Prova de Com	plements de	Química.	Grau	de (Química

COGNOMS	NOM	. DNI
---------	-----	-------

Poseu a totes les fulles el <u>NOM i COGNOMS EN MAJÚSCULES</u> i el vostre DNI. Aquest examen consta de 4 preguntes. 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 70% de la nota de l'assignatura i les parts no recuperables un 30%.

Nota important: La còpia, trànsit d'informació, la **tinença** 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.

Part No Recuperable

- NR) (10 punts) Utilitzant les dades que teniu a continuació, responeu raonadament a les següents qüestions:
- a) Quin és el comportament general de la primera energia de ionització en moure's per un període de la taula periòdica?
- b) Es compleix això en comparar el magnesi amb l'alumini? Per què?
- c) Quin dels dos elements és més reductor? Per què?
- **d)** En conseqüència a la resposta a l'apartat anterior, quin dels dos elements té més caràcter metàl·lic i quin presentarà l'òxid més bàsic?

Dades Mg: Z = 12; EI_I = 737 kJ/mol; Z_{3s}^* = 3.308; $E^0(Mg^{2+}/Mg)$ = -2.37 V Dades Al: Z = 13; EI_I = 577 kJ/mol; Z_{3v}^* = 4.066; $E^0(Al^{3+}/Al)$ = -1.68 V

Part Recuperable

R1) (10 punts) Considerant els següents complexos:

- i) di(carbonil)diclorurobis(trifenilfosfina)Fe(II)
- ii) bromuroclorurofluoruroioduroniquelat(2-) de potassi
- iii) [PdBrCl(NH₃)(OH₂)]
- iv) $[Cr(CO)_4(SCN)_2](NO_3)$
- a) Formuleu i) i ii) i anomeneu iii) i iv)
- b) Suposeu que ii) és tetraèdric i iii) planoquadrat:
 - b1) Quin dels dos complexos presentaria estereoisomeria geomètrica? Representeu i anomeneu els dos diastereoisòmers
 - b2) Quin dels dos presentaria estereoisomeria òptica? Representeu i anomeneu els dos enantiòmers
- c) Sabent que i) i iv) són complexos octaèdrics:
 - c1) Quin dels dos pot presentar isomeria òptica? Representeu i anomeneu els enantiòmers. Representeu també un diastereoisòmer no quiral
 - c2) El que no presenta isomeria òptica, presenta algun tipus d'estereoisomeria?
 - c3) Algun dels dos pot tenir algun isòmer estructural d'enllaç? En cas afirmatiu representeu un d'aquests isòmers
- **d)** Entre i) (Fe^{II}, d⁰) i ii) (Ni^{II}, d⁸), quin té més possibilitats de ser paramagnètic? Per què?

Dades:

àtom	С	N	0	F	Р	S	CI	Br	1
Z	6	7	8	9	15	16	17	35	53

R1):

[Fe(CO)₂Cl₂(PPh₃)₂] a) K₂[NiBrCIFI]

amminaaquabromurocloruropal·ladi(II) ó amminaaquabromurocloruropal·ladi nitrat de tetracarbonilbis(tiocianato- κ S)crom(III) ó nitrat de

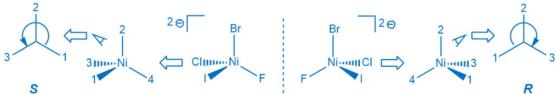
tetracarbonilbis(tiocianato- κ S)crom(1-) ó nitrat de tetracarbonilbis(tiocianato-

b) b1) Les quatre posicions d'un tetraedre són equivalents → no pot presentar isòmers geomètrics. Per tant seria iii):



(lligands aniònic mutuament en trans) (lligands aniònic mutuament en cis)

b2) ii) presentaria un pla de simetria (el pla de la molècula), i no seria quiral. En canvi iii) seria un centre tetraèdric amb quatre substituents diferents (centre asimètric):



c1) En no tenir cicles quelat, per presentar isomeria òptica hi han d'haver un mínim de tres lligands c) diferents. En el cas de iv), al tenir quatre carbonils, es posin com es posin sempre apareix un pla de simetria. Per tant el compost que pot donar formes quirals ha de ser i) i per fer-ho hem d'evitar

posicionar lligands iguals en posicions trans (diametralment oposades):

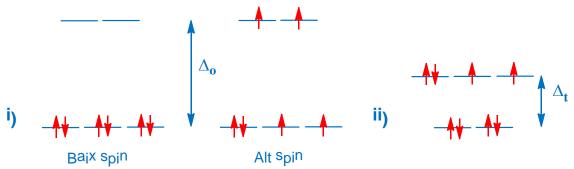
Un diastereoisòmer no quiral serà qualsevol isòmer geomètric que tingui dos lligands iguals en posicions *trans*, creant així un pla de simetria, per exemple:

c2) Sí, presenta isomeria geomètrica cis/trans:

(Iligands aniònic mutuament en cis) (Iligands aniònic mutuament en trans)

c3) Sí, iv), ja que porta lligands ambidentats, els tiocianats que es poden unir pel sofre (tiocianat ó tiocianat- κ S) o pel nitrogen (isotiocianat ó tiocianat- κ N):

d) En general, com que $\Delta_t \approx \frac{1}{2} \Delta_0$, el complex tetraèdric, ii), té més possibilitats de ser paramagnètic que el complex octaèdric i). A més, en el cas de i), que és un d^6 , per ser paramagnètic hauria de ser un complex d'alt spin. En canvi, el complex ii), que és un d^6 , necessàriament ha de ser paramagnètic (alt spin = baix spin).



R2) (10 punts) Responeu a les següents preguntes referents als compostos A-L que es mostren a continuació:

a) Completeu la taula següent amb la informació referent als grups funcionals dels compostos **A-L**. En el cas de les amines i els alcohols, indiqueu si són primaris, secundaris o terciaris:

Compost	Grup Funcional	Compost	Grup Funcional
Α	Amina terciària	Н	Àcid carboxílic
В	Alcohol primari	J	Amina primària
С	Èster	K	Amida
F	Èter	L	Èter
G	Cetona		

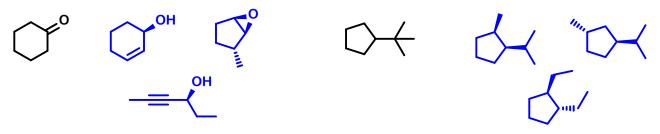
b) Anomeneu els compostos següents:

Compost	Nom
В	2-metil-1-propanol o isobutanol
С	acetat d'etil o etanoat d'etil
G	ciclohexanona

c) En relació a la seva habilitat per formar ponts d'hidrogen, classifiqueu els compostos **A-L** en una de les categories següents:

	Compostos que poden actuar tant	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
1	com a donadors com a acceptors	participar en ponts d'hidrogen
d'hidrogen	de pont d'hidrogen	
A, C, F, G, K, L	B, D, H, J	I, E

d) Dibuixeu un isòmer de grup funcional del compost ${\bf G}$ i un isòmer de posició del compost ${\bf E}$ que siguin òpticament actius (quirals).



e) Escolliu un dels compostos A-L i dibuixeu-ne un isòmer que sigui una forma meso.







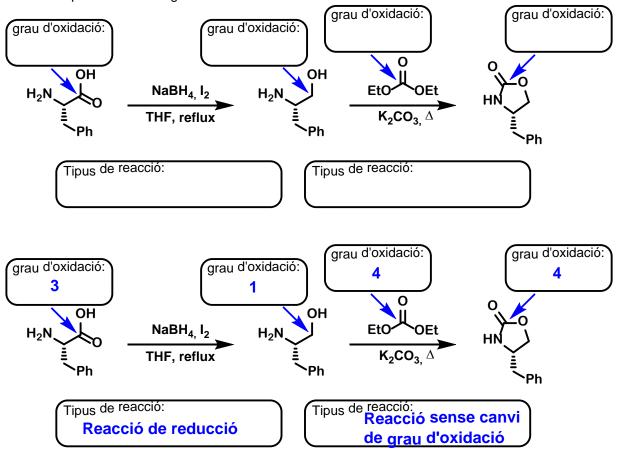






R3) (10 punts) Un auxiliar quiral és una molècula òpticament activa que s'incorpora temporalment en una molècula per tal de controlar l'estereoselectivitat d'una reacció. Responeu a les següents preguntes que fan referència a la síntesi d'un auxiliar quiral.

a) En la síntesi que es mostra a continuació, indiqueu el grau d'oxidació dels carbonis assenyalats amb una fletxa i indiqueu per a cada una de les reaccions, si es tracta d'una reacció d'oxidació, reducció o d'una reacció en la qual no canvia el grau d'oxidació.



b) Per la primera etapa que es mostra a continuació, indiqueu els canvis d'hibridació i geometria al passar de reactius a productes.

Només canvia la hibridació i geometria d'un dels carbonis, concretament el carboni carboxílic del reactiu, que té hibridació sp2 i geometria plana trigonal, passa al producte a carboni amb hibridació sp3 i geometria tetraèdrica.

c) Un dels passos del mecanisme de la reacció de la segona etapa es mostra a continuació. Aquesta reacció es pot explicar per l'atac d'un nucleòfil a un electròfil. Indiqueu quin àtom actua com a centre electròfil i quin com a nucleòfil i dibuixeu amb una fletxa el/s corresponent/s moviment/s d'electrons. Nota: El mecanisme d'una reacció és el conjunt d'etapes en les quals es desenvolupa una reacció química.

d) El producte de partida de la síntesi és un aminoàcid, la fenilalanina. Dibuixa els dos enantiòmers de la fenilalanina en projecció de Fischer i indica per cada un d'ells si la configuració és D o L.

COOH
$$H_2N \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} H$$
 $H \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} NH_2$ CH_2Ph CH_2Ph CH_2Ph