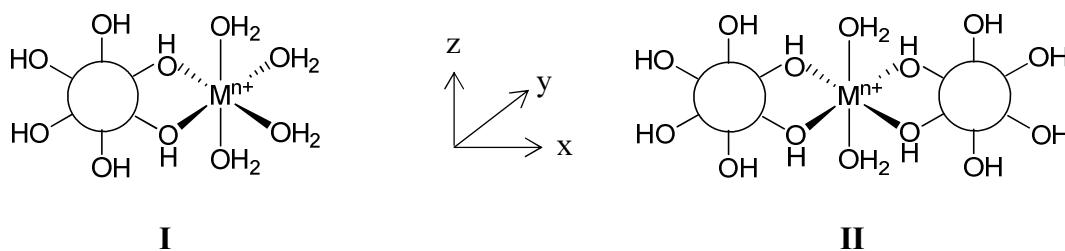


În rețeaua silicei toți atomii de siliciu sunt legați tetraedric de patru atomi de oxigen, rezultând o rețea solidă tridimensională. Înconjurările siliciului găsite în silice sunt prezentate mai jos:



8-A1) Trei înconjurări pentru atomul de siliciu (similar cu exemplul de mai sus) sunt observate frecvent la **suprafața** silicei. Trebuie să **desenezi** cele trei structuri ale înconjurării siliciului în casetele pe care le ai la dispoziție.

Silicea poate fi utilizată ca adsorbant eficient pentru ionii metalici din apă. Structura propusă pentru un complex metal-silice este următoarea:



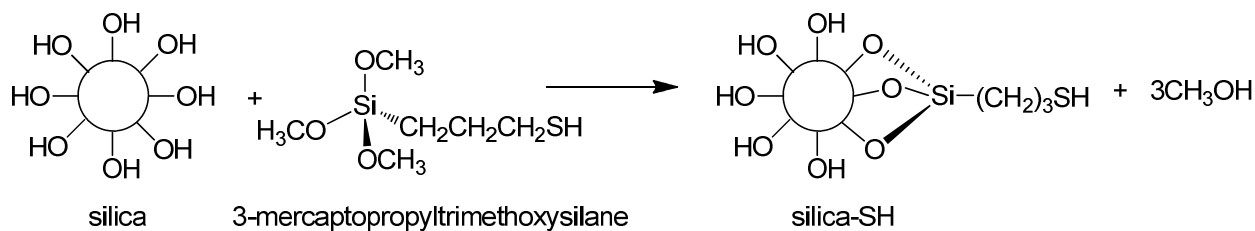
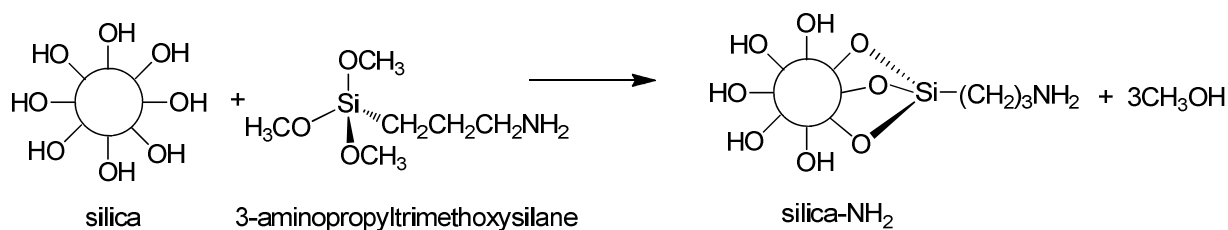
8-A2) După ce este adsorbit Cu^{2+} , culoarea silicei se schimbă de la alb la albastru deschis. Spectrul în vizibil prezintă o bandă largă de absorbție (cu un umăr) la $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$. Dacă Cu^{2+} se poate lega la silice și adoptă o structură similară cu **II**, desenează diagrama de scindare a orbitalilor d ai ionului Cu^{2+} incluzând eticheta orbitalilor d în complex și **precizează** tranziția (tranzițiile) electronică/e corespunzătoare pentru absorbția în domeniul vizibil.

Diagrama de scindare:

Tranziția/Tranzițiile electronică/electronice (indică orbitalul d cu energia cea mai mică și orbitalul d cu energia cea mai mare):

8-A3) Dacă ionii metalelor tranziționale din prima serie formează complecși cu silicea analog celor cu Cu^{2+} , care ion/i de metal/e are/au tranziție/tranziții electronică/e asemănătoare cu ionul Cu^{2+} ? Ionul/Ionii de metal trebuie să fie în starea de oxidare +2 sau +3. Reține că grupările silanol (Si-OH) și apa sunt liganzi de câmp slab.

Cu toate acestea, silicea formează legături la întâmplare cu ioni metalici de diferite tipuri. Pentru a crește selectivitatea, a fost efectuată modificarea suprafeței siliceei prin grefarea cu diferite molecule organice cum ar fi 3-aminopropiltrimetoxisilan și 3-mercaptopropiltrimetoxisilan.



8-A4) Dacă Hg^{2+} este legat doar la situsurile care conțin sulf în silice-SH, se formează complexul **simetric** $[\text{Hg}(\text{silice-SH})_2]^{2+}$. Desenează structura $[\text{Hg}(\text{silice-SH})_2]^{2+}$, specificând direcția legăturilor pe axele de coordonate și arată scindarea corespunzătoare a orbitalilor d . (Poți folosi R-SH în loc să desenezi întreaga structură de silice-SH.)

Structura:

Diagrama de scindare a orbitalilor d :

8-A5) Precizeaza adevărat (true) sau fals pentru următoarele propoziții:

a) în $[(\text{Hg}(\text{silice-SH})_x)]^{2+}$ au loc tranziții $d-d$

True False

b) $[(\text{Cu}(\text{silice-NH}_2)_x)]^{2+}$, având geometrie asemănătoare, este de așteptat să aibă o culoare asemănătoare cu alți complecși ai cuprului(II) cu amine.

True False

c) În spectrul de absorbție în vizibil, λ_{max} al $[(\text{Cu}(\text{silice-NH}_2)_x)]^{2+}$ este mai mare decât pentru $[(\text{Cu}(\text{silice-OH})_x)]^{2+}$.

True False

Problema 9

6% din total

Problem 9	A			Total
	A1	A2	A3	
Total	6	6	11	23
Score				

Problema 9: Incursiune în necunoscut

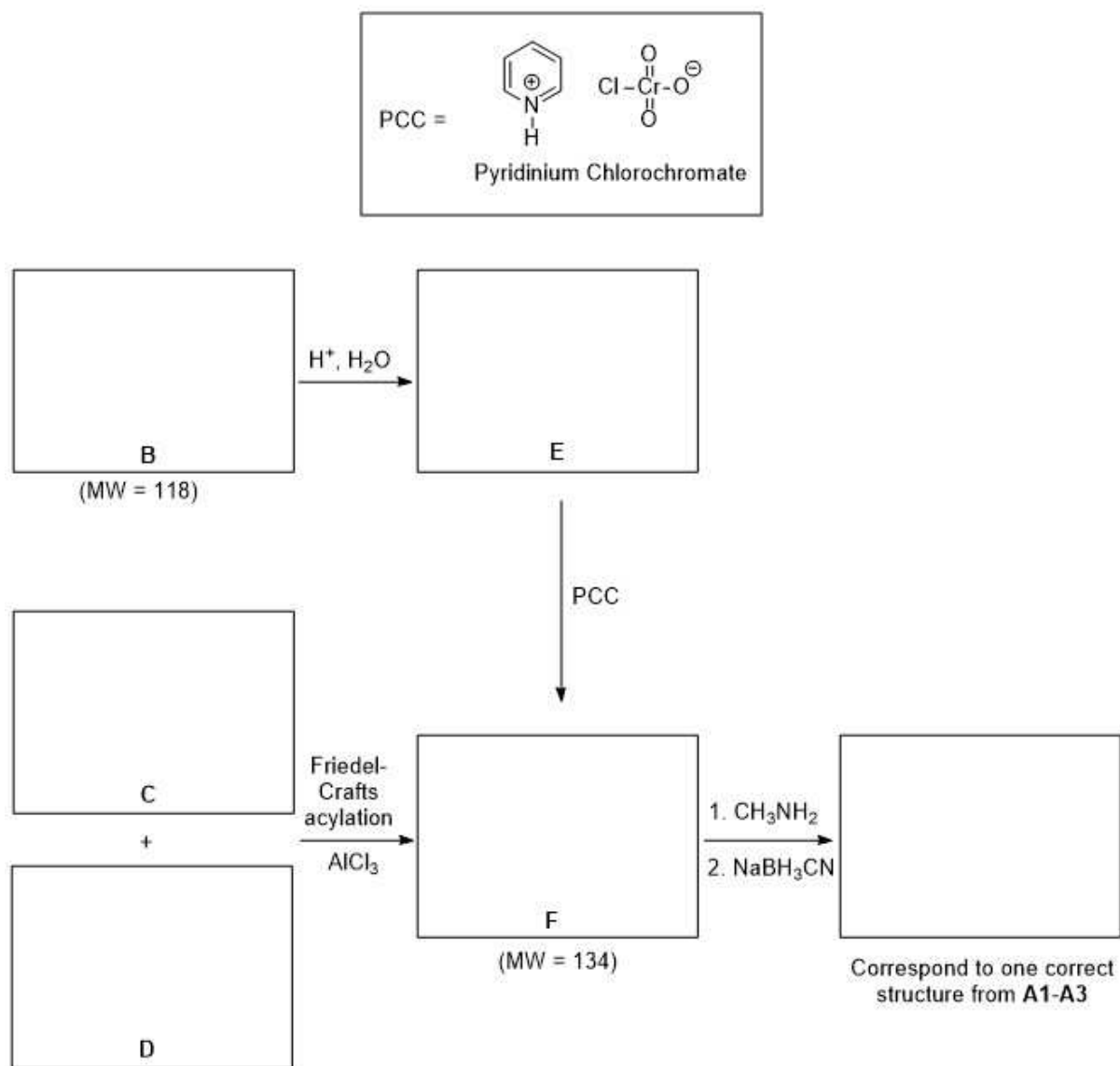
9-A1) Compusul organic **A** este **chiral**, conține doar trei elemente și are masa moleculară (MW) egală cu 149 (rotunjită).

Spectrul ^1H RMN al compusului **A** prezintă, printre altele, trei tipuri de protoni aromatici, iar spectrul ^{13}C RMN prezintă opt semnale, dintre care patru semnale se află în regiunea 120-140 ppm.

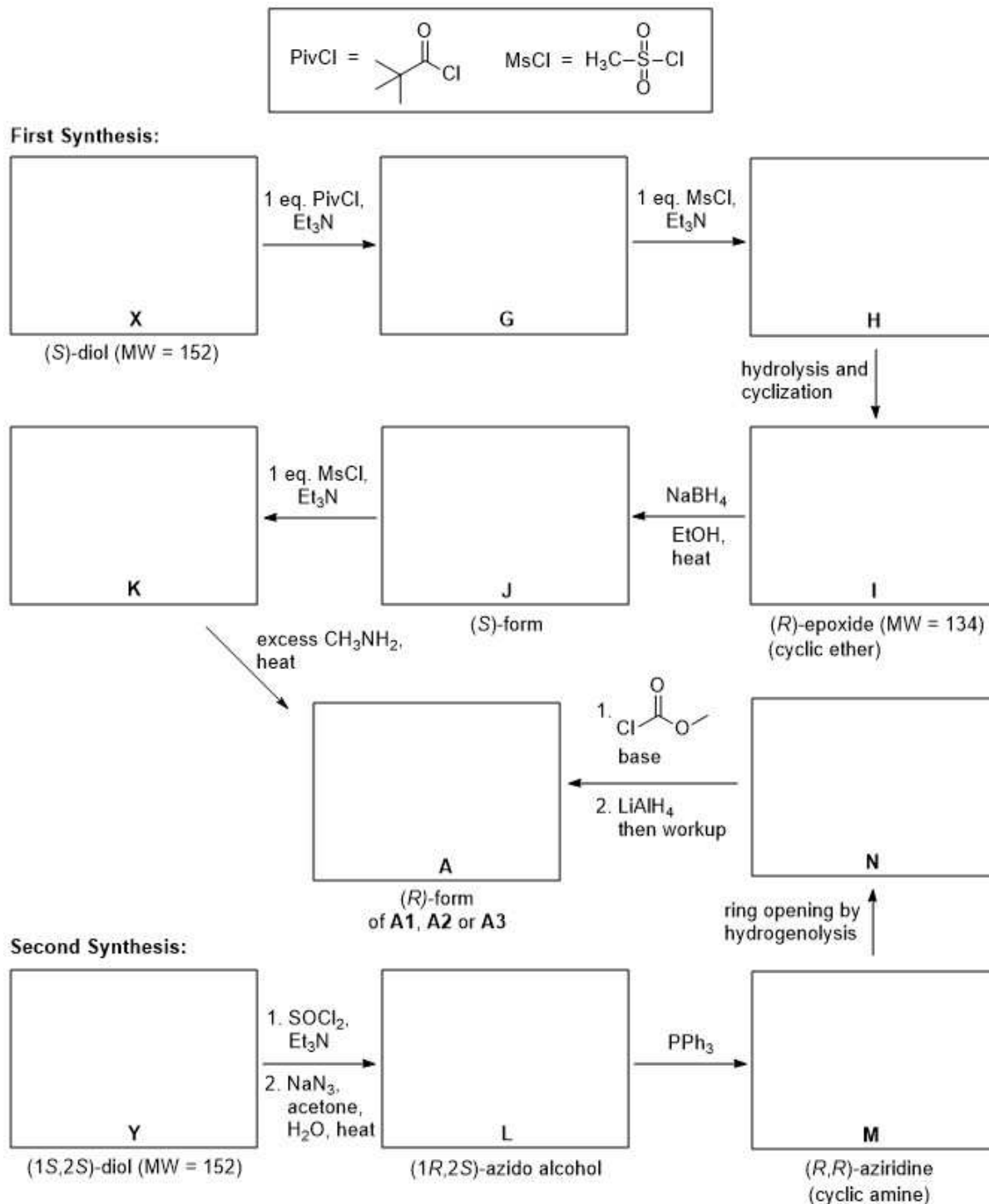
Compusul **A** poate fi sintetizat prin reacția unui compus carbonilic cu metilamină, urmată de tratarea cu NaBH_3CN . Scrie toate formulele structurale posibile ale compusului **A**. Nu se cere stereochemia și nu trebuie să incluzi stereoizomeri.

A1	A2	A3
-----------	-----------	-----------

9-A2) Unul dintre izomerii de poziție ai compusului **A** (structura **A1**, **A2** sau **A3**) poate fi sintetizat din compușii **B** sau **C** și **D** după cum este prezentat în diagrama de mai jos. Scrie formulele de structură ale compușilor **B-F** și formula de structură a izomerului de poziție a lui **A**.



9-A3) Compusul **A** este forma (*R*) a uneia dintre structurile **A1-A3**. El poate fi sintetizat din diolii vicinali **X** și **Y** după cum este prezentat în diagrama de mai jos. Ambii dioli sunt izomeri structurali și fiecare structură conține un atom de carbon mai puțin decât compusul **A**. Scrie formulele structurale ale compușilor **G-N**, **X**, **Y** și forma (*R*) a compusului **A**. Trebuie să arăți stereochemia fiecărei structuri.



Problema 10

7% din total

Problem 10 (6%)	A	B		Total
	A1	B1	B2	
Total	20.5	4	5.5	30
Score				

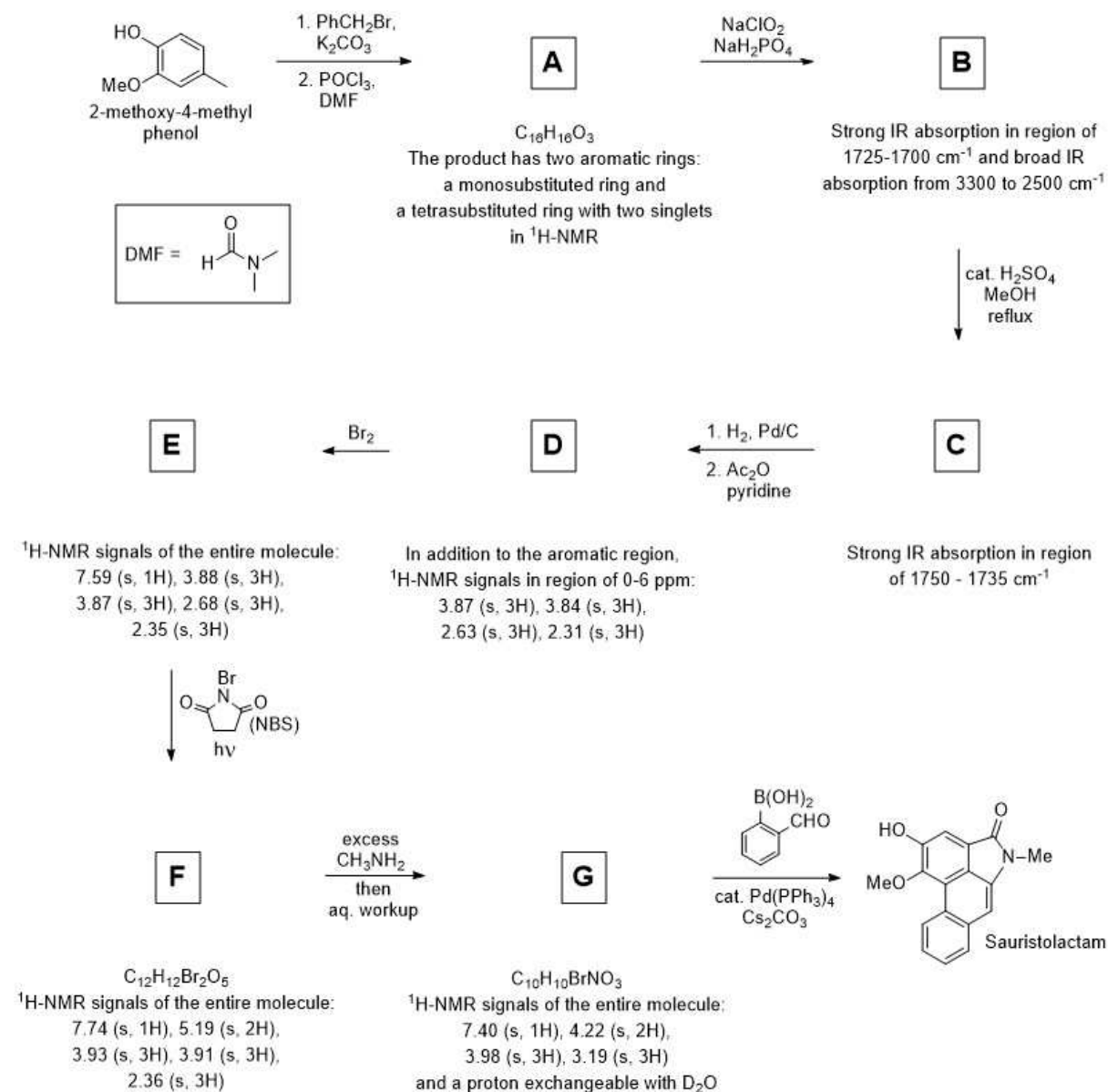
Problema 10: Sinteza totală a alcaloizilor

Alcaloizii reprezintă o clasă de compuși naturali cu azot. Complexitatea structurală și activitățile biologice variate ale acestora au atras atenția. Două exemple reprezentative de alcaloizi – sauristolactam și pancratistatin - sunt prezentate în întrebările următoare.

Partea A

Sauristolactam posedă citotoxicitate excelentă asupra numeroase linii celulare canceroase. Poate fi sintetizat prin următoarea secvență. (Spectrele $^1\text{H-NMR}$ au fost înregistrate în CDCl_3 la 300 MHz.)

10-A1) Desenează structurile compușilor **A-G** din următoarea secvență de reacții. Scrie răspunsurile pe foaia următoare.

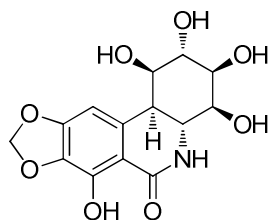


Structurile compușilor **A-G**.

A	B
C	D
E	F
G	

Partea B

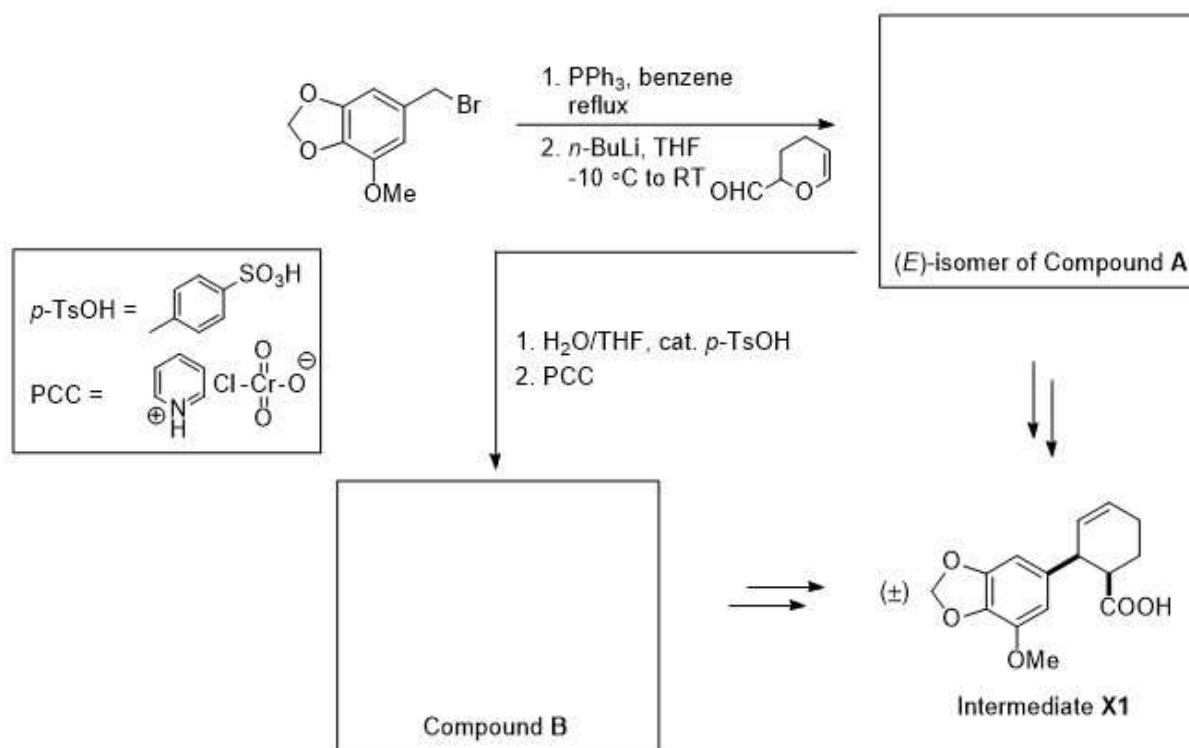
Pancreatistatin, izolat dintr-o specie de crin care crește în Hawaii, prezintă o activitate inhibitorie bună, in vitro și in vivo, a creșterii celulelor canceroase, pe lângă activitatea antivirală excelentă.



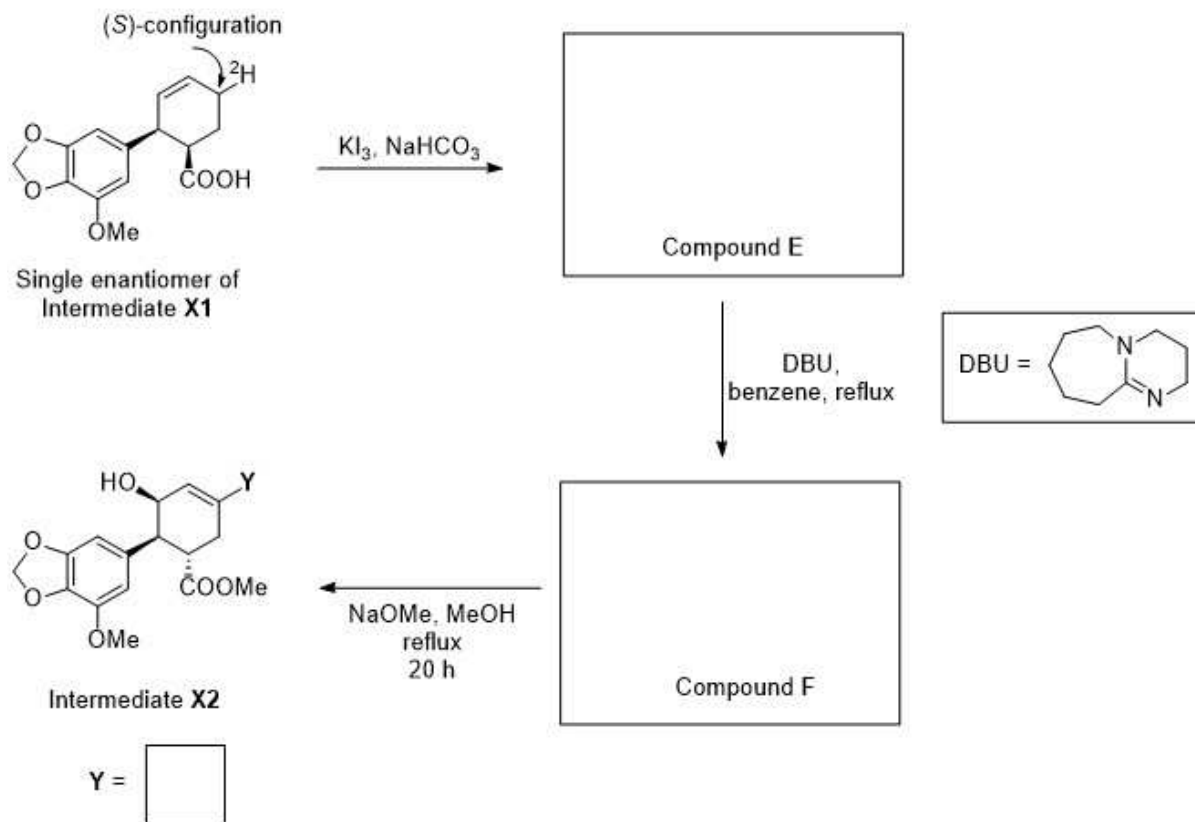
Pancreatistatin

Pancreatistatin poate fi sintetizat din intermediarii **X1** și **X2**. Sinteza fiecărui intermediar este prezentată în schemele de mai jos.

10-B1) Desenează structurile compușilor **A** și **B**.



10-B2) Intermediarul **X1** (enantiomerul cu stereochemia indicată) este marcat cu deuteriu cu configurația indicată mai jos. Scrie o structură 3-D scaun a compusului **E** și structura compusului **F** cu indicarea stereochemiei. **Y** este hidrogen (^1H) sau deuteriu (^2H)?



Problema 11

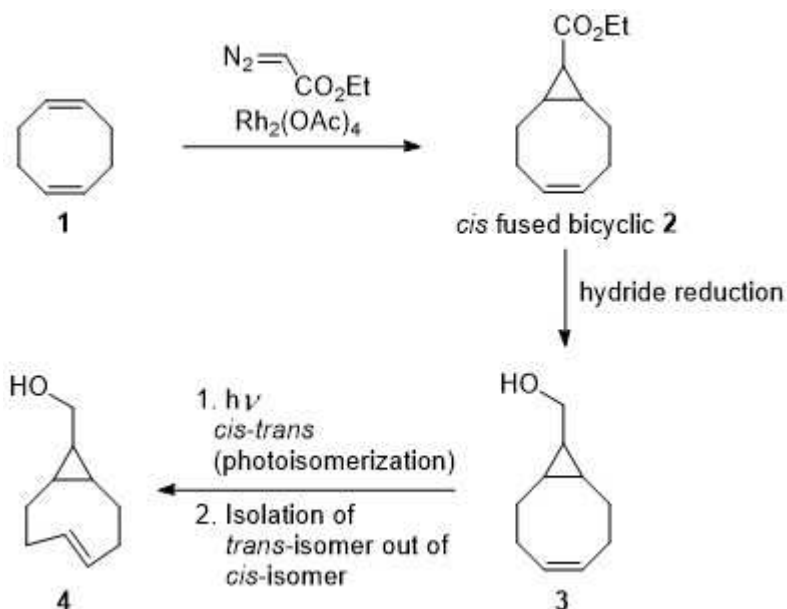
2% din total

Problem 11	A		Total
	A1	A2	
Total	10	2	12
Score			

Problema 11: Răsucire și chiralitate

trans-Ciclooctena are un plan de chiralitate și o barieră mare de racemizare. Legătura dublă a *trans*-ciclooctenei este răsucită, în consecință, molecula prezintă o reactivitate neobișnuită în reacții de cicloadiție.

În 2011, Fox și colaboratorii au descris sinteza fotochimică a unei game variate de derivați *trans*-ciclooctenici. Procesul decurge fără control stereochemic, iar schema de sinteză este descrisă mai jos.



11-A1) Desenează toți stereoizomerii compusului **3** care pot fi obținuți prin reducerea compusului **2**. Nu este necesară atribuirea configurației *R,S*.

11-A2) Dacă unul dintre stereoizomerii compusului **3** este transformat în compusul **4**, câți stereoizomeri ai compusului **4** se obțin?

Număr de stereoizomeri posibili ai compusului **4** =

Dacă se obține mai mult de un stereoizomer, este posibil ca stereoizomerii rezultați ai compusului **4** să se separe prin cromatografie achirală?

Yes

No