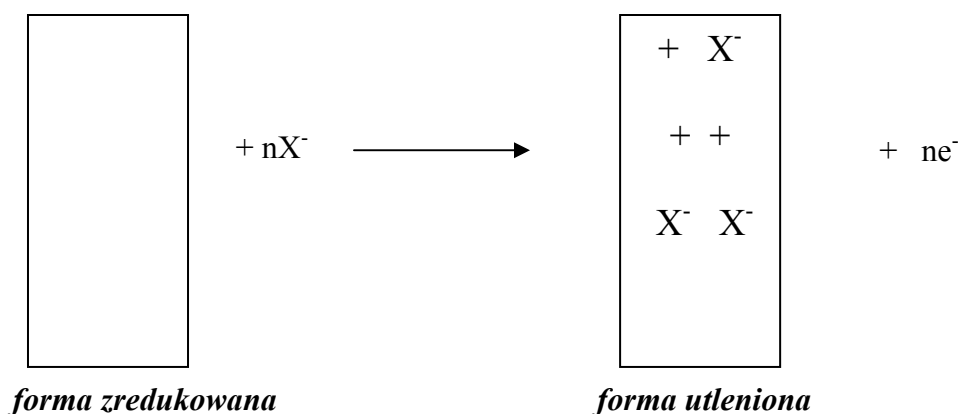




2. Oblicz grubość warstwy polipirołu otrzymanego na płaskiej elektrodzie o powierzchni  $0,5 \text{ cm}^2$ , jeśli syntezę prowadzono przy użyciu prądu  $0,5 \text{ mA}$  w ciągu  $20 \text{ minut}$  (*gęstość polipirołu wynosi  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , zakładamy  $100\%$  wydajność reakcji*).
3. Istotną cechą polipirołu jest jego zdolność odwracalnego utleniania i redukcji. W procesie utleniania wytwarzane są dodatnio naładowane nośniki prądu, których ładunek jest kompensowany anionami,  $X^-$ , pochodzącymi z roztworu elektrolitu:



Oznacza to możliwość nagromadzenia ładunku i jego późniejszego odzyskania. Dzięki temu polipiroł może znaleźć zastosowanie w bateriach i akumulatorach.

Analiza próbki polipirołu utlenionego w roztworze  $\text{KCl}$  wykazała, że zawiera ona średnio 3 atomy (jony) chloru na każde 100 atomów zawartych w próbce. Oblicz, na ile merów przypada jeden ładunek dodatni. Zakładając, że próbka taka stanowi materiał katodowy w akumulatorze oblicz, jaki ładunek (w przeliczeniu na jednostkę masy polimeru) można uzyskać na drodze jej redukcji. Porównaj tę wartość z ładunkiem (również na jednostkę masy) uzyskiwanym z typowego akumulatora ołowiowego o pojemności  $40 \text{ amperogodzin}$  i masie katod ołowianych wynoszącej  $4 \text{ kg}$ .

4. Polimery przewodzące mogą również znaleźć zastosowania analityczne. Zakładając, że na elektrodzie obecna jest zarówno forma utleniona polipirołu jak i zredukowana, wyprowadź równanie wiążące potencjał takiej elektrody ze stężeniem anionów w roztworze. Jakie było

stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  w roztworze, jeżeli potencjał elektrody pokrytej warstwą poliprolu, wprowadzonej do tego roztworu wynosił 305 mV ? Potencjał tej samej elektrody zanurzonej w roztworze KCl o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  wynosił 243 mV.

## Zadanie 2

### Synteza i analiza związku kompleksowego

**A.** Metaliczny pierwiastek **X** rozтворя się w rozcieńczonym roztworze HCl z wydzieleniem wodoru. Po odparowaniu części roztworu wydzielili się kryształy uwodnionej soli **Y**. Ogrzewając porcję tych kryształów o masie 6,00 g w celu całkowitego odwodnienia stwierdzono, że ich masa osiąga minimalną wartość 3,28 g. Z pozostałej części uwodnionych kryształów pobrano dwie identyczne próbki o masie 100 mg każda do oddzielnych kolbek Erlenmeyera i rozpuszczono w wodzie. Jedną z tych próbek zmiareczkowano argentometrycznie, zużywając  $15,25 \text{ cm}^3$   $0,0551 \text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Drugą próbkę zmiareczkowano kompleksometrycznie, zużywając  $8,24 \text{ cm}^3$   $0,0510 \text{ mol/dm}^3$  roztworu EDTA.

1. Na podstawie powyższych danych zidentyfikuj pierwiastek **X** i jego sól **Y**. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.

**B.** Ciekły związek chemiczny **Z** o zapachu przypominającym amoniak zawiera w cząsteczce 13,44 % H, 39,95 % C i 46,61 % N. Wodny roztwór tej substancji wykazuje odczyn zasadowy. Próbkę roztworu zawierającą 21,6 mg związku **Z** miareczkowano  $0,1000 \text{ mol/dm}^3$  roztworem kwasu solnego i zaobserwowano, że krzywa miareczkowania wykazuje dwa następujące po sobie punkty równoważności - pierwszy dla  $V_{\text{HCl}} = 3,59 \text{ cm}^3$  a drugi – dla  $V_{\text{HCl}} = 7,18 \text{ cm}^3$ .

2. Na podstawie powyższych informacji zidentyfikuj związek **Z** i zaproponuj jego wzór strukturalny. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.

**C.** Próbkę kryształów **Y** rozpuszczono w wodnym roztworze **Z** i przez kilka godzin przepuszczano przez ten roztwór powietrze, po czym dodano nieco kwasu solnego i całość

zależono do rozpoczęcia krystalizacji. Wydzielone kryształy rozpuszczono w wodzie i dodano niewielką ilość  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , co spowodowało wytrącenie kryształów ubocznego produktu, które odsączono jako zbędne. Do pozostałego przesączu dodano następnie odpowiednią ilość bromku sodu, co spowodowało wytrącenie żółtych kryształów ostatecznego produktu – jednordzeniowego związku kompleksowego **T**. Odsączone kryształy **T** wysuszono dla całkowitego pozbawienia ich wody krystalizacyjnej. Analiza elementarna wykazała, że bezwodny **T** zawiera 12,30 % wag. **X**, 5,07 % wag. wodoru, 50,04 % wag. bromu, 17,55 % wag. azotu i 15,04 % wag. węgla. Roztwór  $\text{AgNO}_3$  wytrąca z roztworu **T** lekko żółtawy osad. Roztwór **T** wykazuje zapach podobny do amoniaku dopiero po dodaniu stężonego  $\text{NaOH}$  i ogrzaniu.

3. Ustal wzór sumaryczny związku **T**, podaj jon centralny, skład jonu kompleksowego i pozostałych jonów. Odpowiedź uzasadnij na podstawie odpowiednich obliczeń, analizy danych doświadczalnych i przebiegu syntezy.

**D.** Badając dalej produkt **T** stwierdzono, iż powstaje on w postaci mieszaniny izomerów, które można rozdzielić na drodze odpowiednich reakcji chemicznych.

4. Określ typ izomerii odpowiadający kompleksowi **T**, naszkicuj wzory przestrzenne możliwych izomerów i ustal, czy i jakie elementy symetrii (osie, płaszczyzny, środek symetrii) wykazuje omawiany tu jon kompleksowy.

Masy molowe: H – 1,01; C – 12,01; N – 14,01; O – 16,00; Br – 79,90 g/mol, Cl – 35,45 g/mol.

Pozostałe masy molowe- w załączonym układzie okresowym.

### **Zadanie 3**

#### **Analiza spektralna**

Związki **A** i **B** są izomerami. Związek **B** można otrzymać ze związku **A** w wyniku reakcji ze związkiem **C**.

Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C** wraz z usadnieniami wyprowadzonych struktur (podać tok rozumowania) oraz zapis wymienionej reakcji, dysponując następującymi danymi:

a) Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku **A** wykazuje tylko dwa sygnały:

$\delta_{A1} = 1,2$  ppm, dublet, względna intensywność 6;

$\delta_{A2} = 3,1$  ppm, septet, względna intensywność 1.

W widmie w podczerwieni związku **A** obserwuje się intensywne pasmo  $1740\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$ .

W widmie MS tego związku pasmo macierzyste ma wartość 158 m/e.

b) Substancja **C** jest związkiem dwufunkcyjnym, a jedna z reszt funkcyjnych to grupa hydroksylowa.

c) W widmie w podczerwieni związku **B** występują dwa pasma charakterystyczne:  $1710$  i  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

d) Związki **B** i **C** wykazują pozytywny test z jodem w środowisku zasadowym (tworzenie osadu jodoformu).

e) Związki **A**, **B** ani **C** nie zawierają asymetrycznych atomów węgla.

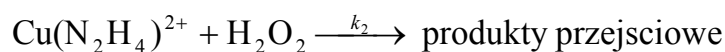
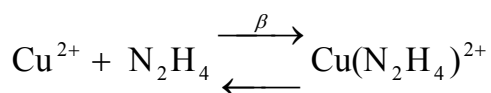
#### Zadanie 4

##### Kinetyka reakcji katalitycznych – ciąg dalszy

Rozwiązując jedno z zadań II etapu zapoznałeś (-aś) się z prostą analizą kinetyki utleniania hydrazyny przez nadtlenek wodoru, w obecności  $\text{Cu}^{2+}$  jako katalizatora. Analiza ta doprowadziła do równania kinetycznego  $v_0 = k \times C(\text{H}_2\text{O}_2) \times C(\text{Cu}^{2+})$ , gdzie  $v_0$  oznacza początkową szybkość reakcji, a  $C$  - całkowite (początkowe) stężenia reagentów. Ze względu na istotne znaczenie utleniania hydrazyny dla napędu raketowego warto jest poznać dalsze szczegóły mechanizmu tej reakcji, który można zapisać w postaci sekwencji dwóch etapów<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup> W porównaniu z oryginalną wersją zadania końcowe produkty reakcji w drugim etapie zostały zastąpione przez „produkty przejściowe” dla zachowania eksperymentalnie potwierdzonej stechiometrii najwolniejszego etapu. Produkty przejściowe nie zostały jednoznacznie zidentyfikowane, a pełny mechanizm reakcji jest bardziej skomplikowany i składa się więcej niż z 2 etapów (*przyp. red.*).



gdzie  $\beta$  oznacza stałą (szybko ustalającej się) równowagi kompleksowania, a  $k_2$  jest stałą szybkości drugiego, powolnego etapu. Wystarczające dla znacznego przyspieszenia tej reakcji stężenie katalizatora może być nawet  $10^4 - 10^5$  razy niższe od stężeń substratów.

- Substraty tej reakcji wchodzą w równowagi kwasowo-zasadowe z udziałem form  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  ( $\text{p}K_{\text{a}1} = 8,07$ ) oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{p}K_{\text{a}1} = 11,6$ ); (a) Wyprowadź równanie na stężenie jonów wodorowych w roztworze zawierającym jednocześnie  $\text{N}_2\text{H}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  o znanych *całkowitych* stężeniach (pomiń: autodysocjację wody, wpływ mocy jonowej i zastosuj ewentualnie inne, uzasadnione uproszczenia); (b) Oblicz pH (z dokładnością do 0,1 jednostki) roztworu o  $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$  oraz  $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- Napisz równanie opisujące zależność szybkości reakcji od stężeń reagentów biorących udział w jej najwolniejszym etapie.
- Na podstawie równania z p. 2 i podanego wyżej mechanizmu wyprowadź - bardziej ogólne niż w II etapie zawodów ( $v_0 = k \times C(\text{H}_2\text{O}_2) \times C(\text{Cu}^{2+})$ ) - równanie kinetyczne dla badanej reakcji, wiążące jej początkową szybkość z całkowitymi (początkowymi) stężeniami wszystkich reagentów.
- (a) Wykaż, że dla danych w zadaniu warunków eksperymentalnych ( $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ ) można to ogólne równanie uprościć do postaci, jaka wynikała z rozwiązania zadania na II etapie.  
(b) Odpowiedz na pytanie: jaka jest zależność między stałą szybkości najwolniejszego etapu ( $k_2$ ) a stałą szybkości  $k$  wyznaczonej przez Ciebie w etapie II?
- Badania kinetyki tej reakcji w temperaturach  $T_1 = 288 \text{ K}$  i  $T_2 = 308 \text{ K}$  doprowadziły do wyznaczenia stałych szybkości:  $k(T_1) = 142 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$  oraz  $k(T_2) = 293 \text{ dm}^3/(\text{mol} \times \text{s})$ . Wyznacz energię aktywacji tego procesu (z dokładnością do 0,1 kJ/mol).

Stała gazowa  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ , stała trwałości kompleksu  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$  :  $\log \beta = 4,2$ .

## Zadanie 5

### *Inhibitor termolizyny*

Fosforoamidon to naturalny inhibitor enzymu termolizyny, proteazy występującej w jednokomórkowych organizmach chłodnych wód oceanicznych.

Na podstawie poniższych danych :

1. wzór sumaryczny soli disodowej fosforoamidonu:  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{P}$ ;
2. w skład tego związku wchodzi dipeptyd leucylotryptofan, monosacharyd L-ramnoza oraz reszta kwasu fosforowego(V);
3. N-koniec dipeptydu związany jest wiązaniem amidowym (fosforoamidowym) z resztą fosforanową;
4. grupa fosforanowa związana jest również (wiązaniem estrowym) z monosacharydem;
5. Test na cukry redukujące z fosforoamidonem wypada negatywnie;
6. Po reakcji wyczerpującego metylowania, a następnie całkowitej hydrolizy fosforoamidonu otrzymuje się 2,3,4-tri-O-metylowaną L-ramnozę (oraz inne produkty niecukrowe);
7. Utlenianie rozcieńczonym kwasem azotowym(V) monosacharydu prowadzi do tworzenia się kwasu karboksylowego z nierozgałęzionym łańcuchem węglowym o wzorze ogólnym  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ;
8. W fosforoamidonie, w jednostce L-ramnozy, konfiguracje przy poszczególnych atomach węgla są identyczne jak w monosacharydzie L-mannozie; przy pierwszym atomie węgla w tym monosacharydzie występuje konfiguracja  $1S$  (L-mannoza to 2-epimer L-glukozy, a z kolei L-glukoza to enancjomer D-glukozy);

podaj:

- a) wzór łańcuchowy (Fischera) L-ramnozy (podaj także tok rozumowania);
- b) wzór strukturalny soli disodowej fosforoamidonu, posługując się tam gdzie trzeba wzorami

przestrzennymi (wzór Hawortha, wiązania w kształcie klina, linii przerywanych itp.). Podaj tok rozumowania.

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### *Rozwiązanie zadania 1*

1. Decyduje o tym obecność układu sprzężonych wiązań podwójnych (podobnie jak w graficie).

2. Masa molowa meru pirolu: 65 g/mol

$$\text{masa polimeru} = (5 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot 1200 \text{ s} \cdot 65 \text{ g/mol}) / (2 \cdot 96500 \text{ C/mol}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{grubość warstwy} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g} / (1,2 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,5 \text{ cm}^2) = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

3. Mer pirolu zawiera 8 atomów. Ponieważ na około 33 atomy w próbce przypada 1 atom chloru, oznacza to, że w przybliżeniu co czwarty mer pirolu zawiera ładunek dodatni, który jest skompensowany przez ujemny ładunek jonu chlorkowego. Zakładając, że próbka zawiera 1 mol merów, zgromadzony ładunek wynosi  $0,25 \cdot 96500 \text{ C}$ , czyli  $24125 \text{ C}$ . Ponieważ masa molowa takiej próbki wynosi  $65 + 0,25 \cdot 35,5 = 74 \text{ g/mol}$ , zatem ładunek przeliczony na jednostkę masy wyniesie:  $24125 \text{ C} / 74 \text{ g} = \text{ok. } 326 \text{ C/g}$ .

Dla akumulatora ołowiowego ładunek przeliczony na jednostkę masy wyniesie:

$$40 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} / 4000 \text{ g} = 36 \text{ C/g}$$

Ładunek ten jest dużo mniejszy niż dla polipirolu.

4. Przyjmując oznaczenia:



forma utleniona:  $\text{Pol}^+\text{X}^-$ ;

forma zredukowana:  $\text{Pol}$ ,

równowagę redoks można zapisać w postaci:  $\text{Pol} + \text{X}^- = \text{Pol}^+\text{X}^- + e$

Równanie Nernsta:  $E = E^0 + (RT/F) \ln([\text{Pol}^+\text{X}^-]/[\text{Pol}]) - (RT/F) \ln [\text{X}^-]$

Gdy polimer nie zmienia swojego ładunku (stopnia utlenienia), równanie można zapisać w postaci:

$$E = \text{const} - (RT/F) \ln [\text{X}^-]$$

Można też przyjąć, że aktywności formy utlenionej i zredukowanej są jednostkowe (np. jak dla  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}$  w przypadku elektrody chlorosrebrowej), otrzymuje się wówczas takie samo równanie jak zapisane wyżej, przy założeniu braku zmian stopnia utlenienia.

Po podstawieniu do tego równania logarytm stężenia jonów chlorkowych wynosi:

$$\log c = (243 - 305)/59 - 1 = -2,05,$$

czyli  $c = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

### **Rozwiązanie zadania 2**

1. Pierwiastkiem **X** jest kobalt, substancją **Y** - sześciowodny chlorek kobaltu:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , który w czasie ogrzewania traci wodę, przechodząc kryształy  $\text{CoCl}_2$ . Wynika to z następujących rozważań ilościowych:

Masa całkowicie utraconej przy ogrzewaniu wody to  $6,00 - 3,28 = 2,72 \text{ g}$  wody, co stanowi  $151 \text{ mmol H}_2\text{O}$ . Zatem na każde  $100 \text{ mg}$  wziętych do analizy uwodnionych kryształów przypada  $0,100/6,00 \times 151 = 2,517 \text{ mmol H}_2\text{O}$ .

Ilość moli jonów  $\text{Ag}^+$  odpowiada ilości moli jonów  $\text{Cl}^-$  w oznaczeniu argentometrycznym, a zatem  $n(\text{Cl}^-) = C(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) = 0,0551 \times 15,25 = 0,840 \text{ mmol Cl}^-$ .

Również w kompleksometrii jeden mol EDTA zwykle reaguje z 1 molem jonu metalu **X**, a zatem:

$$n(\text{X}) = C(\text{EDTA}) \times V(\text{EDTA}) = 0,0510 \times 8,24 = 0,420 \text{ mmol X}.$$

Wyniki te wskazują na stechiometrię  $n(\text{X}):n(\text{Cl}^-):n(\text{H}_2\text{O}) = 0,420 : 0,840 : 2,517 = 1:2:6$ , czyli uwodnione kryształy mają stechiometrię  **$\text{XCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** .

Zatem na 100 mg próbki składało się:

$$2,517 \text{ mmol} \times 18 \text{ g/mol} = 45,3 \text{ mg wody}$$

$$0,840 \text{ mmol} \times 35,5 \text{ g/mol} = 29,8 \text{ mg chloru}$$

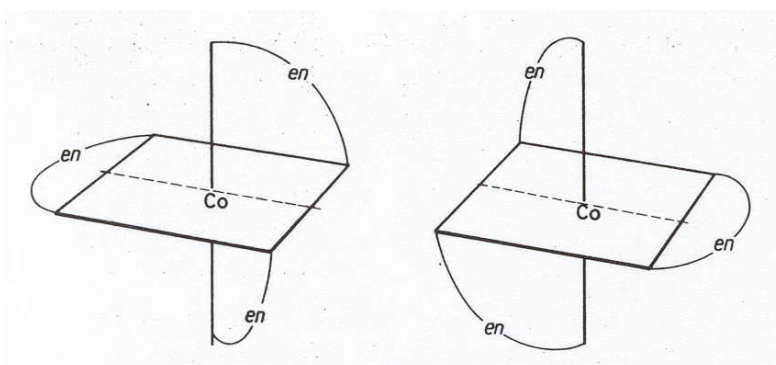
a resztę :  $100 - (45,3+29,8) = 24,9$  mg stanowił jon nieznanego metalu, co stanowiło 0,420 mmola. Stąd masa molowa metalu =  $24,9/0,420 \cong 59$  g/mol. Jest to więc **kobalt**.

2. Ze składu procentowego związku **Z** wynika, że: a) nie zawiera on żadnych innych pierwiastków oraz że b) jego elementarna stechiometria: C:H:N =  $(39,95:12,01):(13,44/1,01):(46,61:14,01) = 3,33:13,31:3,33 = 1:4:1$ . Jedynym pierwiastkiem, który może odpowiadać za zasadowe właściwości **Z** jest azot. Z przebiegu krzywej miareczkowania można wnosić, że cząsteczka **Z** zawiera dwa atomy azotu, które ulegają kolejnemu protonowaniu:  $\text{Z} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ZH}^+$ ,  $\text{ZH}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{ZH}_2^+$ . Jeśli tak, to w pierwszym punkcie równoważności ilości moli **Z** i dodanego HCl są jednakowe. Zatem 21,6 mg **Z** to  $3,59 \times 10^{-4}$  mmoli, czyli masa molowa **Z** wynosi 60,17 g/mol. Hipotetyczna masa molowa substancji **Z** o elementarnym wzorze  $\text{CH}_4\text{N}$  wynosi 30,06 g/mol, a więc praktycznie połowę rzeczywistej wartości. Prawdziwy wzór cząsteczki **Z** ma więc postać:  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ . Biorąc pod uwagę podobieństwo zapachu tej substancji do amoniaku, ciekły stan skupienia i charakterystykę kwasowo-zasadową można uznać, że jest to **etylenodiamina**:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

3. Podany skład procentowy **T** wskazuje, że w związku z tym nie ma żadnych innych, poza wymienionymi, pierwiastków. W szczególności oznacza to, że w kompleksie **T** nie ma jonów  $\text{Cl}^-$ , które zawierała oryginalna sól **Y** i które były ponadto wprowadzane w postaci HCl na jednym z etapów syntezy. Elementarna stechiometria bezwodnego kompleksu **T** to  $(12,30/58,93) \text{ Co} : (5,07/1,01) \text{ H} : (50,04/79,90) \text{ Br} : (17,55/14,01) \text{ N} : (15,04/12,01) \text{ C}$ , czyli  $\text{CoH}_{24}\text{Br}_3\text{N}_6\text{C}_6$ . Jest to zarazem rzeczywista stechiometria jednostki strukturalnej soli kompleksowej, ponieważ kompleks jest jednordzeniowy. Należy zwrócić uwagę, że ilość

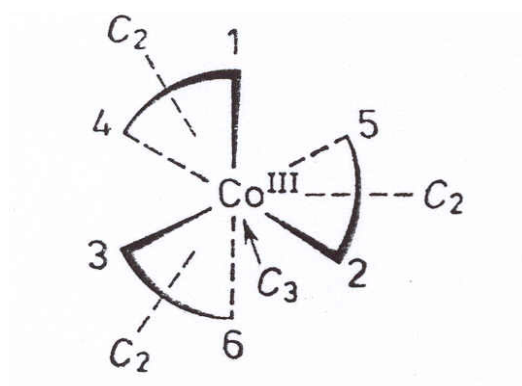
atomów wodoru, azotu i węgla odpowiada **trzem** cząsteczkom etylenodiaminy na jeden atom (jon) kobaltu:  $1 \times \text{Co} : 3 \times (\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$ , a zatem wzór soli kompleksowej można zapisać tak  $\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3\text{Br}_3$ . Ponieważ etylenodiamina jest ligandem dwukleszczowym, jej trzy cząsteczki mogą wysycić wszystkie sześć miejsc koordynacyjnych w oktaedrycznym kompleksie jonu kobaltu (trudno oczekiwać wyższej liczby koordynacyjnej dla jonów kobaltu). Etylenodiamina zawarta jest tylko w wewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksu, na co wskazuje fakt, że może być ona z niej rugowana dopiero za pomocą stężonej, mocnej zasady (NaOH) w podwyższonej temperaturze. Pozostałe do uzupełnienia składu 3 atomy bromu to jony bromkowe, które nie wchodzą zatem w skład sfery koordynacyjnej jonu kompleksowego, ale są niezbędne dla elektroobojętności soli kompleksowej. Ich obecność potwierdza reakcja wytrącania AgBr. Skoro na jeden kation kompleksowy przypadają trzy jony  $\text{Br}^-$ , a etylenodiamina jest elektrycznie obojętnym ligandem, to jon kobaltu musiał przejść na +3 stopień utlenienia, co nastąpiło na etapie nasycania roztworu powietrzem (tlenem). Tak więc wzór sumaryczny krystalicznej soli kompleksowej to  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ , gdzie symbol en oznacza cząsteczkę etylenodiaminy.

4. Kation kompleksowy  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  wykazuje tylko izomerię optyczną. Dwa możliwe enancjomery naszkicowane są poniżej:



Każdy z tych jonów kompleksowych zawiera 3 *dwukrotne osie symetrii*  $C_2$  (na rysunku jedną z nich zaznaczono linią przerywaną) oraz jedną *trzykrotną oś symetrii*  $C_3$ , prostopadłą do osi

$C_2$ . Zestawienie położenia wszystkich elementów symetrii podane jest na rysunku niżej (oś  $C_3$  jest prostopadła do płaszczyzny rysunku):



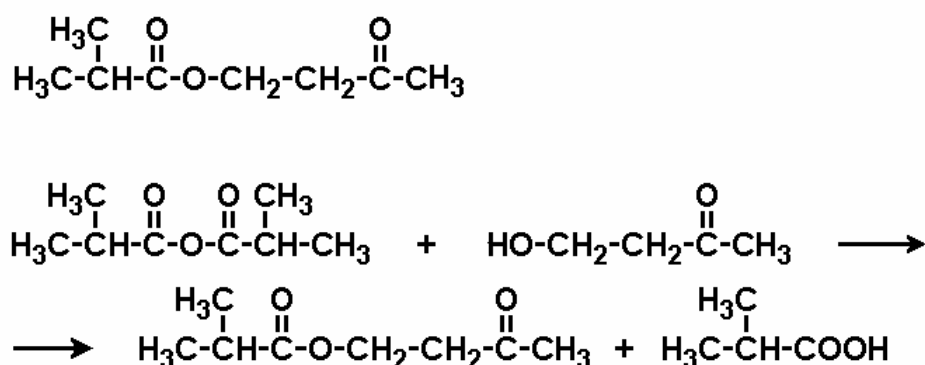
Sytuacja ta jest przykładem, że cząsteczka związku wykazującego czynność optyczną nie musi być asymetryczna (czyli pozbawiona jakichkolwiek elementów symetrii). *Uwaga: oznaczenia osi:  $C_2$  i  $C_3$  nie są wymagane!*

### **Rozwiązanie zadania 3**

Dane NMR związku **A** wskazują na obecność ugrupowania izopropylowego: - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , widmo IR z kolei sugeruje istnienie grupy  $\text{C}=\text{O}$ . Grupa izopropylowa powinna być związana z atomem, przy którym nie ma protonu. W naszym przypadku może to być  $\text{C}=\text{O}$ , O albo czwartorzędowy atom węgla. Biorąc pod uwagę wartość przesunięcia protonu metynowego w reszcie izopropylowej typujemy grupę  $\text{C}=\text{O}$  jako element strukturalny związany z węglem metynowym [dla ugrupowania  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-$  należałoby spodziewać się sygnału bardziej odsłanianego; hipotetyczny związek  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCR}_3$  z czwartorzędowym atomem węgla odrzucamy, ponieważ nie spełniałby innych warunków zadania]. Masa molowa reszty  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}=\text{O}$  wynosi 71, a więc należy spodziewać się w związku **A** dwu takich ugrupowań. Masa molowa związku **A** wynosi 158, a zatem  $158 - 71 \times 2 = 16$ . Pozostałym elementem strukturalnym jest atom tlenu. Ustalamy ostatecznie dla związku **A** strukturę bezwodnika kwasu izomasłowego (2-metylopropanowego).

W widmie IR związku **B** nie ma drgań pochodzących od grupy hydroksylowej, wyciągamy więc wniosek, że grupa hydroksylowa związku **C** przereagowała ze związkiem **A**. Produktem reakcji bezwodnika kwasowego z alkoholem jest ester. Związek **B** zatem jest estrem kwasu izomasłowego:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ . Reszta R musi mieć wzór sumaryczny  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ . Wszystkie warunki zadania spełnia tylko jedna struktura:  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ . Taka budowa znajduje potwierdzenie w widmie IR, gdzie obserwuje się dwa pasma (bliskie sobie) pochodzące od dwu różnych grup karbonylowych, estrowej i ketonowej.

Poniżej podany jest wzór strukturalny związku **B** i zapis reakcji otrzymywania związku **B** z bezwodnika **A** i hydroksyketonu **C**:



#### Rozwiązanie zadania 4

- (a) Zapisujemy 5 niewiadomych:  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_4]$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ,  $[\text{HO}_2^-]$  oraz wiążące je 5 równań:

- stałe równowagi, które oznaczymy:  $K_1 \equiv K_{a1}(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ ,  $K_2 \equiv K_{a1}(\text{H}_2\text{O}_2)$ ,

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \qquad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

- bilanse stechiometryczne (uproszczone ze względu na niewielki stopień zaangażowania reagentów w równowagi protolityczne, wynikający z wartości stałych równowag):

$$C(\text{N}_2\text{H}_4) = [\text{N}_2\text{H}_4] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] \approx [\text{N}_2\text{H}_4]$$

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] \approx [\text{H}_2\text{O}_2]$$

- warunek elektrobojętności:  $[\text{H}^+] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] = [\text{HO}_2^-]$ .
- Z ostatniego warunku:  $[\text{H}^+] = [\text{HO}_2^-] - [\text{N}_2\text{H}_5^+]$ , a niewiadome stężenia po prawej stronie znajdujemy z wyrażień na odpowiednie stałe dysocjacji, z uwzględnieniem uproszczonych warunków stechiometrycznych:

$$[\text{HO}_2^-] = K_2 \frac{C(\text{H}_2\text{O}_2)}{[\text{H}^+]} \qquad [\text{N}_2\text{H}_5^+] = \frac{[\text{H}^+]C(\text{N}_2\text{H}_4)}{K_1}$$

Ostatecznie wzór na stężenie  $\text{H}^+$  przyjmuje postać:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C(\text{H}_2\text{O}_2)}{K_1 + C(\text{N}_2\text{H}_4)}}$$

(b) Po podstawieniu danych  $K_1 = 8,51 \times 10^{-9}$ ,  $K_2 = 2,51 \times 10^{-12}$  obliczamy:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{8,51 \cdot 10^{-9} \cdot 2,51 \cdot 10^{-12} \cdot 0,06}{8,51 \cdot 10^{-9} + 0,03}} = 2,06 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

a zatem **pH = 9,7**.

2. Zgodnie z informacją w treści zadania najwolniejszy (i przez to kontrolujący szybkość całej reakcji) jest drugi etap reakcji, dla którego równanie kinetyczne ma postać:

$$v = k_2 [\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

3. Aktualne stężenie kompleksu jest w powyższym równaniu niewiadomą, natomiast stężenie nadtlenu wodoru, jeśli mierzymy szybkość początkową, jest praktycznie równe całkowitemu, początkowemu stężeniu  $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ :

$$v_0 = k_2 [\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}] C[\text{H}_2\text{O}_2] \qquad (*)$$

Poszukiwane stężenie kompleksu wiąże się ze stężeniami jonu centralnego i ligandu poprzez stałą równowagi  $\beta$ :

$$[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}] = \beta [\text{Cu}^{2+}] [\text{N}_2\text{H}_4] \approx \beta [\text{Cu}^{2+}] C(\text{N}_2\text{H}_4)$$

przy czym stężenie  $\text{N}_2\text{H}_4$  jest także praktycznie równe stężeniu początkowemu.

Z kolei stężenie nieskompleksowanych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  wiąże się z całkowitym stężeniem jonów miedzi  $C(\text{Cu}^{2+})$  poprzez bilans stechiometryczny:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}](1 + \beta C(\text{N}_2\text{H}_4))$$

i stąd:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C(\text{Cu}^{2+})}{1 + \beta C(\text{N}_2\text{H}_4)}$$

a zatem stężenie kompleksu daje się wyrazić poprzez znane całkowite stężenia miedzi(II) oraz hydrazyny w następujący sposób:

$$[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}] = \frac{\beta C(\text{Cu}^{2+})C(\text{N}_2\text{H}_4)}{1 + \beta C(\text{N}_2\text{H}_4)}$$

Po wstawieniu wyrażenia na to stężenie do równania kinetycznego (\*) otrzymujemy ogólną zależność:

$$v_0 = \frac{k_2 \beta C(\text{Cu}^{2+})C(\text{N}_2\text{H}_4)C(\text{H}_2\text{O}_2)}{1 + \beta C(\text{N}_2\text{H}_4)}$$

4. (a) Skoro stała trwałości kompleksu miedzi z hydrazyną wynosi  $\beta = 1,58 \times 10^4$  oraz  $C(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ , to ich iloczyn  $\beta C = 474$  jest znacznie większy od jedności. Zatem można pominąć jedność w mianowniku i uprościć powyższe równanie:

$$v_0 = \frac{k_2 \beta C(\text{Cu}^{2+})C(\text{N}_2\text{H}_4)C(\text{H}_2\text{O}_2)}{1 + \beta C(\text{N}_2\text{H}_4)} \approx \frac{k_2 \beta C(\text{Cu}^{2+})C(\text{N}_2\text{H}_4)C(\text{H}_2\text{O}_2)}{\beta C(\text{N}_2\text{H}_4)} = k_2 C(\text{Cu}^{2+})C(\text{H}_2\text{O}_2)$$

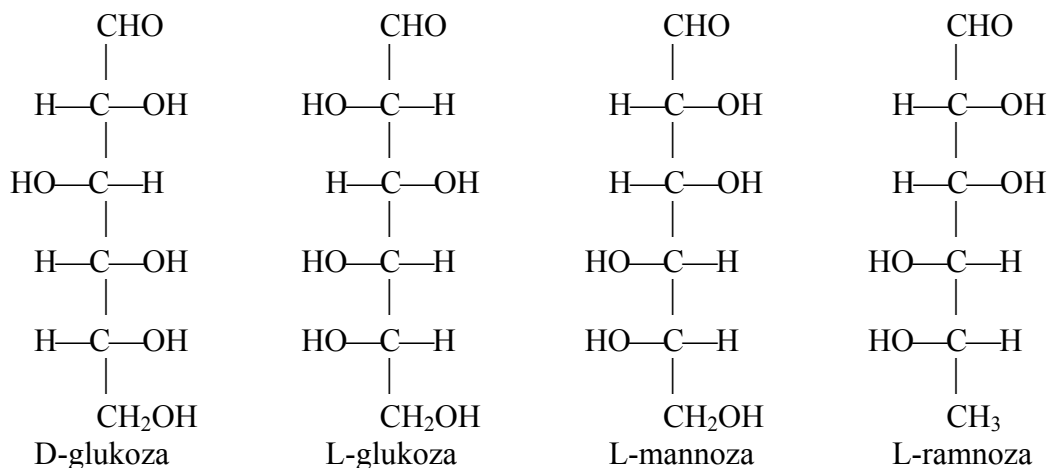
(b) Z porównania powyższego równania kinetycznego z eksperymentalnym (z etapu II) wynika, że mierzona eksperymentalnie stała szybkości  $k$  jest dobrym przybliżeniem stałej szybkości najwolniejszego etapu ( $k_2$ ).

5. Z równania Arrheniusa na zależność stałej szybkości reakcji od temperatury:  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$ , przy założeniu, że czynnik przedwykładniczy  $A$  od temperatury nie zależy, otrzymujemy wyrażenie na energię aktywacji:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right) = \frac{8,314 \cdot 288 \cdot 308}{288 - 308} \ln\left(\frac{142}{293}\right) = 26,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### Rozwiązanie zadania 5

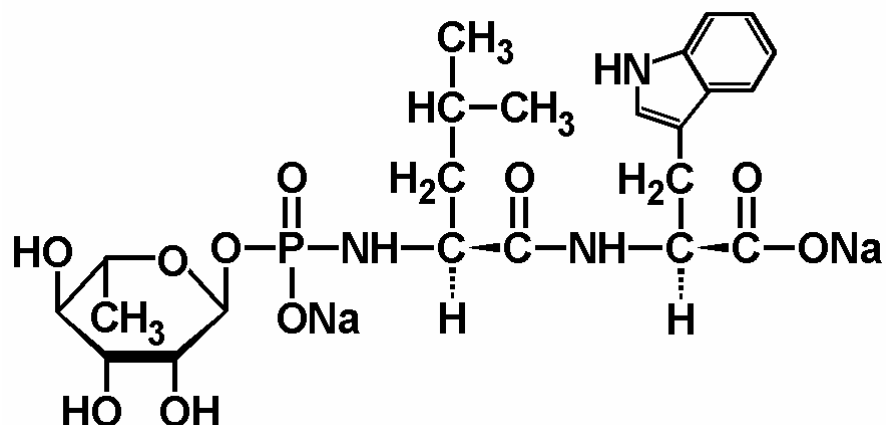
a) Ustalamy wzór L-ramnozy. Podane informacje pozwalają na obliczenie liczby atomów węgla oraz tlenu wchodzących w skład L-ramnozy:  $C_{23} - C_{11}$  (od tryptofanu) -  $C_6$  (od leucyny) =  $C_6$ ;  $O_{10} - O_2$  (od tryptofanu) -  $O$  (od leucyny) -  $O_2$  (od reszty fosforanowej) =  $O_5$ . Podobne rozważania pozwalają ustalić, że w skład cukru nie wchodzi azot oraz, że nie występują w cukrze wiązania wielokrotne. A zatem L-ramnoza to deoksyheksoza. Dane zawarte w pkt. 6 i 7 wskazują, że L-ramnoza to 6-deoksyheksoza (nierozgałęziony łańcuch węglowy, brak grupy metoksyłowej przy 6 atomie węgla w produkcie metylowania, niemożność utworzenia kwasu dikarboksyłowego pod działaniem kwasu azotowego). Znając budowę D-glukozy wyprowadzamy wzór L-ramnozy:



b) Informacje zawarte w pkt. 6 wskazują na istnienie pierścienia piranozowego reszty L-ramnozy w fosforoamidonie (obecność grupy metoksyłowej w produkcie metylowania reszty cukrowej przy 4 atomie węgla i jednocześnie nieobecność takiej przy 5 atomie węgla). Informacje podane w pkt. 4 i 5 pozwalają stwierdzić, że L-ramnoza jest związana z resztą



fosforanową przez anomeryczny atom tlenu. Konfiguracja C1 reszty L-ramnozy w fosforoamidonie jest 1*S*, czyli we wzorze Hawortha (narysowanym zgodnie z konwencją) anomeryczny atom tlenu powinien być skierowany ku górze. Sole sodowe utworzone są w resztach kwasowych fosforoamidonu, a więc na C-końcu dipeptydu oraz w reszcie fosforanowej. A zatem kompletny wzór strukturalny fosforoamidonu wygląda następująco:



We wzorze Hawortha pominięto dla przejrzystości rysunku atomy wodoru, zgodnie z konwencją stosowaną w zakresie chemii cukrów w literaturze.

*Autorami zadań są: zadanie 1 – Krzysztof Maksymiuk, zadania 2 i 4 – Marek Orlik, zadania 3 i 5 – Janusz Stepiński*