

19<sup>th</sup> – 29<sup>th</sup> July 2018  
Bratislava, SLOVAKIA  
Prague, CZECH REPUBLIC

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## PROBA TEORETICĂ

<b>Țara:</b>	
<b>Nume ca în pașaport:</b>	
<b>Cod de student:</b>	
<b>Limbă:</b>	



# 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TOWHERE IT ALL BEGAN



## Cuprins

Instrucțiuni.....	2
Constante fizice și ecuații.....	3
Problem 1. ADN.....	5
Problem 2. Repatrierea osemintelor în Evul Mediu.....	10
Problem 3. Electromobilitate emergentă.....	17
Problem 4. Cromatografia pe coloană a cuprului radioactiv.....	23
Problem 5. Granatul din Boemia.....	27
Problem 6. Să culegem ciuperci.....	33
Problem 7. Cidofovir.....	38
Problem 8. Caryophyllene.....	45



## Instrucțiuni

- Această probă conține 52 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 casuțelor de răspuns nu vor fi evaluate.
- Ai la dispoziție 3 foi ca ciorne. Dacă mai ai nevoie, folosește paginile verso ale foilor de examen. Nu uita că **orice scrii în afara spațiilor destinate nu va fi evaluat**.
- Tabelul periodic și spectrul de lumină nu fac parte din broșură. Vor fi puse la dispoziție separat.
- 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 laboratorul (pentru toaletă sau pentru apă și gustări), ridică cardul albastru IChO. Supraveghetorul te va însoți.
- 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.



## Constante fizice și ecuații

Constanta lui Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constanta universală a gazelor:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Viteza luminii:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constanta lui Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constanta lui Faraday:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Presiunea standard:	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presiunea normală (atmosferică):	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero pe scala Celsius:	$273.15 \text{ K}$
Masa electronului:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Unitatea atomică de masă:	$u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ångström:	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Electronvolt:	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Ecuția gazelor ideale:	$pV = nRT$
Prima lege a termodinamicii:	$\Delta U = q + W$
Puterea pentru dispozitive electrice	$P = UI$
	unde $U$ este tensiune și $I$ curent electric
Entalpie:	$H = U + pV$
Energia liberă Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
Coeficient de reacție $Q$ pentru o reacție $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ :	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Variația de entropie:	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$
	unde $q_{\text{rev}}$ este căldura pentru procesul reversibil
Variația de căldură pentru independent de temperatură	$c_m \Delta q = nc_m \Delta T$ unde $c_m$ este capacitate molară termică



Ecuția Van 't Hoff: 
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Ecuția Henderson–Hasselbalch: 
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ecuția Nernst–Peterson: 
$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Energia unui foton: 
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Relația dintre  $E$  în eV și în J: 
$$E/eV = \frac{E/J}{q_e/C}$$

Legea Lambert–Beer: 
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Numărul de undă: 
$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Masa redusă  $\mu$  pentru o moleculă AX: 
$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

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

Ecuția Arrhenius: 
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Legea vitezei în formă integrată:

Ordin zero: 
$$[A] = [A]_0 - kt$$

Ordinul 1: 
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

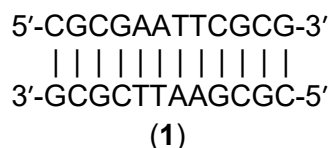
Ordinul 2: 
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



Problema teoretică 1	Întrebare	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
		Puncte	5	5	4	12	12	24
7% din total	Punctaj							

## Problema 1. ADN

Secvențele palindromice reprezintă o clasă interesantă de ADN. Într-un ADN dublu catenar (*double-stranded DNA* - dsDNA), secvența unei catene citită în direcția 5'→3' este complementară celei de a doua catene citită în direcția 5'→3'. Prin urmare, un dsDNA palindromic conține două catene identice care sunt complementare una față de cealaltă. Un exemplu este așa numita dodecanucleotidă Drew- Dickerson (1):



- 1.1 Câte dodecanucleotide ADN dublu catenare palindromice există (ex. specii dsDNA cu douăsprezece perechi de baze)?

- 1.2 Câte undecanucleotide ADN dublu catenare palindromice diferite există (ex. specii dsDNA cu unsprezece perechi de baze)?

Temperatura de topire a dsDNA,  $T_m$ , este definită ca temperatura la care 50% din cantitatea de ADN dublu catenar inițial disociază în lanțuri separate.

- 1.3 Consideră dodecanucleotida Drew–Dickerson (1). Presupune că o pereche de nucleotide G–C contribuie la stabilitatea duplexului ADN mai mult decât o pereche A–T. Care este probabilitatea ca  $T_m$  să crească când o pereche de baze aleator selectată este înlocuită de o pereche G–C?



Probabilitatea

Să analizăm termodinamica formării ADN dublu elicoidal din lanțuri singulare și dependența de lungimea ADN-ului și temperatură. Constanta de echilibru la asocierea lanțurilor singulare pentru formarea dsDNA diferă pentru secvențele dsDNA palindromice și non-palindromice. O soluție de dsDNA cu concentrația inițială  $c_{\text{init}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  a fost încălzită la  $T_m$  și s-a stabilit echilibrul/

- 1.4 Calculează constanta de echilibru **de asociere** a două lanțuri la  $T_m$  atât pentru ADN non-palindromic, cât și pentru ADN palindromic.

dsDNA non-palindromic

Calcul:

$K =$

dsDNA palindromic

Calcul:



$K =$

Contribuțiile medii la energia Gibbs pentru asocierea a două lanțuri la formarea dsDNA s-au estimat, în anumite condiții experimentale, a fi egale cu  $-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}$  pentru o pereche G–C, și  $-1,30 \text{ kJ mol}^{-1}$  pentru o pereche A–T din dsDNA.

- 1.5 Câte perechi de baze va conține cea mai **scurtă** oligonucleotidă dsDNA care are  $T_m$  mai mare de 330 K? La acest  $T_m$ , consideră următoarele valori ale constantei de echilibru de asociere a lanțurilor individuale pentru formarea dsDNA  $K_{np} = 1,00 \times 10^6$  pentru dsDNA non-palindromic,  $K_p = 1,00 \times 10^5$  pentru dsDNA palindromic. Cea mai scurtă oligonucleotidă este de tip palindromic sau non-palindromic?

Calcul pentru numărul de perechi de baze:

Lungimea necesară pentru dsDNA non-palindromic:

Lungimea necesară pentru dsDNA palindromic:

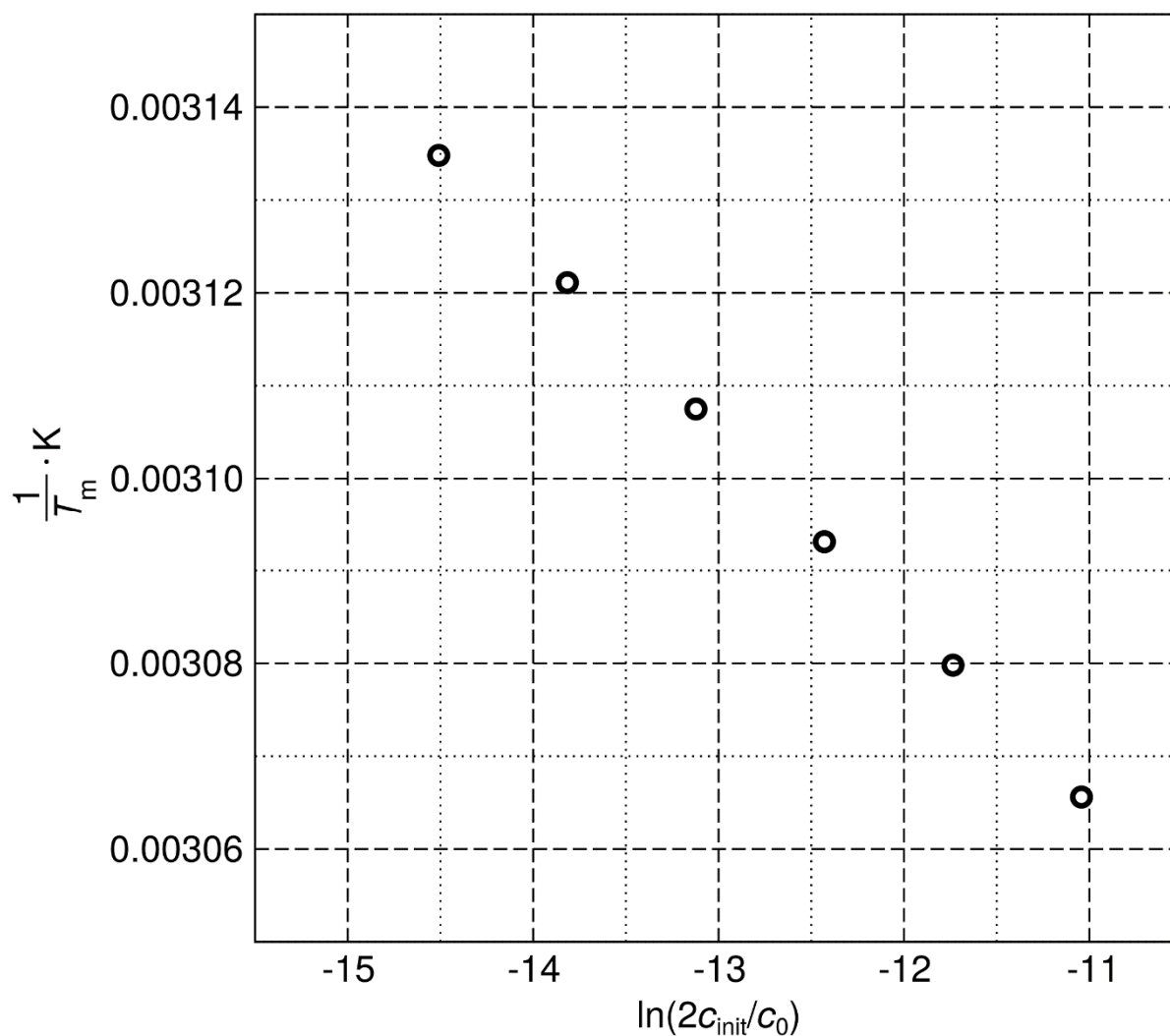
Cea mai scurtă oligonucleotidă este

- palindromic (P)  
 non-palindromic (NP).





În final, să lăsăm deoparte ideea simplificată a contribuțiilor individuale a perechilor de baze la **asocierea** lanțurilor ADN. Energia Gibbs a acestui proces poate fi considerată ca fiind explicit dependentă de temperatură. Dependența inversului lui  $T_m$  a dodecanucleotidei Drew–Dickerson (1) de logaritmul concentrației inițiale a duplexului  $c_{\text{ini}}$  este prezentată mai jos. (Notă: se introduce o concentrație standard  $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .)



$c_{\text{ini}}/ 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0,25	0,50	1,00	2,0	4,0	8,0
$T_m/ K$	319,0	320,4	321,8	323,3	324,7	326,2



- 1.6 Calculează entalpia standard  $\Delta H^\circ$  și entropia standard  $\Delta S^\circ$  pentru asocierea lanțurilor ADN individuale pentru formarea dodecanucleotidei dublu catenare Drew–Dickerson (1) de tip palindromic. Consideră că  $\Delta H^\circ$  și  $\Delta S^\circ$  nu variază cu temperatura.

Calcul:



Problema teoretică 2	Întrebare	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Total
	Puncte	1	4	4	2	6	10	17	14	
8% din total	Punctaj									

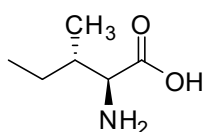
## Problema 2. Repatrierea osemintelor în evul mediu

La temperatura camerei, racemizarea este o reacție lentă. Această reacție, ca atare, poate fi utilizată pentru datarea obiectelor biologice și, mai mult, pentru studiul istoriei lor termice. Să luăm ca exemplu cazul L-izoleucinei, (L-Ile) (acid (2*S*,3*S*)-2-amino-3-metilpentanoic). Ea izomerizează la atomul de carbon  $\alpha$  și formează acid (2*R*,3*S*)-2-amino-3-metilpentanoic, cunoscut de asemenea, ca D-*allo*-izoleucina. Întrucât configurația se schimbă numai la unul din centrele stereogenice, acest proces poartă denumirea de epimerizare, mai degrabă decât racemizare.

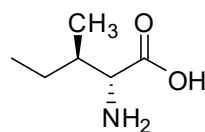
2.1 Alege (bifează) toate propozițiile corecte.

- D-*allo*-izoleucina și L-izoleucina au aceleași valori ale rotației optice specifice, dar au temperaturi de topire diferite.
- D-*allo*-izoleucina are aceeași valoare absolută a rotației optice specifice ca L-izoleucina, dar semnul este opus. Temperatura de topire este aceeași pentru ambii izomeri.
- D-*allo*-izoleucina și L-izoleucina au valori diferite ale rotației optice specifice, dar au aceleași temperaturi de topire.
- D-*allo*-izoleucina și L-izoleucina au diferite valori ale rotației optice specifice și temperaturi de topire diferite.
- D-*allo*-izoleucina nu este optic activă.

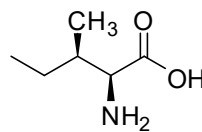
2.2 Atribuie configurațiile absolute pentru fiecare stereozomer al izoleucinei.



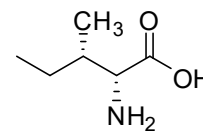
A



B



C



D

2*S*,3*R* (L-*allo*-izoleucina)

2*R*,3*S* (D-*allo*-izoleucina)

2*S*,3*S* (L-izoleucina)

2*R*,3*R* (D-izoleucina)

2.3 Constanta de echilibru,  $K_{ep}$ , pentru epimerizarea L-izoleucinei are valoarea 1.38 (la 374 K). Dacă fixăm energia molară liberă Gibbs pentru L-izoleucina  $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , determină energiile libere Gibbs pentru toate structurile **A–D** de la întrebarea 2.2, la 374 K.

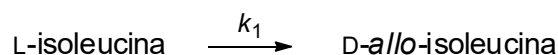


<b>A</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>B</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>C</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$
<b>D</b>	$\text{kJ mol}^{-1}$

2.4 Dacă luăm în considerare stereoizomeria tuturor stereocentrelor, care este numărul maxim posibil de stereoizomeri ai unei tripeptide Ile-Ile-Ile?

Numărul stereoizomerilor este:

La începutul epimerizării putem neglija reacția inversă. Epimerizarea urmează o cinetică de ordinul întâi.



Valoarea constantei de viteză la 374 K este  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  și la 421 K este  $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

În calculele următoare, folosește notațiile [L] pentru concentrația L-isoIeucinei și [D] pentru concentrația D-*allo*-isoIeucinei.

Se definește cantitatea *de* (exces diastereoizomeric):

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 Se fierbe L-isoIeucina timp de 1 943 ore la 374 K. Care este valoarea *de* (cu trei cifre semnificative) pentru L-isoIeucină: a) înainte de fierbere și b) după fierbere?

a) Înainte de fierbere

Calcul:



$de =$             % (cu 3 cifre semnificative)

b) După fierbere

Calcul:

$de =$             % (cu 3 cifre semnificative)

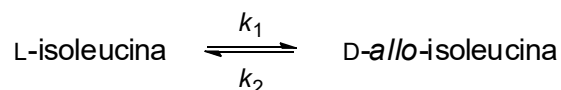
2.6 Cât timp este necesar pentru a converti 10% din L-soleucină în D-*allo*-soleucină la 298 K?

Calcul:



$t =$                   ani

De fapt, reacția inversă nu poate fi neglijată. Schema cinetică corectă se exprimă astfel:



Se definește devierea concentrației de la valoarea ei de echilibru,  $[L]_{eq}$

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

Este posibil să se arate că dependența de timp a lui  $x$  este dată de ecuația:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

unde  $x(0)$  este devierea față de echilibru la  $t = 0$  h.

2.7 Se fierbe o soluție  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$  L-iso-leucină timp de 1 943 ore la 374 K. Constanta de viteză a reacției directe este  $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ,  $K_{ep}$  pentru epimerizarea L-iso-leucinei are valoarea 1,38 (la 374 K). În calculele următoare notează  $[L]$  concentrația L-iso-leucinei și  $[D]$  concentrația D-*allo*-iso-leucinei. Calculează (cu trei cifre semnificative): a)  $[L]_{eq}$ , b) excesul diastereoizomeric ( $de$ ) după fierbere.

a) Calcul:



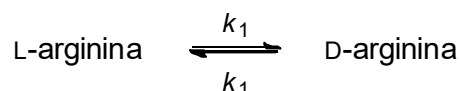
$$[L]_{\text{eq}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

b) Calcul:



$de =$       % (cu trei cifre semnificative)

Aminoacizii cu un singur centru chiral suferă racemizare, de exemplu. L-arginina:



Dependența de timp a concentrației este dată de relația:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

unde [D] și [L] sunt concentrațiile D- și L-argininei la timpul  $t$ ,  $k_1$  este constanta de viteză, iar termenul  $C$  este fixat în funcție de concentrațiile inițiale.

Împăratul roman Lothar III a murit în anul 1137, în timpul călătoriei sale către Sicilia. Pentru a ușura repatrierea osemintelor sale, corpul i-a fost fiert imediat după deces (373 K) un anume timp. Sa încercăm să estimăm timpul de fierbere cu ajutorul cineticii. Știm că constanta de viteză  $k_1$  pentru racemizarea argininei în proteine la 373 K și pH = 7 are valoarea  $5,10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Pentru a analiza compoziția izomerică a argininei în osemintele lui Lothar, trebuie să începem prin a transfera arginina în soluție. Oasele lui Lothar au fost hidrolizate în soluție puternic acidă timp de 4 ore la 383 K. Raportul izomerilor optici a fost  $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$ . Cadavrul soției lui Lothar, Richenza, nu a fost fiert după deces. Oasele sale au fost hidrolizate urmând același procedeu și, în acest caz, raportul a fost  $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$ . (De reținut că racemizarea are loc și în timpul hidrolizei cu o constanta de viteză  $k'_1$ , diferită de  $k_1$ ).

2.8 Cât timp a fost fiert în apă cadavrul împăratului Lothar în anul 1137?

**Notă:** Racemizarea argininei este un proces extrem de lent la temperaturile din morminte. Întrucât ambele oseminte au o vârstă de circa 880 ani, se poate neglija racemizarea în timpul acestei perioade.

Calcul:





$t_{\text{fierbere}} = \quad h$



<b>Problema teoretică 3</b> 8% din total	Întrebare	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Puncte	2	6	7	3	7	8
	Punctaj						
	Întrebare	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	<b>Total</b>
	Puncte	6	10	5	2	6	<b>62</b>
	Punctaj						

### Problema 3. Electromobilitate emergentă

Actualele mijloace de transport au la bază arderea combustibililor fosili, deși eficiența reală a motoarelor cu combustie în mod inerent este limitată și variază de obicei între 20 și 40%.

3.1 Marchează factorii care pot face ca eficiența unui motor termic să fie mai mare:

- Creșterea frecării în părțile mecanice ale motorului
- Creșterea temperaturii de ardere a combustibilului din motor
- Reducerea intervalului de temperatura de lucru a motorului
- Creșterea presiunii de lucru a gazului

Celulele de combustie reprezintă o modalitate de îmbunătățire a eficienței motorului pentru vehiculele viitorului. Eficiența motorului poate fi îmbunătățită prin utilizarea celulelor de combustie pe bază de hidrogen.

3.2 Entalpia standard de formare a apei lichide este  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , și entalpia standard de combustie a izooctanului este  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5\,065,08 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ambele la 323,15 K). Calculează valorile entalpiilor specifice de combustie (pe unitate de masă), la 323,15 K, pentru izooctanul lichid pur și pentru hidrogenul gazos pur.

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 Calculează forța electromotoare standard (EMF) a celulei de combustie care utilizează oxigen gazos și hidrogen gazos, ambele fiind gaze ideale la 100 kPa și 323,15 K, pentru a produce apă lichidă. Utilizează următoarele valori ale entropiilor la 323,15 K:  $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Calcul:

EMF =            V

- 3.4 Determină eficiența termodinamică ideală ( $\eta$ ) a celulei de combustie pentru a produce apă lichidă la 353,15 K. La această temperatură, entalpia de formare a apei este  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281,64 \text{ kJ mol}^{-1}$  și variația energiei Gibbs corespunzătoare reacției este  $\Delta_r G^\circ = -225,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$\eta =$             %

- 3.5 Un electrolizor cu membrană polimerică funcționează la o tensiune de 2,00 V și este alimentat de o instalație de turbine eoliene de 10,0 MW care funcționează la putere maximă între orele 22:00 și 6:00. Prin electroliză s-au obținut 1090 kg de hidrogen pur. Calculează randamentul de electroliză definit ca masă a hidrogenului produs, împărțită la masa produsă teoretic.

Calcul:



$\eta_{electrolysis} =$                       %

- 3.6 Calculează masa de hidrogen necesară pentru a conduce pe distanța dintre Praga și Bratislava (330 km) cu o viteză medie de  $100 \text{ km h}^{-1}$ , cu o mașină echipată cu un motor electric de 310 kW, funcționând la o medie de 15% din puterea sa maximă. Presupune că eficiența celulei de hidrogen de producere a energiei electrice este de 75%, eficiența motorului electric este de 95%, iar variația energiei Gibbs pentru arderea combustibilului hidrogen este  $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

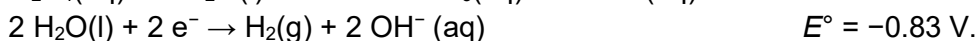
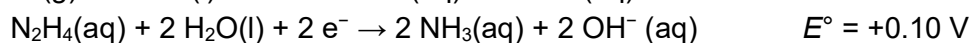
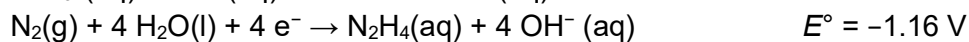
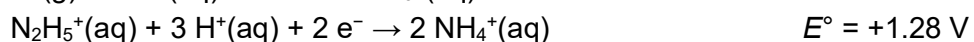
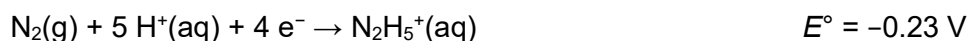
Calcul:

$m =$                       kg

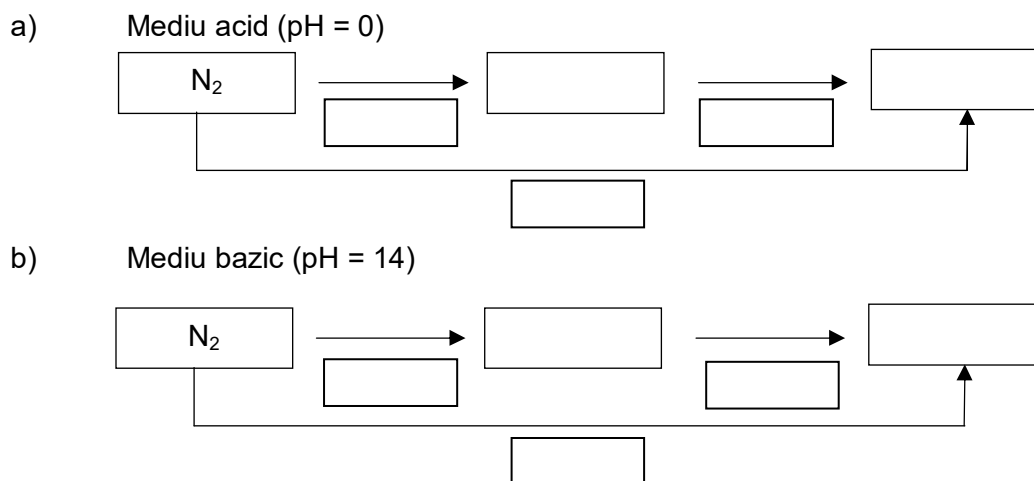
Eficiența redusă a producției de hidrogen și problemele de siguranță legate de stocarea sa împiedică extinderea tehnologiei pentru transportul pe bază de hidrogen. Celulele de combustie cu hidrazină ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ar putea fi o bună alternativă.



Se dau următoarele potențiale standard de reducere pentru diferite sisteme apoase de hidrazină:



3.7 Completează următoarele diagrame Latimer cu formele predominante ale hidrazinei și amoniacului în condițiile date și scrie, pe fiecare săgeată, valoarea corespunzătoare a potențialului redox pentru semiecuația reacției electrochimice. Notează toate calculele necesare.



Calcul:

Din cauza toxicității, mirosului și impactului său asupra mediului, este extrem de nefavorabilă producerea de amoniac în celulele de combustie.



- 3.8 Notează mai jos reacția pentru descompunerea hidrazinei în condiții bazice la (i) amoniac și azot și (ii) azot și hidrogen și calculează constantele de echilibru corespunzătoare, la  $T = 298,15 \text{ K}$ .

Ecuatiile descompunerii hidrazinei:

Calcule:

Descompunerea hidrazinei la  $\text{NH}_3$  și  $\text{N}_2$  în mediu bazic:

$K =$

Descompunerea hidrazinei la  $\text{H}_2$  și  $\text{N}_2$  mediu bazic:

$K =$

Bateriile reîncărcabile pe bază de litiu reprezintă o alternativă la celulele de combustie. Bateriile litiu-ion folosesc de obicei grafit pentru unul dintre electrozi, în care clusterii de litiu se intercalează între foliile de grafit. Celălalt electrod este fabricat din oxid de litiu și cobalt, care poate absorbi reversibil ioni de litiu care se deplasează de la un electrod la celălalt în timpul proceselor de încărcare și descărcare. Semi-reacțiile relevante pentru sistem pot fi scrise ca:



- 3.9 Folosind notațiile date mai sus, notează ecuația reacției chimice globale care are loc în baterie în timpul procesului de **descărcare**. Notează stările de oxidare ale atomului de cobalt.



3.10 Bifează căsuțele pentru a răspunde corect la propozițiile care se referă la **descărcarea** bateriei pe bază de litiu descrisă la punctul 3.9:

- |   |                          |       |                          |  |
|---|--------------------------|-------|--------------------------|--|
| Electrodul $\text{Li}(\text{C})_n$ este | <input type="checkbox"/> | catod | <input type="checkbox"/> | pentru că ionii de litiu sunt reduși aici.   |
|   | <input type="checkbox"/> | anod  | <input type="checkbox"/> | pentru că atomii de litiu sunt oxidați aici. |
| Electrodul $\text{LiCoO}_2$ este        | <input type="checkbox"/> | catod | <input type="checkbox"/> | pentru că ionii de cobalt sunt reduși aici.  |
|   | <input type="checkbox"/> | anod  | <input type="checkbox"/> | pentru că ionii de cobalt sunt oxidați aici. |

3.11 Presupune că o unitate  $\text{C}_6$ , o unitate  $\text{CoO}_2$  și un atom de Li formează masa activă a bateriei necesare pentru a transfera un electron între electrozi. Folosind EMF standard, calculează capacitatea teoretică de încărcare specifică reversibilă (în  $\text{mAh g}^{-1}$ ) și densitatea energetică (în  $\text{kWh kg}^{-1}$ ) a unei astfel de baterii de litiu-ion raportată la întreaga masă activă a bateriei.

Calcul:

Capacitatea de încărcare ( $c_{q,s}$ ) =   $\text{mAh g}^{-1}$

Calcul:

Densitatea energetică ( $\rho_{el}$ ) =   $\text{kWh kg}^{-1}$

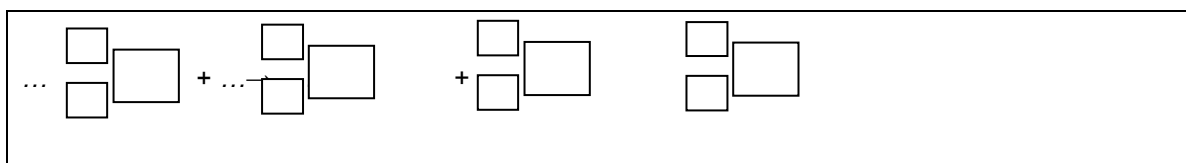


<b>Problema teoretică 4</b> 6% din total	Întrebare	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	<b>Total</b>
	Puncte	2	5	1	2	7	2	3	2	<b>24</b>
	Punctaj									

## Problema 4. Cromatografia pe coloană a cuprului radioactiv

$^{64}\text{Cu}$  utilizat pentru tomografia cu emisie de pozitroni este obținut prin bombardarea unei ținte de zinc cu nuclee de deuteriu (denumită în continuare țintă activată).

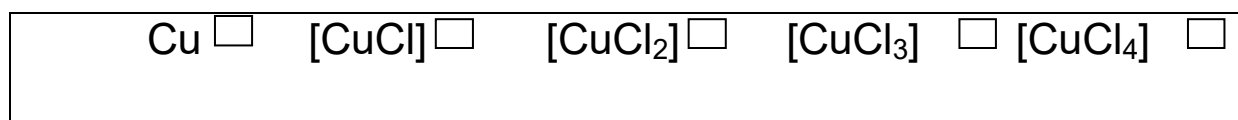
4.1 Scrie ecuația egalată pentru bombardamentul nucleului  $^{64}\text{Zn}$  cu nuclee de deuteriu, pentru obținerea  $^{64}\text{Cu}$ . Specifică numerele atomice și de masă corespunzătoare tuturor speciilor. Neglijază sarcinile.



Ținta activată este dizolvată în acid clorhidric concentrat ( $\text{HCl}$  (aq)) pentru a obține un amestec care conține ioni  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  și complexii lor cu clor.

4.2 Calculează fracția molară a speciilor cu cupru încărcate negativ raportate la cantitatea de cupru preparată prin activarea țintei de zinc. Presupune  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pentru constantele globale de complexare,  $\beta$ , vezi Tabelul 1.

Înainte de a începe calcularea, notează sarcinile în căsuțele din dreapta sus:



Tabelul 1. Constantele de complexare  $\beta$  ale speciilor de Cu (sarcinile au fost omise în formule).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$$

	$i$ in $[\text{CuCl}_i]$			
	1	2	3	4
$\beta_i$	2,36	1,49	0,690	0,055

Calcul:





Fracția molară =

(răspuns cu 2 zecimale)

Amestecul care conține ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  și complexii lor cu clor se separă cu o rășină schimbătoare de anioni. Rășina uscată în formă de  $\text{HO}^-$  a fost dispersată în apă și suspensia a fost transferată într-o coloană. Pentru a ocupa toate siturile cu ioni  $\text{Cl}^-$  (adică pentru a obține rășina sub formă de  $\text{Cl}^-$ ), rășina a fost spălată cu acid clorhidric și apoi cu apă deionizată pentru a îndepărta toți ionii  $\text{Cl}^-$  nelegați.

4.3 Înainte de spălarea cu acid clorhidric, totul a fost inițial la temperatura laboratorului. Se schimbă temperatura coloanei în timpul spălării cu acid clorhidric?

- Nu.
- Da, temperatura scade.
- Da, temperatura crește.

Amestecul conținând ionii  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  și, respectiv, complexii lor cu clor a fost transferat pe coloana umplută cu rășină. ca eluent s-a utilizat soluție de acid clorhidric.

Folosind o simplă formulă experimentală, poți să calculezi cantitățile care determină proprietățile de eluție medie pe coloană a speciilor de cupru și a speciilor de zinc.

Volumul de retenție  $V_R$  (volumul fazei mobile la care 50% din compus a fost eluat din coloană) se poate calcula după cum urmează:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resină, formă uscată OH}} + V_0$$

4.4 Utilizând coeficienții medii de distribuție a masei  $D_g$  ( $D_g(\text{specii cu Cu}) = 17,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $D_g(\text{specii cu Zn}) = 78,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), calculează volumele de retenție  $V_R$ , exprimate în  $\text{cm}^3$  atât pentru speciile de cupru, cât și pentru cele de zinc, dacă masa de rășină uscată în forma  $\text{HO}^-$  este  $m_{\text{resină, formă uscată OH}} = 3,72 \text{ g}$  și volumul coloanei neumplute  $V_0 = 4,93 \text{ cm}^3$ .



Calcul:

$$V_R(\text{specii cu Cu}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (răspuns cu 1 zecimală)}$$

$$V_R(\text{specii cu Zn}) = \quad \text{cm}^3 \text{ (răspuns fără zecimale)}$$

Dacă nu poți să găsești răspunsul, utilizează  $V_R(\text{specii cu Cu}) = 49,9 \text{ cm}^3$  și  $V_R(\text{specii cu Zn}) = 324 \text{ cm}^3$  pentru calculele următoare.

Utilizând formula experimentală simplă, separarea celor două specii, **A** și **B**, poate fi considerată a fi completă când

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

unde  $V_{0.001}$  este volumul fazei mobile la care 0,1% din **A** a fost eluat din coloană, și  $V_{0.999}$  este volumul fazei mobile la care 99,9% din **B** a fost eluat din coloană.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

4.5 Pe baza calculului, decide dacă speciile cu cupru au fost separate complet de speciile cu zinc. Volumul coloanei umplute cu rășină umflată  $V_c = 10,21 \text{ cm}^3$ , diametrul particulei rășinii  $d_p = 0,125 \text{ mm}$  și înălțimea rășinii umede în stare umflată în coloana  $L_c = 13,0 \text{ cm}$ .

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = \quad \text{cm}^3$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = \quad \text{cm}^3$$

Este posibil să separi speciile cu cupru de speciile cu zinc.

True

False



- 4.6 Calculează valoarea teoretică a capacității totale masice de schimb ionic a rășinii uscate utilizată în această problemă,  $Q_{m,theor}$ , în  $\text{mmol g}^{-1}$ . Consideră că grupele tetraalchilamoniu au fost singurele responsabile pentru schimbul ionic al rășinii. Nu au fost prezente alte grupe care conțin azot. Frațiunea masică a azotului în rășina uscată a fost 4,83%.

$$Q_{m,theor} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (răspuns cu 2 zecimale)}$$

Dacă nu ai găsit răspunsul, utilizează  $Q_{m,theor} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$  pentru calculele care urmează.

În realitate, nu toate grupele tetraalchilamoniu sunt implicate în schimbul de ioni. Pentru a determina capacitatea totală volumică de schimb ionic,  $Q_v$ , se umple coloana cu 3,72 g de rășină uscată transformată în forma  $\text{Cl}^-$  care a fost spălată cu exces de soluție de sulfat de sodiu. Efluentul a fost colectat într-un balon cotat de  $500 \text{ cm}^3$ , care a fost adus la semn cu apă. O cotă parte de  $100 \text{ cm}^3$  a fost titrată potențimetric cu  $0,1027 \text{ mol dm}^{-3}$  soluție de azotat de argint. Volumul de soluție de azotat de argint la punctul de echivalență a fost de  $22,20 \text{ cm}^3$ . Volumul coloanei umplută cu rășină umflată,  $V_c$ , a fost de  $10,21 \text{ cm}^3$ .

- 4.7 Calculează valoarea  $Q_v$  a rășinii umflate, în  $\text{mmol de grupe active de tetraalchilamoniu per cm}^3$  din rășina umflată.

$$Q_v = \quad \text{mmol cm}^{-3} \text{ (răspuns cu 2 zecimale)}$$

Dacă nu ai găsit răspunsul, utilizează  $Q_v = 1,00 \text{ mmol cm}^{-3}$  pentru calculele care urmează.

- 4.8 Calculează fracția molară ( $x$ ) a grupelor tetraalchilamoniu implicate activ în schimbul de ioni.

$$x = \quad \text{(răspuns cu 3 zecimale)}$$



<b>Problema teoretică 5</b>  8% din total	Întrebare	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Puncte	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Punctaj									
	Întrebare	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	<b>Total</b>
	Puncte	5	7	3	2	6	1	1	1	<b>50</b>
	Punctaj									

## Problema 5. Granatul din Boemia

Granatul boemian (*pyrope*) este o piatră semiprețioasă faimoasă din Cehia având o culoare roșu-sânger. Compoziția chimică a granatelor naturale este exprimată prin formula generală  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , unde  $A^{II}$  un cation divalent și  $B^{III}$  este un cation trivalent. Granatele au o celulă elementară cubică care conține 8 unitati  $A_3B_2(SiO_4)_3$ . Structura constă în 3 tipuri de poliedre: cationul  $A^{II}$  ocupă o poziție dodecaedrică, (este înconjurat de 8 atomi de O), cationul  $B^{III}$  ocupă o poziție octaedrică (este înconjurat de 6 atomi de O) și  $Si^{IV}$  este înconjurat de 4 atomi de O dispuși în vârfurile unui tetraedru.

Cel mai cunoscut granat mineral este *almandina*, având formula  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ . Parametrul celulei elementare este  $a = 11,50 \text{ \AA}$ .

5.1 Calculează densitatea teoretică a almandinei.

$\rho =$                        $\text{g cm}^{-3}$

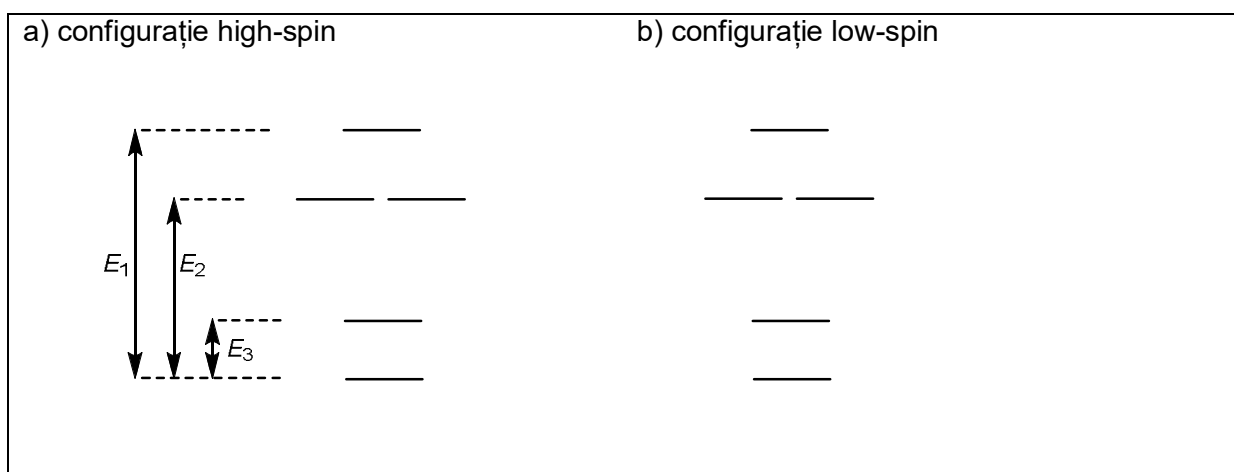
Granatul de Boemia are compoziția  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Compusul pur este incolor, iar culoarea granatelor naturali este dată de cromofori – cationi ai metalelor tranzitionale care substituie cationi din rețeaua gazdă. Culoare roșie a granatului de Boemia provine de la urme de ioni  $Cr^{III}$  aflați în poziții octaedrice și de la ioni  $Fe^{II}$  în poziții dodecaedrice.

5.2 Desenează diagrama de scindare a orbitalilor d pentru  $Cr^{III}O_6]^{oct}$  și arată ocuparea cu electroni



- 5.3 Identifică metalul/metalele din prima serie de metale tranziționale ale cărui/căror cationi trivalenți plasați în poziții **octedrice** sunt diamagnetici în configurație *low-spin* și paramagnetici în configurație high-spin.

- 5.4 Figura de mai jos arată scindarea orbitalilor d în câmp cristalin cu simetrie dodecaedrică. Arată ocuparea cu electroni pentru  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_8]^{\text{dod}}$  pentru ambele configurații.



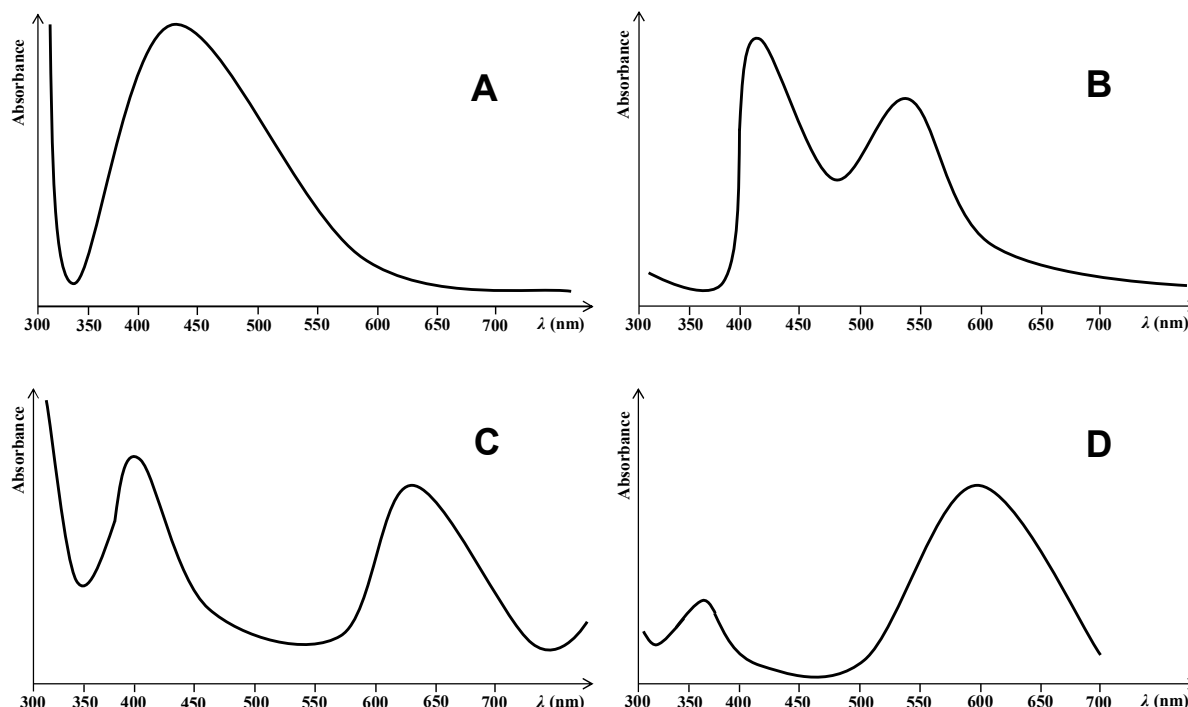
- 5.5 Derivă inegalitățile (de exemplu:  $P < E_1 + E_2 + E_3$ ) pentru mărimea energiei de împerechere a ( $P$ ) în relație cu energiile  $E_1$ ,  $E_2$  și  $E_3$  pentru ambele configurații.

a) Configurație high-spin	$P$
b) Configurație low-spin:	$P$

- 5.6 Presupunând că  $P > E_3$ , identifică elementul/elementele din prima serie de metale tranziționale ale cărui/căror cationi bivalenți  $M^{\text{II}}$  plasați în poziție dodecaedrică sunt diamagnetici în configurație low-spin și paramagnetici în configurație high-spin.



Figurile de mai jos ilustrează spectrele de absorbție simplificate pentru patru minerale colorate – granat de Boemia (roșu-sânger), uvarovit (verde) safir (albastru) și citrina (galben-portocaliu).



5.7 Arată ce spectru corespunde fiecărui mineral.

Granat de Boemia:	Safir:
Uvarovit:	Citrina:

5.8 Dacă se iriază cu lumină monocromatică de culoare albastru-verde, cum va arăta (culoare) granatul de Boemia?

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

Andraditul este un alt granat mineral; compoziția sa chimică este  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . O dublă substituție cationică –  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  în locul  $\text{Fe}^{\text{III}}$  în poziție octaedrică și  $\text{Fe}^{\text{III}}$  în locul  $\text{Si}^{\text{IV}}$  în poziție tetraedrică – generează schorlomit de culoare neagră. Compoziția lui chimică este dată de formula  $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ .

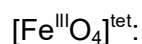


- 5.9 Calculează procentul de ioni  $\text{Si}^{\text{IV}}$  într-o proba de schorlomit care trebuie substituiți cu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , dacă știm că 5% din ionii  $\text{Fe}^{\text{III}}$  în poziții octaedrice sunt substituiți cu  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

$$p = \quad \quad \quad \%$$

Culoarea acestui mineral este cauzată de doi cromofori:  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  și  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ . Ionii metalici în ambii cromofori au același număr de electroni neîmperecheați.

- 5.10 Desenează diagrama de scindare a orbitatilor d pentru ambii cromofori și completează cu electroni.



Câmpul cristalin de simetrie tetraedrică produce o scindare mai mică decât cel de simetrie octaedrică ( $\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$ ). În mod surprinzător pentru ionul  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , energia primei tranziții d-d (banda de intensitate foarte slabă) pentru cromoforul octaedric este mai mică ( $11\,000\text{ cm}^{-1}$ ) decât pentru cel tetraedric ( $22\,000\text{ cm}^{-1}$ ).

- 5.11 Calculează energia de împerechere a electronilor ( $P$ ) și valorile parametrilor  $\Delta_{\text{oct}}$  și  $\Delta_{\text{tet}}$ . Se presupune că energia de împerechere a electronilor este aceeași în ambii cromofori.

$$P = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{oct}} = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{tet}} = \quad \quad \quad \text{cm}^{-1}$$



Granatul sintetic YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*), utilizat în optoelectronică, are compoziția de  $Y_3Al_5O_{12}$ . Structura sa este derivată din structura generală a granaților,  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , plasând ionii  $Y^{III}$  și  $Al^{III}$  în pozițiile A, B și Si.

5.12 Bazându-te pe cunoștințele tale privind razele relative ale ionilor determină ce cation ocupă ce poziții.

A:	B:	Si:
----	----	-----

5.13 Pentru utilizarea în tehnologia LED, YAG este dopat cu  $Ce^{III}$ . Determină valorile lui  $x$  și  $y$  în formula YAG în care 5% din atomii de ytriu sunt substituiți cu ceriu.

$Y_xCe_yAl_5O_{12}$
$x =$ $y =$

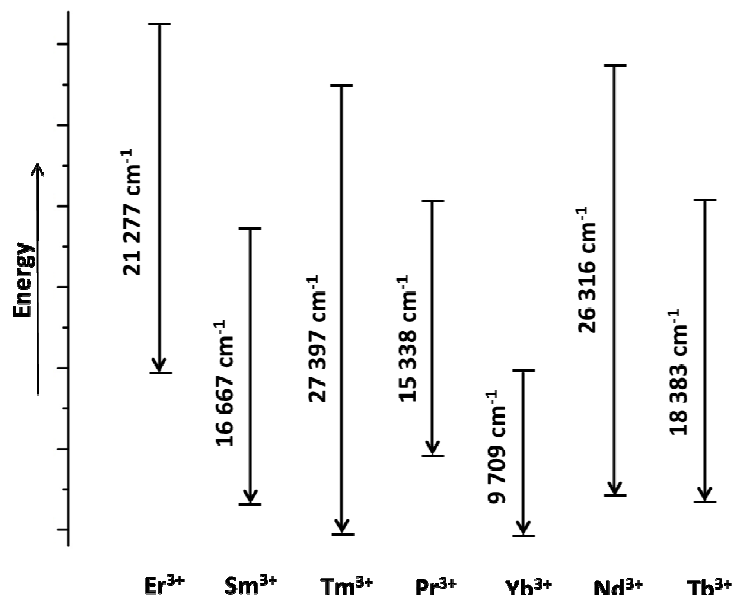
Daca nu poți obține rezultatul utilizează  $x = 2,25$  și  $y = 0,75$ .

5.14 YAG dopat cu  $Ce^{III}$  se obține prin calcinarea  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  și  $CeO_2$  în atmosfera de  $H_2$ . Utilizând formula 5.13, scrie ecuația reacției agalată cu mai cele mai mici valori (numere întregi) pentru coeficienții stoichiometrici.





Doparea structurii YAG cu ioni ai lantanidelor permite obținerea de laseri care emit radiații cu lungimi de undă cuprinse între UV și IR. În schema de mai jos sunt ilustrate energiile tranzițiilor f-f simplificate pentru câteva lantanide:



5.15 Care cation are o tranziție care corespunde emisiei de lumina albastră?

<input type="checkbox"/> Er <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Sm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Pr <sup>3+</sup>
<input type="checkbox"/> Yb <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Nd <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tb <sup>3+</sup>	

5.16 Calculează lungimea de undă a radiației emise pentru acest caz.

$\lambda =$	nm
-------------	----

5.17 Potrivit unei legende, Noah utiliza un baston cu o piatră de granat pentru luminarea drumului în timpul călătoriei. Considerând numai efectul de fotoluminescență, ce culoare are radiația laser emisă de baston, dacă piatra era granatul de Boemia colorat roșu-sânger.

<input type="checkbox"/> Red	<input type="checkbox"/> Blue	<input type="checkbox"/> Yellow-orange	<input type="checkbox"/> Black
<input type="checkbox"/> Yellow	<input type="checkbox"/> Blue-green	<input type="checkbox"/> Violet	<input type="checkbox"/> White

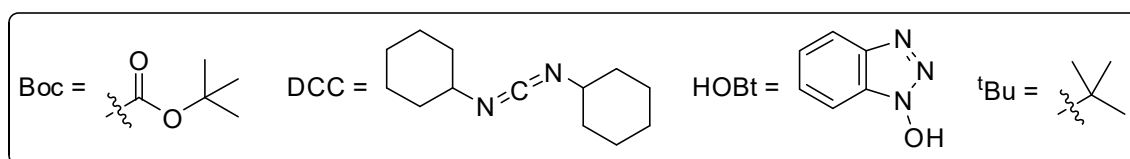
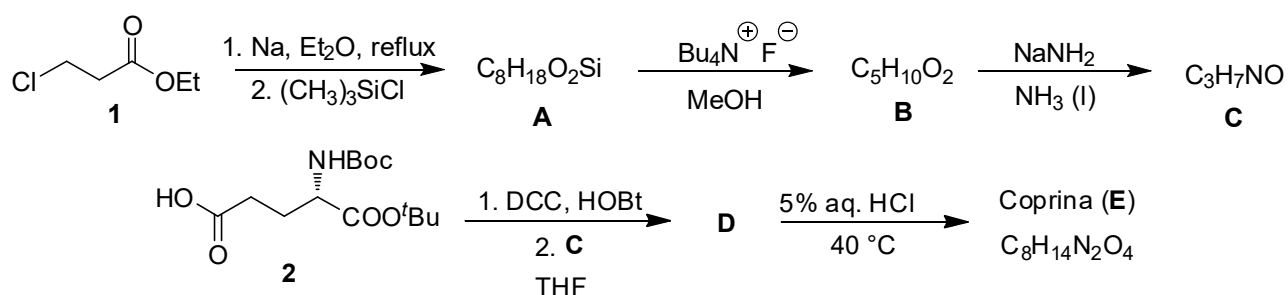


Problema teoretică 6 7% din total	Întrebare	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Total
	Puncte		18	4	8	3	4	12	16	3
Punctaj										

## Problema 6. Să culegem ciuperci!

Culesul ciupercilor este un obicei tradițional vechi în Cehia și Slovacia. În timp ce unele dintre speciile de ciuperci sunt comestibile, altele nu sunt comestibile și chiar otrăvitoare.

*Inky cap* (*Coprinopsis atramentaria*) este considerată comestibilă și delicioasă. Conține un compus natural numit coprina (**E**), care poate fi sintetizat pornind de la 3-cloropropanoat de etil (**1**).

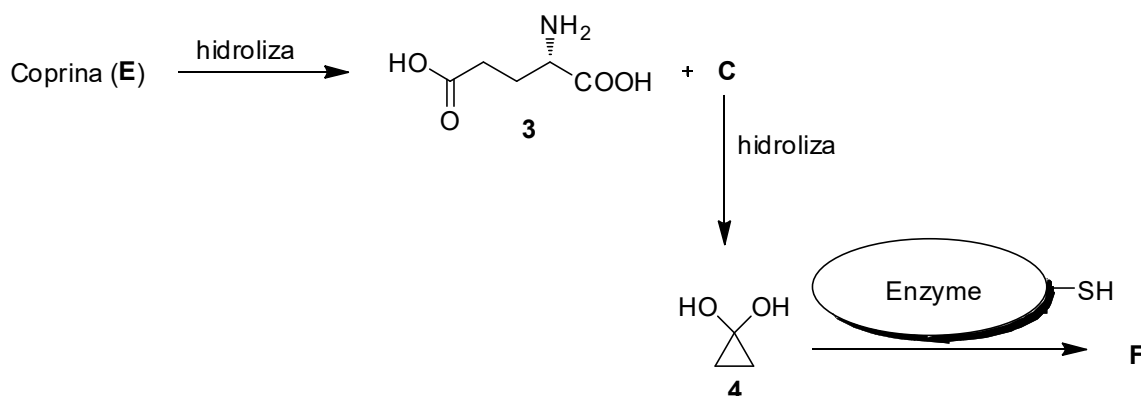


6.1 Scrie formulele structurale ale compușilor **A–E** incluzând stereochimia, când este cazul. *Indicație: Prima reacție de obținere a lui A decurge printr-un compus organometalic care apoi ciclizează.*

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>		<b>E</b>



În corpul uman, coprina hidrolizează la acid L-glutamic (**3**) și compușii **C** și **4**, care sunt responsabili pentru efectele secundare ale coprinei. Aceștia inhibă acetaldehid-dehidrogenaza, enzimă care este implicată în metabolismul alcoolului. Când enzima este inhibată, acetaldehida formată de către alcool-dehidrogenaza se acumulează în corp, cauzând simptomele puternice ale mahnuirei (așa numitul *efect antabuse*). Situsul activ al enzimei conține o grupă SH din cisteină, care este blocată de compusul **C** sau **4**.

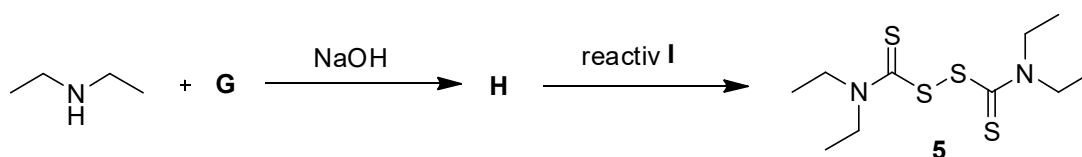


Enzyme = acetaldehid-dehidrogenaza

6.2 Folosind pictograma pentru acetaldehid-dehidrogenaza de mai sus, scrie structura lui **F** a enzimei inhibată de compusul **4**.



*Efectul anatabuse* este denumit după antabuse (**5**), cel mai cunoscut medicament în tratamentul alcoolismului. Acest medicament se poate sintetiza conform schemei următoare.





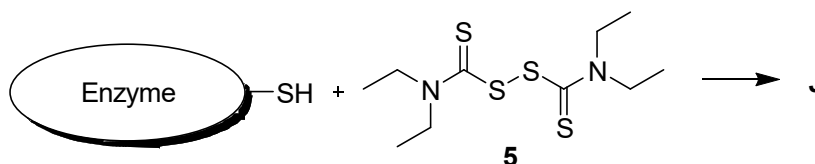
6.3 Scrie formulele structurale ale compușilor **G** și **H**. *Indicație: Compușul H conține cinci atomi de carbon.*

<b>G</b>	<b>H</b>
----------	----------

6.4 Bifează toți reactanții posibili din următoarea listă care pot fi folosiți ca reactant I.

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> acid <i>m</i> -chloroperbenzoic ( <i>m</i> CPBA)  | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> diluată               |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH <sub>3</sub> COOH                           | <input type="checkbox"/> NaBH <sub>4</sub>                                   |
| <input type="checkbox"/> I <sub>2</sub>                                    | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrat fierbinte |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | <input type="checkbox"/> AlCl <sub>3</sub>                                   |

Modul în care antabuse inhibă acetaldehid-dehidrogenaza este similar cu cel în care acționează compușii **C** și **4**.



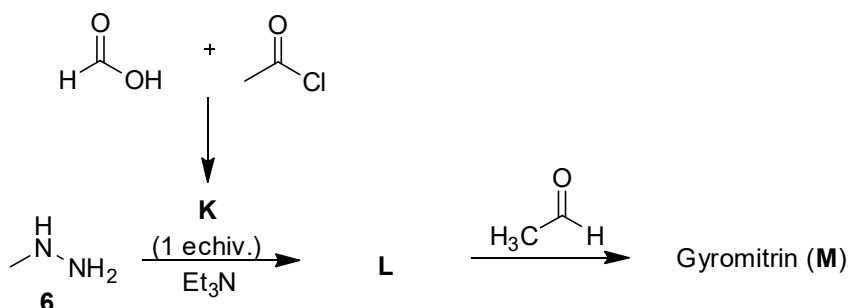
Enzyme = acetaldehid-dehidrogenase

6.5 Folosind pictograma pentru acetaldehid-dehidrogenaza de mai sus, scrie structura lui **J** a enzimei inhibată de antabuse (**5**). *Indicație: Structura ar trebui să conțină trei atomi de sulf.*

<b>J</b>
----------



*False morel* (*Gyromitra esculenta*) este o altă ciupercă interesantă. Deși a fost considerată comestibilă în trecut (*esculentus* înseamnă comestibil în latină), s-a demonstrat că această ciupercă este otrăvitoare din cauza conținutului de gyromitrin (**M**). Acest compus natural poate fi sintetizat din *N*-metilhidrazina (**6**):



6.6 Scrie formulele de structură ale compușilor **K–M**.

<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>

În corpul uman, gyromitrin (**M**) hidrolizează și eliberează *N*-metilhidrazina (**6**), care este foarte toxică pentru ficat. Hidroliza lui Gyromitrin (**M**) decurge de îndată ce ajunge în mediul puternic acid din stomac, unde ambele grupe amidă și imină hidrolizează.

Să ne concentrăm pe hidroliza restului amidic din molecula gyromitrin. Numărul de undă de vibrație de alungire a legăturii C-N relevante este  $1\,293,0\text{ cm}^{-1}$  iar suprafața energiei potențiale nu se modifică semnificativ cu efectul de substituție izotopică.

6.7 Calculează cel mai mare efect cinetic izotopic ipotetic la temperatura corpului uman,  $37\text{ }^\circ\text{C}$ , pentru reacția de hidroliză dată, presupunând că ambii atomi relevanți de azot și carbon au fost substituiți simultan,  $^{14}\text{N}$  cu izotopul  $^{15}\text{N}$  și  $^{12}\text{C}$  cu izotopul  $^{13}\text{C}$ . Consideră că doar energia vibrațională de zero afectează constantele de viteză. Presupune că masele molare ale tuturor izotopilor sunt numere întregi. În toate cele cinci etape, consideră cinci cifre semnificative.



6.8 După realizarea acestor schimburi izotopice, vitezele de hidroliză nu se modifică semnificativ. Care dintre următoarele este cel mai probabil etapa determinantă de viteză?

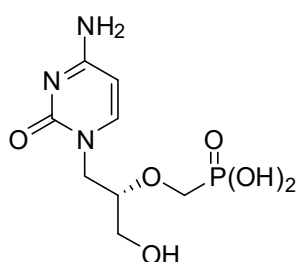
- Atacul nucleofilic al apei la specia amidică protonată.
- Ruperea legăturii C–N
- Protonarea moleculei gyromitrin



Problema teoretică 7	Întrebare	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	Total
	7% din total	Puncte	10	6	15	9	11	6
	Punctaj							

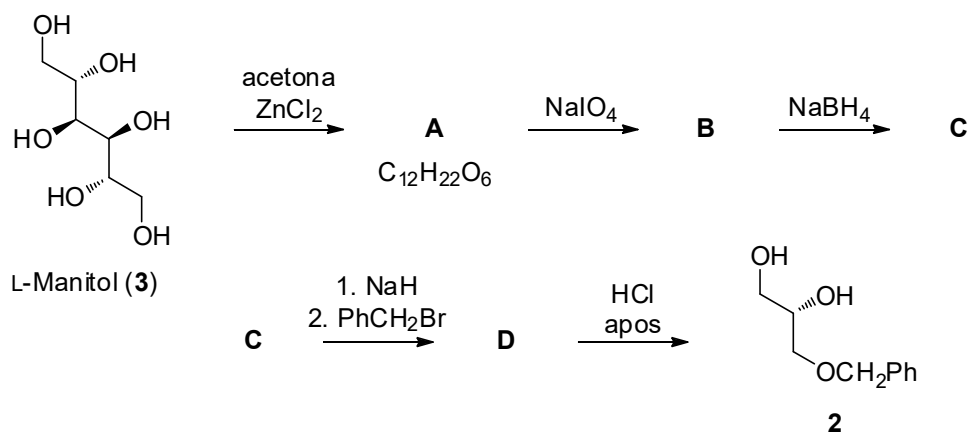
## Problem 7. Cidofovir

Cidofovir (**1**), inițial proiectat și sintetizat de grupul profesorului Holy în fosta Cehoslovacia, este un analog de nucleotidă cu activitate antivirală. Se folosește pentru tratarea infecțiilor virale, mai ales la pacienții cu SIDA.



Cidofovir (**1**)

Intermediarul cheie din sinteza cidofovirului este diolul optic pur **2**, care poate fi obținut din L-manitol (**3**).



7.1 Scrie formulele structurale ale compușilor **A–D**, incluzând stereochemia. O moleculă de **A** produce două molecule de **B**.

<p><b>A</b> <math>\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6</math></p>	<p><b>B</b></p>
<p><b>C</b></p>	<p><b>D</b></p>

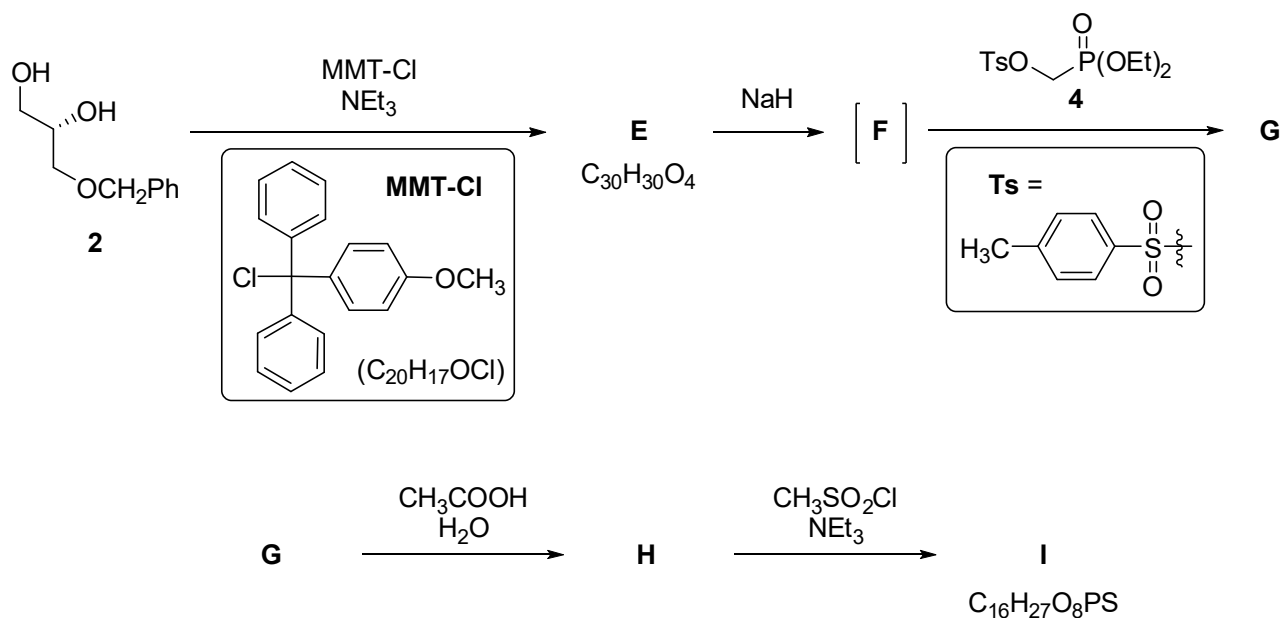




7.2 Scrie formulele structurale ale tuturor stereoizomerilor alternativi ai compusului **3** care pot fi folosiți în aceeași secvență de reacție pentru a obține doar același produs **2**.



Diolul **2** este funcționalizat ulterior pentru a obține compusul **I**. Sinteza fosfonatului **4** folosit pentru transformarea compusului **F** în **G** se va discuta mai târziu.





- 7.3 Scrie formulele structurale ale compușilor **E–I**, incluzând stereochimia. Folosește abrevierea MMT pentru grupa (4-metoxifenil)difenilmetil.

*Aceeași schemă ca pe pagina anterioară,  
pentru orientarea mai ușoară.*

**E**  $C_{30}H_{30}O_4$

**F**

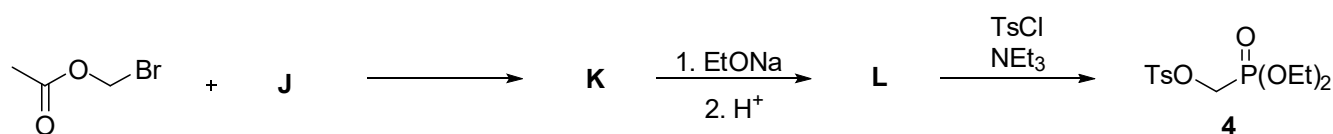
**G**

**H**

**I**  $C_{16}H_{27}O_8PS$



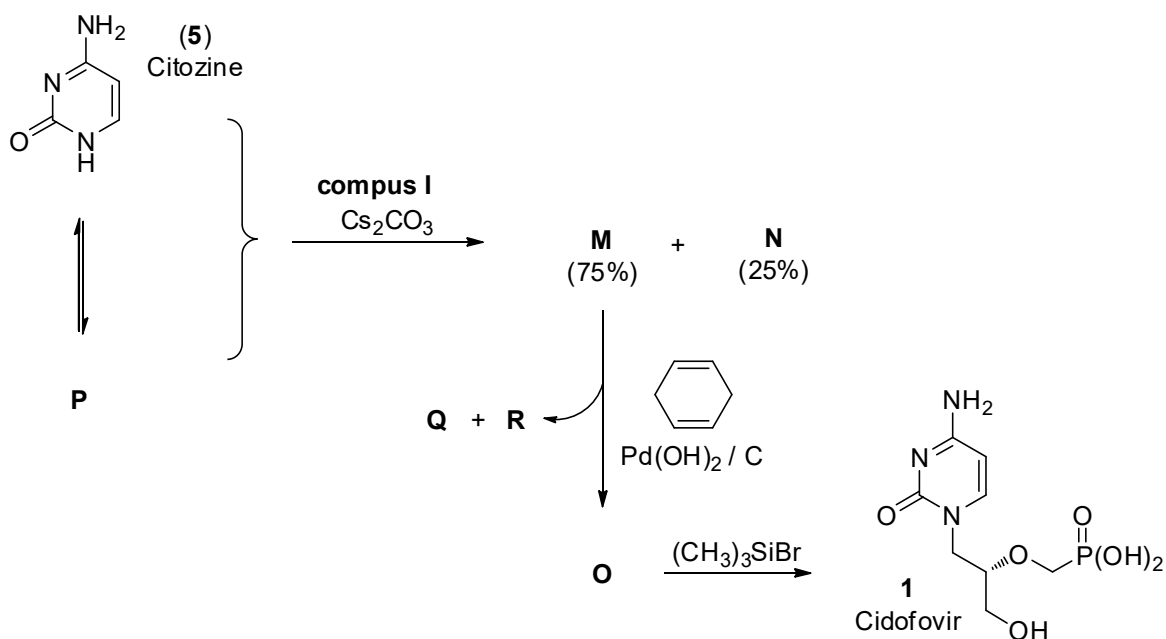
Fosfonatul **4** poate fi sintetizat conform schemei de mai jos:



7.4 Scrie formulele structurale ale compușilor **J–L**.

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	

Reacția lui **I** (de la punctul 7.3) cu citozina (**5**) conduce la un amestec de izomeri **M** și **N** în raport 3:1. Formarea acestor doi produși poate fi explicată prin existența unui tautomer aromatic **P** a citozinei **5**. Reacția lui **M** cu ciclohexa-1,4-diena și hidroxid de paladiu pe cărbune conduce la compusul **O**. Esterul fosonic din compusul **O** reacționează cu bromotrimetilsilan pentru a forma cidofovir (**1**).



7.5 Scrie formulele structurale ale celor doi izomeri **M**, **N**, și a compusului **O**, incluzând stereochemia și structura tautomerului aromatic **P** al citozinei (**5**). Transformarea lui **M** în **O** este o deprotecție de grupă protectoare.

<b>M</b> (75%)	<b>N</b> (25%)



<b>O</b>	<b>P</b>
----------	----------

7.6 Scrie formulele structurale ale celor doi produși secundari, compuși organici simpli, **Q** și **R** care se formează în timpul reacției de la **M** la **O**.

<b>Q</b> din ciclohexadiena	<b>R</b> din grupa protectoare
-----------------------------	--------------------------------

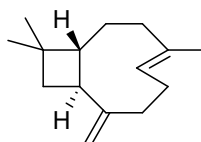


Problema teoretică 8 9% din total	Întrebare	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
	Puncte		14	14	2	16	6	8	9	6
Punctaj										

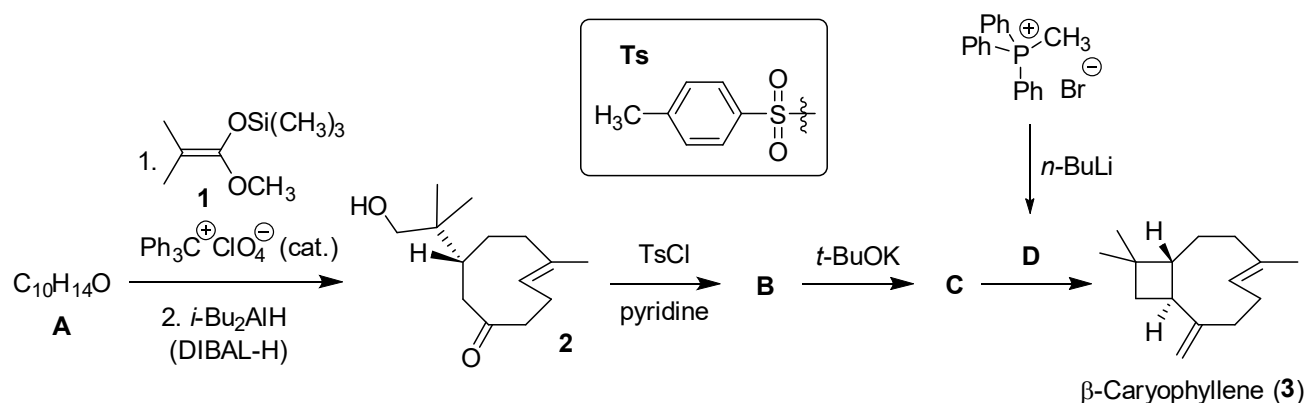
## Problem 8. Caryophyllene

$\beta$ -Caryophyllene (**3**) este o sesquiterpenă naturală prezentă în arborele de cuișoară și în anumite plante din Cehia și Slovacia, precum hameiul sau teiul pucios

Sinteza  $\beta$ -caryophyllene pornește de la dienona **A** ca unic enantiomer. Reacția lui **A** cu acetalul cetenei siliolate **1** urmată de reducerea imediată și prelucrarea în mediu apos conduce la formarea cetonei **2**. Acest intermediar este apoi tratat cu clorură de tosil, formând **B**. Ciclizarea în mediu bazic a acestui compus conduce la **C**. În final, reacția lui **C** cu ilida **D** formează  $\beta$ -caryophyllene.



$\beta$ -Caryophyllene (**3**)

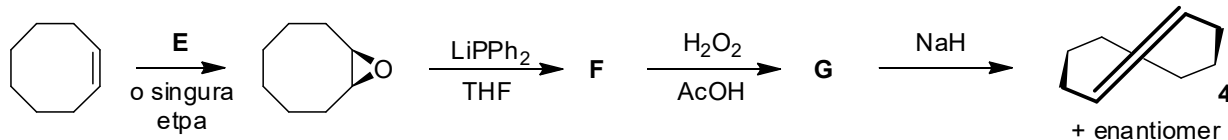


8.1 Scrie formulele structurale ale compușilor A–D, incluzând stereochimia. *Indicație: În reacția A → 2, acetalul cetenei sililate acționează ca nucleofil.*

<p>A <math>C_{10}H_{14}O</math></p>	<p>B</p>
<p>C</p>	<p>D</p>



Una dintre legăturile duble din **2**, precum și din **3** are configurație *trans*, iar molecula este suficient de stabilă ca urmare a mărimii ciclului. *trans*-Ciclooctena (**4**) este molecula cu cel mai mic ciclu care poate acomoda o legătură dublă *trans*. Ea poate fi sintetizată conform schemei de mai jos:



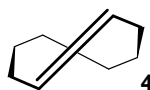
8.2 Scrieți formulele structurale ale reactivului **E** și intermediarilor **F** și **G**, incluzând stereochemia. Pentru **F** și **G**, bifați căsuța corespunzătoare ce indică stereochemia produsului/produșilor.

<p><b>E</b></p>	<p><b>F</b></p> <p> <input type="checkbox"/> achiral  <input type="checkbox"/> un singur enantiomer  <input type="checkbox"/> amestec racemic  <input type="checkbox"/> amestec de diastereoizomeri         </p>
<p><b>G</b></p> <p> <input type="checkbox"/> achiral  <input type="checkbox"/> un singur enantiomer  <input type="checkbox"/> amestec racemic  <input type="checkbox"/> amestec de diastereoizomeri         </p>	

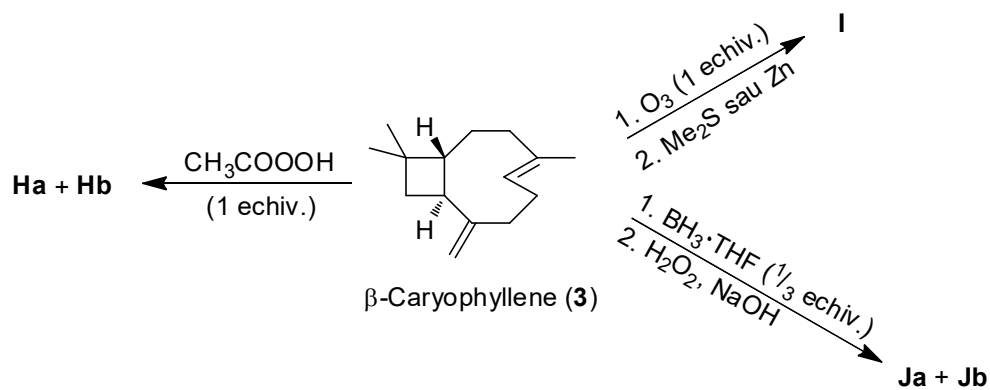




8.3 Scrie structura enantiomerului cicloalchenei **4**.



Cele două legături duble din  $\beta$ -caryophyllene au reactivitate diferită: legătura dublă din ciclu (endociclică) este mai reactivă decât cealaltă (exociclică) datorită tensiunii în ciclu.



8.4 Scrie formulele structurale ale compușilor **Ha + Hb**, **I** și **Ja + Jb**, incluzând stereochemia.  
*Indicație: Ha + Hb și Ja + Jb sunt perechi de diastereoizomeri.*



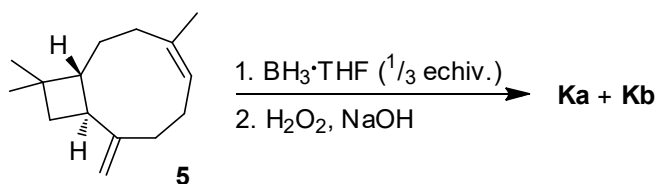
**Ha + Hb**

**I**

**Ja + Jb**



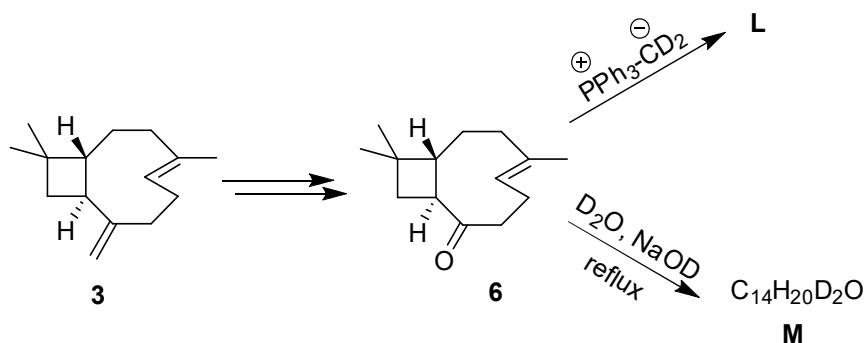
Interesant, reactivitatea legăturilor duble se inversează când isocaryophyllene (**5**) este folosit în locul  $\beta$ -caryophyllene (**3**).



8.5 Scrie formulele structurale ale compușilor **Ka** și **Kb**. Indicație: **Ka + Kb** sunt o pereche de diastereoizomeri.



Compușii marcați izotopic reprezintă instrumente valoroase pentru investigarea mecanismului de reacție și studii spectroscopice de masă și RMN. Să ne uităm la sinteza unor analogi marcați ai  $\beta$ -caryophyllene.

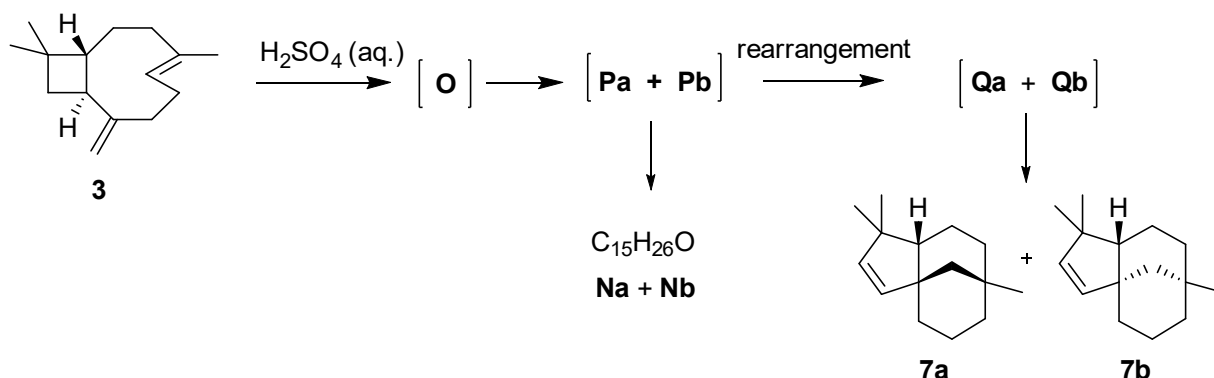


8.6 Scrie formulele structurale ale compușilor **L** și **M**, incluzând stereochimia.



<b>L</b>	<b>M</b> C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> D <sub>2</sub> O
----------	---

$\beta$ -Caryophyllene (**3**) suferă o ciclizare în cataliză acidă, rezultând un amestec complex de produși. Printre aceștia, perechea de diastereoizomeri **Na** + **Nb** și perechea de diastereoizomeri **7a** + **7b** sunt cele mai abundente. Reacția pornește cu protonarea celei mai reactive legături duble interne formând cationul **O**. Acesta ciclizează fără ruperea unei legături simple carbon-carbon și rezultă cationii triciclici diastereoizomerici **Pa** și **Pb**, care prin hidratare, formează alcoolii țintă **Na** și **Nb**. Alternativ, cationii **Pa** și **Pb** suferă o transpoziție, cu ruperea legăturii simple carbon-carbon, la cationii **Qa** și **Qb**, care, prin deprotonare, conduc la compușii **7a** și **7b**.



8.7 Scrie formulele structurale ale celor **trei** intermediari **O**, **Pa**, **Qa**, incluzând stereochimia, care conduc la formarea diastereoizomerului **7a**.



<b>O</b>	<b>Pa</b>
<b>Qa</b>	

8.8 Scrie formulele structurale ale diastereoizomerilor **Na + Nb**.

<b>Na + Nb</b> $C_{15}H_{26}O$
--------------------------------