



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

Chimie anorganică

Subiect

(20 de puncte)

1. _____ (12 puncte)

Structurile multor compuși anorganici pot fi descrise apelând la așa-numitele prototipuri structurale. De exemplu, oxidul de nichel, NiO, are o structură cristalină de tip NaCl.

În Figura 1 este reprezentat un alt prototip structural, în care ionii metalici (A) sunt reprezentați prin sfere gri, iar anionii (B) prin sfere roșii.

a) *Care este raportul A:B în această structură?*

Sulfura de zinc (blenda) are o structură de tip diamant.

b) *Descrieți structura blendei indicând sferele de coordinare ale cationilor și anionilor.*

Polimerii de coordinare sunt structuri extinse (mono-, bi- și tridimensionale), în care ionii metalici sunt uniți prin liganzi în punte. În Figura 2 este reprezentată structura compusului cu formula $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ (Fe^{II} , verde; Fe^{III} , roșu; K^+ , galben). Ionii metalici sunt uniți prin punți cianură: $Fe^{II}-CN-Fe^{III}$.

c) *Care este prototipul structural care descrie structura $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$?*

d) *Ce structură prezintă compusul $Zn(CN)_2$, dacă ionul de zinc are aceeași geometrie de coordinare ca în blendă? Desenați un fragment din această structură.*

Cianoformul, este un compus organic cu caracter acid, formând un anion, $C_4N_3^-$, în care sarcina negativă este delocalizată.

e) *Desenați structurile Lewis ale cianoformului și anionului $C_4N_3^-$.*

Un polimer de coordinare este construit din ioni Ni^{2+} și liganzi $C_4N_3^-$. În compusul rezultat, toți atomii de azot sunt echivalenți.

f) *Ce prototip structural, din cele amintite mai sus, va descrie structura acestui polimer de coordinare?*

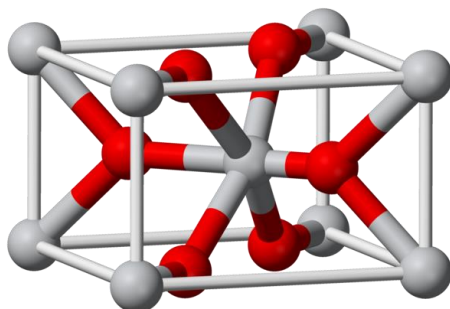


Figura 1

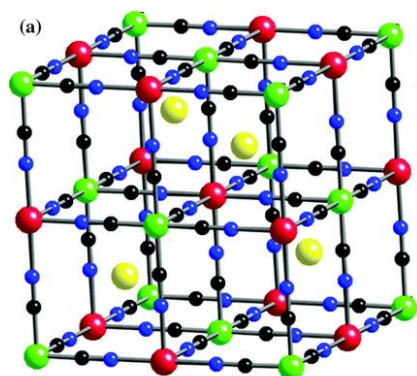


Figura 2

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) are un impact uriaș asupra chimiei, fiind o metodă extrem de utilă în investigarea structurală a compușilor ce conțin elemente cu izotopi activi RMN. Dacă inițial studiile erau limitate în principal la nuclee cu spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ și abundență naturală foarte ridicată - ^1H (99,985%, ^{19}F (100%) sau ^{31}P (100%) -, și în mai mică măsură ^{13}C (1,108%), dezvoltarea rapidă a acestei metode permite în prezent efectuarea de studii utilizând un număr mare de nuclee active RMN nu doar ale unor nemetale (^{10}B și ^{11}B , ^{15}N , ^{29}Si , ^{77}Se , etc.), dar și ale numeroase metale (^6Li și ^7Li , ^{27}Al , ^{111}Cd și ^{113}Cd , ^{117}Sn și ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{199}Hg , ^{205}Tl , ^{207}Pb , sau ^{103}Rh , ^{107}Ag și ^{109}Ag , ^{195}Pt , etc.). Ca urmare, utilizarea acestei metode s-a extins de la chimia organică și biochimie, la chimia anorganică și mai ales la cea organometalică, utilizând chiar și izotopi cu $I > \frac{1}{2}$ și abundență naturală relativ scăzută.

(a) În spectrul măsurat pentru un anumit izotop activ RMN, ^nA , se vor observa doar semnale de rezonanță ale nucleelor A, respectiv cuplajele acestora cu nuclee active RMN ale altor elemente prezente în compusul studiat. Considerând abundența izotopului ^1H practic 100% și știind că fluorul are un izotop activ RMN, ^{19}F ($I = \frac{1}{2}$, abundență naturală 100%), iar staniul are doi izotopi activi RMN, ^{117}Sn ($I = \frac{1}{2}$, abundență naturală 7,61%), și ^{119}Sn ($I = \frac{1}{2}$, abundență naturală 8,58%):

(a.1) precizați numărul de semnale de rezonanță observate în spectrul ^1H RMN al compusului din Figura 3, indicați raportul de integrală între aceste semnale de rezonanță, respectiv multiplicitatea acestora (se vor considera doar cuplajele ^2J între nuclee active RMN);

(a.2) simulați grafic fiecare semnal de rezonanță, indicați raportul de integrală între componentele (ramurile) unui semnal, respectiv precizați izotopii care determina cuplajul/cuplajele ^2J și modul de calcul al acestora (indicați între ce ramuri ale unui semnal se calculează constanta de cuplaj ^2J).

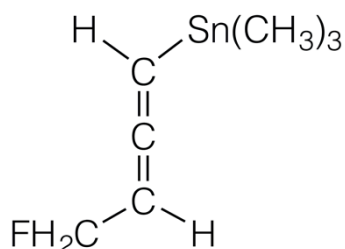


Figura 3

Autor:

Acad. Marius Andruh

Acad. Cristian Silvestru

Succes!