

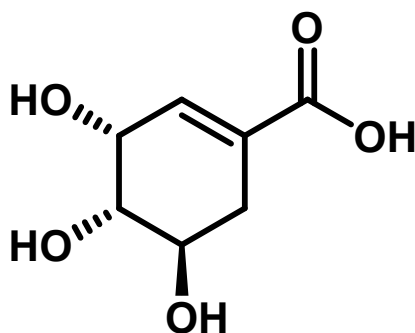
COGNOMS NOM DNI

Poseu a totes les fulles el NOM i COGNOMS EN MAJÚSCULES i el vostre DNI.
Aquest examen consta de 4 preguntes i avalua la part recuperable del PA5.
Utilitzeu només el full assignat a cada pregunta per tal de respondre-la.
Si escau, en cada full podeu escriure per davant i per darrera.

- Només es corregirà el que estigui escrit en bolígraf.
- Si no s'indica el contrari, cal raonar breument totes les respostes.
- Les parts recuperables juntes computen un 60% de la nota de l'assignatura i les parts no recuperables un 40%.

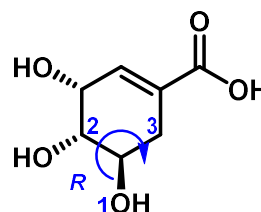
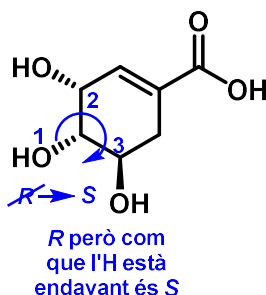
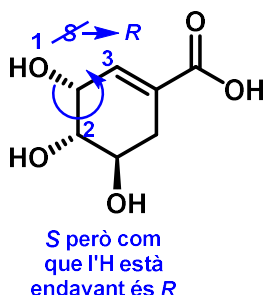
Nota important: La còpia, trànsit d'informació, la **tinència** d'un mòbil o aparell similar (*smartphone*, tauleta, audífon, rellotge intel·ligent, rellotge o calculadora de text, etc.) durant la prova comportarà suspendre l'examen amb una nota de zero, sense perjudici d'estendre la penalització més enllà, d'acord amb els articles de la *Normativa sobre Organització, Desenvolupament i Avaluació dels Estudis de Grau de la Facultat de Ciències* i de la *Normativa Reguladora dels Processos d'Avaluació i Qualificació dels Estudiants* de la Universitat de Girona.

R1) (10 punts) A continuació es mostra l'estructura de l'àcid (-)-shikímic, que es pot obtenir de l'anís estrellat i s'utilitza com a reactiu de partida per a la síntesi de l'antiviral oseltamivir. Responen a les preguntes a continuació referent a aquest compost:



Àcid (-)-shikímic

a) Determineu la configuració absoluta de tots els seus carbonis estereogènics.

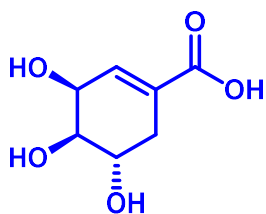


b) Què indica el símbol (-) en el nom d'aquest compost?

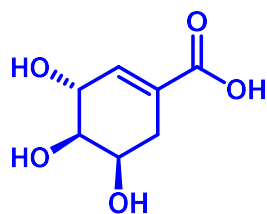
Indica que és un compost levogir, és a dir, que rota el pla de la llum polaritzada cap a l'esquerre.

c) Dibuixeu l'enantiòmer i un diastereoisòmer de l'àcid (-)-shikímic.

COGNOMS NOM DNI

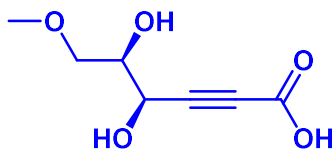


Enantiòmer de
l'àcid (-)-shikímic



Diastereoisòmer de
l'àcid (-)-shikímic

d) Dibuixeu un isòmer constitucional de grup funcional de l'àcid (-)-shikímic.

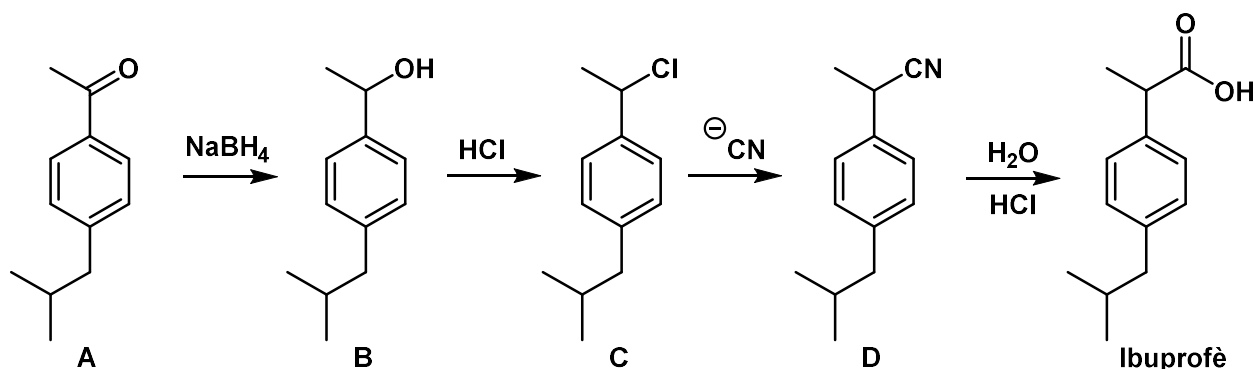


e) Creieu que l'àcid (-)-shikímic és soluble en aigua? Justifiqueu la vostra resposta.

Si que és soluble en aigua perquè té múltiples grups funcionals (alcohols i l'àcid carboxílic) que poden interaccionar mitjançant ponts d'hidrogen amb l'aigua.

COGNOMS NOM DNI

R2) (10 punts) A continuació es mostra una possible ruta sintètica per preparar l'ibuprofè. Contesteu a les preguntes que segueixen:



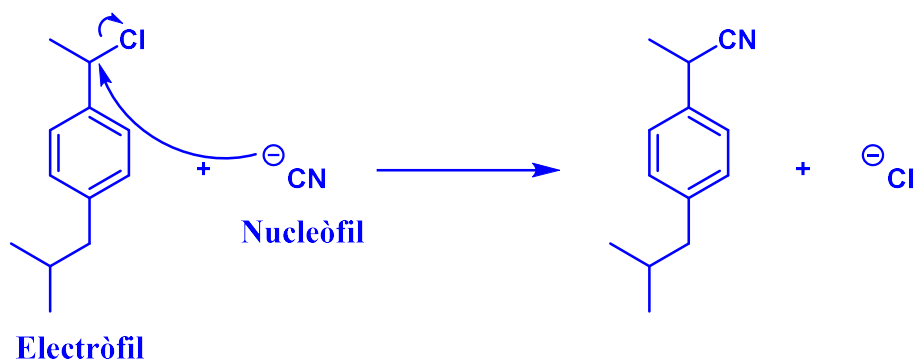
a) Indica els grups funcionals presents en els compostos A, B, C, D i l'ibuprofè.

A conté una cetona, B conté un alcohol, C conté un halur d'alquil, D un nitril i l'ibuprofè conté un grup àcid carboxílic.

b) Quin dels passos sintètics mostrats correspon a una reducció? Justifiqueu-ho en base al grau d'oxidació dels grups que es transformen.

El pas d'A a B correspon a una reducció d'una cetona (grau d'oxidació 2 en el carboni carbonílic) a un alcohol secundari (grau d'oxidació 1).

c) El pas de C a D és una substitució nucleofílica. Indiqueu quin és l'electròfil i quin és el nucleòfil i representeu mitjançant fletxes el moviment dels electrons.



d) Quin dels dos compostos A o B creieu que tindrà un major punt d'ebullició? Justifiqueu la vostra resposta.

B tindrà un major punt d'ebullició que A perquè dues molècules de B poden establir ponts d'hidrogen, mentre que dues molècules d'A només poden establir interaccions dipol-dipol. Les interaccions per pont d'hidrogen són més fortes que les interaccions dipol-dipol.

COGNOMS NOM DNI

R3) (10 punts) Considereu quatre elements que anomenarem Γ , Θ , Π i Ω . A partir de les dades que teniu a continuació:

- Escriuiu les seves configuracions electròniques i decidiu a quin període, grup i bloc de la taula periòdica pertanyen.
- Quin dels dos primers element és més dur? Calcula i raona la resposta respecte al comportament habitual de la duresa a la taula periòdica.
- Raona quin dels cations $3+$ dels dos primers elements és el més polaritzant.
- Ordena els òxids dels quatre elements en ordre creixent de basicitat. Algun d'ells és un bon candidat a ser amfòter?
- Pels següents complexos, indica raonadament la geometria més probable i la hibridació que la explicaria: $[\Gamma(\text{OH})_4]^-$, $[\Theta\text{Cl}(\text{NH}_3)_3]$, $[\Pi\text{Cl}_4]$ i $[\Omega(\text{H}_2\text{O})_6]^+$

Dades: $Z_\Gamma = 13$, $Z_\Theta = 27$, $Z_\Pi = 40$ i $Z_\Omega = 55$. $r_{\Gamma^{3+}} \approx r_{\Theta^{3+}} \approx 54$ pm.

Element	El ₁ (kJ/mol)	AE ₁ (kJ/mol)
Γ	577	42
Θ	758	64

Resposta:

- Γ : $[\text{Ne}]3s^23p^1 \rightarrow 3^{\text{r}}$ període, bloc p (grup 13)
 Θ : $[\text{Ar}]4s^23d^7 \rightarrow 4^{\text{rt}}$ període, bloc d (grup 9)
 Π : $[\text{Kr}]5s^24d^2 \rightarrow 5^{\text{è}}$ període, bloc d (grup 4)
 Ω : $[\text{Xe}]6s^1 \rightarrow 6^{\text{è}}$ període, bloc s (grup 1)



- La duresa es defineix com: $\eta = \frac{1}{2} (EI_1 - AE_1)$; per tant: $\eta_\Gamma = \frac{1}{2} (577 - 42) = 267.5$ kJ/mol; $\eta_\Theta = \frac{1}{2} (758 - 64) = 347.0$ kJ/mol. És més dur Θ . Γ està més a la dreta i amunt que Θ , i segons la regla general hauria de ser el més dur. Realment el més dur és Θ , a causa de la seva gran EI, en ser un metall de transició (La Z^* sobre els electrons de valència augmenta de esquerra a dreta als períodes de transició \rightarrow veure figura anterior).
- Segons la 1^a regla de Fajans, el poder polaritzant és $\phi = \frac{Z_{\text{catió}}^+}{r_{\text{catió}}}$, on $Z_{\text{catió}}^+$ és la càrrega del catió en cee i $r_{\text{catió}}$ el seu radi en nm. Segons això, $Z_{\Gamma^{3+}}^+ = Z_{\Theta^{3+}}^+ = 3$ cee; $r_{\Gamma^{3+}} \approx r_{\Theta^{3+}} \approx 54$ pm i per tant $\phi_{\Gamma^{3+}} \approx \phi_{\Theta^{3+}}$. Per diferenciar-los hem de recórrer a la 3^a regla de Fajans que diu que el catió amb més electrons a la capa de valència és el més polaritzant. Donades les configuracions electròniques dels dos cations: Γ^{3+} : $[\text{Ne}] \rightarrow$ cap electró de valència; Θ^{3+} : $[\text{Ar}]4s^03d^6 \rightarrow 6$ electrons de valència; el més polaritzant serà el Θ^{3+} .
- D'una forma simplificada es pot dir que a major caràcter metàl·lic d'un element, major basicitat del seus òxids. Per una altra part, també de forma simplificada, el caràcter metàl·lic augmenta en augmentar la grandària atòmica i en disminuir l'electronegativitat atòmica. Tenint en compte el comportament dels radis atòmics i de l'electronegativitat a la taula periòdica (veure figura anterior): Caràcter metàl·lic: $\Gamma < \Theta < \Pi < \Omega \rightarrow$ Basicitat dels òxids: $\Gamma < \Theta < \Pi < \Omega$. Γ es troba prop de la zona de separació entre metalls i no metalls \rightarrow òxid amfòter.

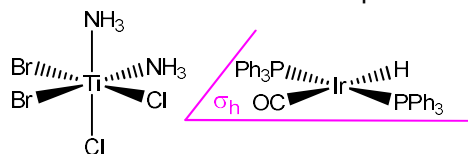
COGNOMS NOM DNI

- e) $[\Gamma(\text{OH})_4]^-$: Element del bloc p \rightarrow tetraèdric, sp^3 (orbitals de valència s i p)
 $[\Theta\text{Cl}(\text{NH}_3)_3]$: Element de transició a la zona del Pd^{2+} i Pt^{2+} (configuracions d^8) \rightarrow pla quadrat, dsp^2 o d^2p^2
 $[\Pi\text{Cl}_4]$: Element de transició \rightarrow Configuració $[\text{Kr}]5s^04d^0 \rightarrow$ tetraèdric, sd^3
 $[\Omega(\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$: Element del bloc s \rightarrow octaèdric, d^2sp^3

COGNOMS NOM DNI

R4) (10 punts) Respon raonadament a les següents preguntes:

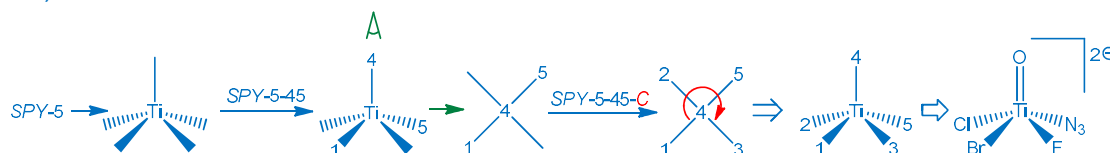
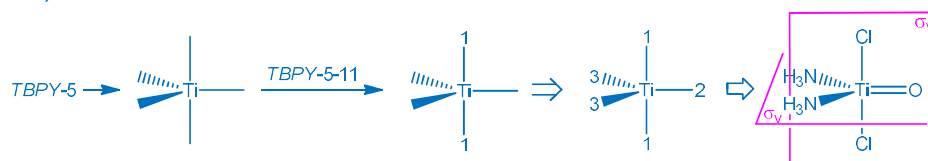
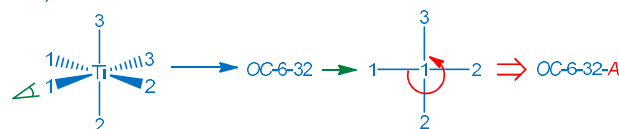
- a) Dibuixa els següents dos complexos: (*SPY-5-45-C*)-Ca[TiBrClF(N₃)O] i (*TBPY-5-11*)-[TiCl₂O(NH₃)₂]
 b) Construeix la notació estereoquímica dels dos següents complexos:



- c) Dibuixa els enantiòmers dels complexos dels apartats anteriors i demostra la seva configuració absoluta

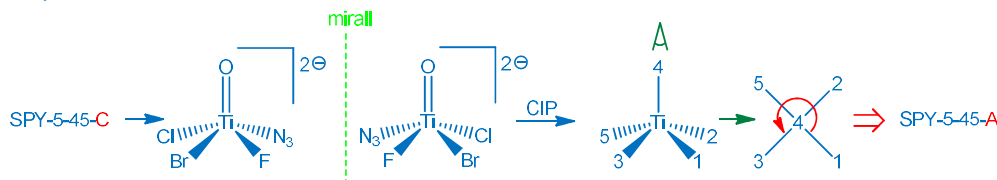
Dades: Z_H = 1, Z_C = 6, Z_N = 7, Z_O = 8, Z_F = 9, Z_P = 15, Z_{Cl} = 17, Z_{Br} = 35. N₃⁻: lligand azido. O²⁻: lligand òxido.

Resposta:

a.1) CIP: Br⁻ → 1; Cl⁻ → 2; F⁻ → 3; O²⁻ → 4; N₃⁻ → 5a.2) CIP: Cl⁻ → 1; O²⁻ → 2; NH₃ → 3b.1) CIP: Br⁻ → 1; Cl⁻ → 2; NH₃ → 3b.2) CIP: PPh₃ → 1; CO → 2; H⁻ → 3

c) Els complexos dels apartats a.2) i b.2) són complexos no quirals en contenir un plans de simetria (σ_v i σ_h , respectivament). Conseqüentment no tenen enantiòmer.

c.1)



c.2)

