

L OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP III

Zadania teoretyczne



ZADANIE 1

Złoto



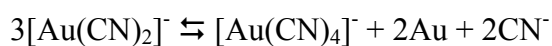
Olimpiada Chemiczna przeżywa swój złoty jubileusz. Dlatego jedno z zadań III etapu dotyczy właśnie złota.

1. Jest to pierwiastek, który może występować na +1 lub +3 stopniu utlenienia. Na podstawie podanych niżej wartości potencjałów standardowych oceń trwałość jonów Au^+ i Au^{3+} określając, w którą stronę przesunięte jest położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania w temperaturze 25 °C:



2. Złoto w przyrodzie występuje w postaci metalicznej, m.in. w skałach magmowych, a także w postaci rozdrobnionej obok innych minerałów. Jedną z metod uzyskiwania złota jest działanie natlenionym roztworem cyjanku sodu na minerał zawierający złoto. Powstaje wówczas kompleks $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (reakcja 1), który następnie jest redukowany metalicznym cynkiem, z wytworzeniem kompleksu $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (reakcja 2). Zapisz jonowo równania reakcji 1 i 2.

3. Posługując się odpowiednimi danymi zamieszczonymi poniżej można wykazać, że termodynamicznie trwałą formą cyjankowego kompleksu złota jest kompleks Au(I), czyli: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, a nie kompleks Au(III), czyli: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ (zakładając stężenie jonów CN^- równe 1 mol/dm³). Potwierdź ten wniosek, wykazując, że położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania:



jest przesunięte w lewo, w temperaturze 25 °C.

4. Złoto wykazuje nietypowe właściwości chemiczne, co częściowo zawdzięcza dość dużej elektroujemności (wynoszącej 2,4 w skali Paulinga), porównywalnej z elektroujemnością jodu. Przykładem takich nietypowych właściwości jest wynik stapiania złota z cezem w warunkach beztlenowych, gdzie stały produkt powstały w reakcji: $\text{Cs} + \text{Au} \rightarrow \text{CsAu}$ nie wykazuje cech metalicznych. Spróbuj przewidzieć charakterystyczne cechy CsAu (budowa, jedna przykładowa cecha fizyczna).
5. W wyniku analogicznego procesu stapiania złota z potasem powstaje już jednak typowy stop o cechach metalicznych. Jak wytłumaczysz różnicę w przebiegu obu procesów stapiania złota z cezem i potasem ?
6. Związek CsAu w kontakcie z wodą ulega rozkładowi, przy czym jednym z produktów jest metaliczne złoto. Zapisz jonowo równanie przebiegającej reakcji.
7. Wyjaśnij znaczenie terminów związanych ze złotem: *purpura Kasjusza* i *białe złoto*.

Potencjały standardowe: $E^0 (\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,60 \text{ V}$; $E^0 (\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1,41 \text{ V}$.

Stałe trwałości kompleksów: dla $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ $\beta_2 = 2 \cdot 10^{38}$; dla $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ $\beta_4 = 10^{56}$.

Stała gazowa: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$; stała Faraday'a: $F = 96484 \text{ C}$

Zadanie 2

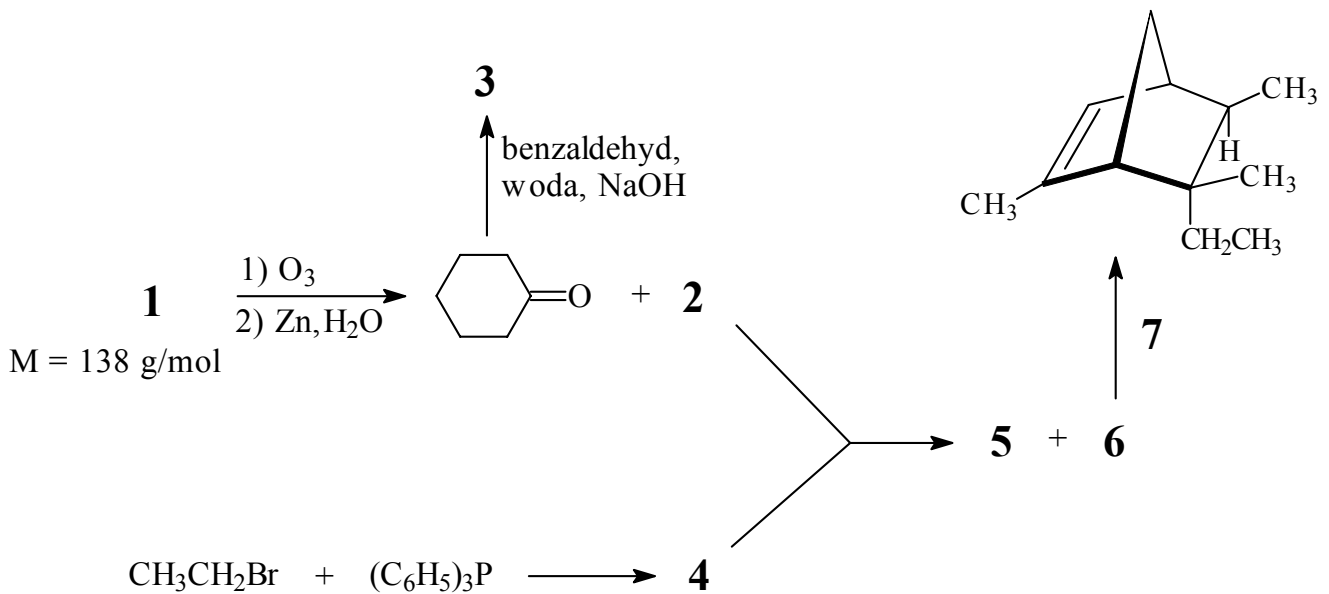


Sekwencja reakcji organicznych

Związek **1** o masie molowej 138 g/mol poddano ozonolizie, a po hydrolizie powstałego ozonku otrzymano cykloheksanon oraz związek **2**, który poddano analizie metodami spektroskopowymi (widma załączone niżej). Po rozdzieleniu produktów ozonolizy,

cykloheksanon poddano reakcji z benzaldehydem w wodnym roztworze wodorotlenku sodu, otrzymując związek **3**.

Z kolei związku **2** użyto do reakcji ze związkiem **4**, który otrzymano z tryfenylofosfiny i bromoetanu w procesie katalizowanym przez zasadę. Produktami reakcji związków **2** i **4** są dwa izomery: **5** i **6**. Jeden z tych izomerów poddano reakcji ze związkiem **7**, otrzymując mieszaninę związków bicyklicznych. (jeden z nich przedstawiono na schemacie).



Polecenia:

- narysuj wzory strukturalne związków **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**.
- ustal i uzasadnij strukturę związku **2** podając wnioski jakie można wyciągnąć z poszczególnych widm.
- podaj nazwy procesów:
 - cykloheksanon + benzaldehyd \rightarrow **3**
 - 2** + **4** \rightarrow **5** + **6**

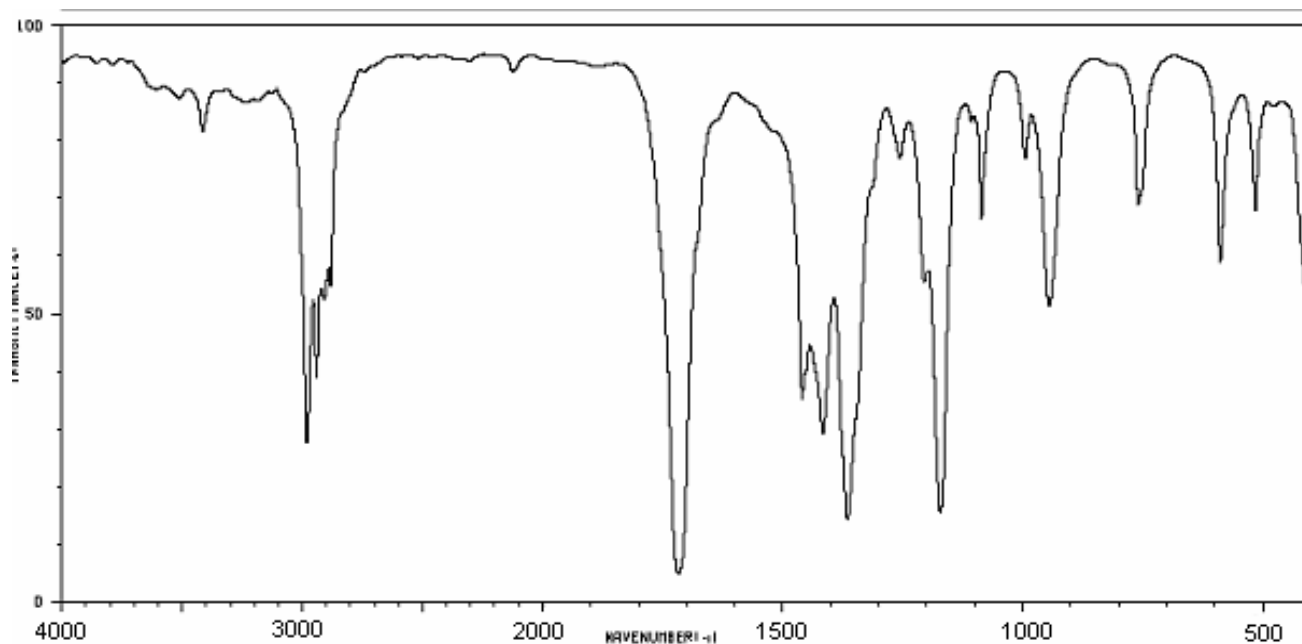
- 6 + 7 → zw. bicykliczne.

d) podaj, do jakiej grupy związków organicznych należy związek 4 ?

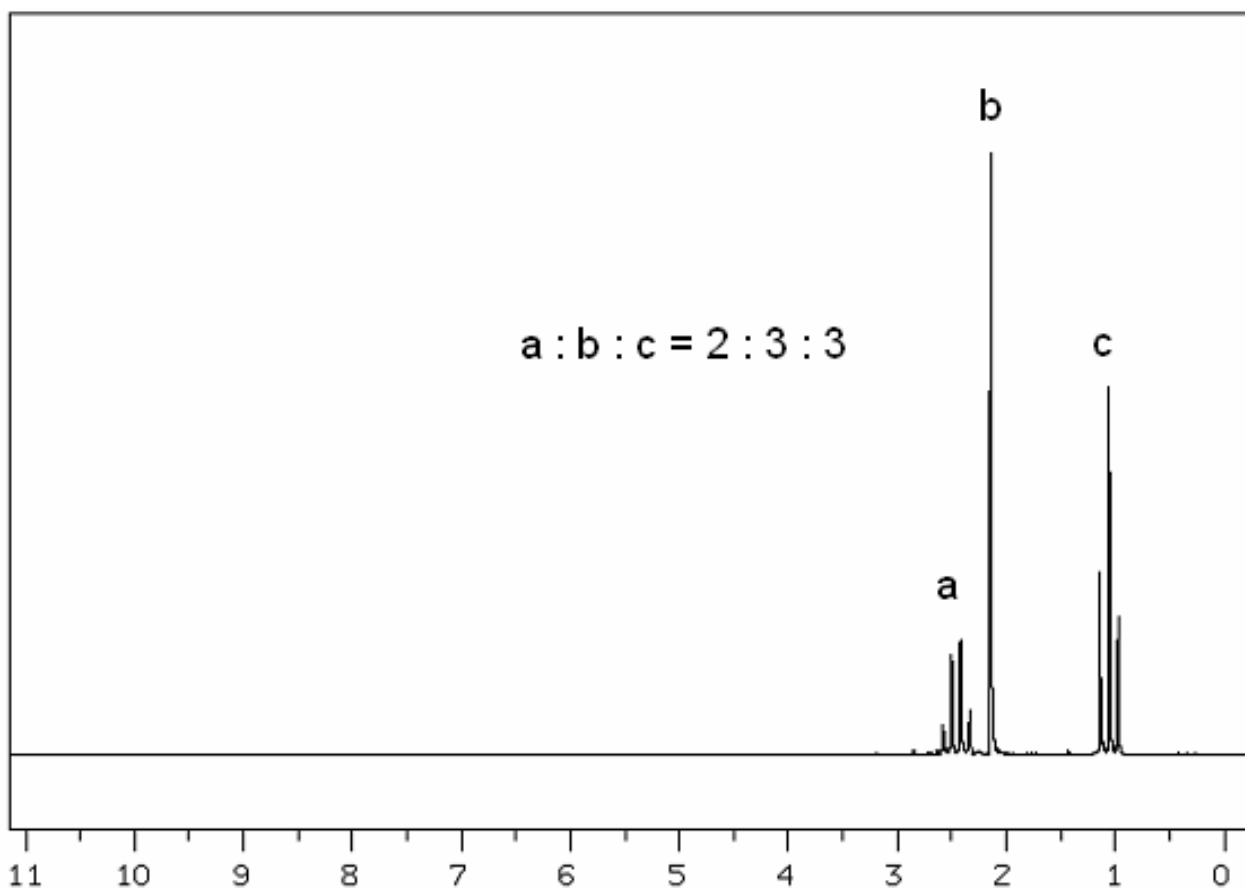
e) przykładem jakiej izomerii są związki 5 i 6 ?

f) uzasadnij strukturę izomeru 6, który został użyty do reakcji ze związkiem 7.

Widmo IR związku 2



Widmo ¹H NMR związku 2

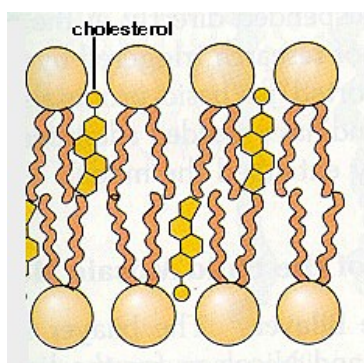


Zadanie 3

Ustalenie struktury wybranego gangliozydu - składnika błon biologicznych

Związek z grupy gangliozydów poddano ozonolizie prowadzonej bez następczej redukcji. W wyniku tej reakcji otrzymano dwa związki: **A** i **B**, które rozdzielono chromatograficznie.

Związek A poddano analizie elementarnej. W wyniku spalania 228 mg (1 milimola) związku **A** otrzymano - jako jedyne produkty: 252 mg H₂O i 616 mg CO₂. Badania spektroskopowe związku **A** wykazały, że w cząsteczce tego związku obecne są wyłącznie I- i II-rzędowe atomy węgla; jednocześnie w widmie protonowym zaobserwowano singlet przy 10,5 ppm.



Związek B poddano reakcji hydrolizy enzymatycznej działającą β -1,4-glikozydazą. (β -1,4-glikozydaza jest enzymem, który hydrolizuje wiązania β -1,4-glikozydowe). Produkty hydrolizy enzymatycznej rozdzielono chromatograficznie uzyskując 2 związki: **C** i **D**. Stosunek

molowy **C** : **D** = 2 : 1.

Związek C redukuje roztwory Fehlinga i Tollensa. Skręcalność właściwa związku **C** okazała się identyczna ze skręcalnością właściwą substancji otrzymywanej w wyniku całkowitej hydrolizy skrobi.

Związek D poddano hydrolizie chemicznej w środowisku kwaśnym. W produktach tej hydrolizy stwierdzono 3 związki: **E**, **F** i **G**.

Związek G był również jednym z dwóch produktów reakcji hydrolizy enzymatycznej związku **D**, przeprowadzonej przy użyciu maltazy.

Związek E okazał się podstawionym β -aminokwasem zawierającym dodatkowo 2 grupy hydroksylowe, przyłączone do I- i II-rzędowego atomu węgla. Pik jonu pseudomolekularnego tego związku, stwierdzony za pomocą spektrometrii mas ze źródłem jonizacji typu elektrosprej, miał wartość 136 ($[M+H]^+$).

Związek F okazał się identyczny ze związkiem **A**.

Związek G okazał się identyczny ze związkiem **C**.

Na podstawie danych zawartych w zadaniu

- | | |
|----|--|
| 1. | Podaj wzór sumaryczny związku A |
| 2. | Narysuj i uzasadnij wzór strukturalny związku A |
| 3. | Narysuj i uzasadnij wzór strukturalny związku C |
| 4. | Narysuj i uzasadnij wzór strukturalny związku E |
| 5. | Narysuj i uzasadnij wzór strukturalny związku D |

6. i uzasadnij wzór strukturalny związku **B**
7. Narysuj i uzasadnij wzór strukturalny związku wyjściowego, wiedząc, że zawiera on m.in.
- jedno wiązanie amidowe,
 - 3 grupy hydroksylowe związane z I-rzędowymi atomami węgla

We wzorze strukturalnym związku wyjściowego nie uwzględniaj budowy przestrzennej fragmentu aglikonu (AGLIKON – to cząsteczka powiązana wiązaniem glikozydowym z cząsteczką mono lub oligosacharydu).

Zadanie 4

Polskie rudy miedzi



Polskie rudy miedzi mają unikatowy w skali światowej skład chemiczny i mineralogiczny. Są to praktycznie rudy polimetaliczne. Jednak wiele rzadkich pierwiastków traconych jest w procesie flotacji. Tworzące się w tym procesie pęcherzyki powietrza wynoszą minerały zawierające metale użyteczne na powierzchnię w postaci piany, natomiast odpad, tzw. skała płonna, opada na dno.

W zadaniu zajmiemy się hipotetyczną obróbką skały płonnej. Dla uproszczenia zadania założymy, że składa się ona z kwarcu (SiO_2), siarczku rutenu(IV) i siarczku osmu(VI).

- a) Około 1 kg skały bardzo dokładnie zmielono, umieszczono w dużym autoklawie i zadano nadmiarem roztworu HCl. Autoklaw zamknięto, usunięto z niego powietrze, a jego zawartość ogrzano i poddano działaniu ciśnienia (argon). Całą mieszaninę intensywnie mieszano. Po

zakończeniu reakcji autoklaw ochłodzono, doprowadzono do wyrównania ciśnienia, przepłukując jednocześnie autoklaw argonem w celu usunięcia gazów poreakcyjnych. Zakładamy, że w trakcie tego procesu żaden z pierwiastków nie zmienił swojego stopnia utlenienia.

- b) Mieszaninę poddano filtracji, a z uzyskanego w jej wyniku roztworu **X** usunięto nadmiar HCl i zateżono go do objętości około 10 cm³. Do tak otrzymanego roztworu dodano 10 cm³ hydrazyny, cały czas roztwór intensywnie mieszając. W wyniku egzotermicznej reakcji uzyskano stały produkt, który odsączono, przemyto wodą, alkoholem etylowym i eterem i suszono na powietrzu.
- c) Badania uzyskanego produktu wykazały, że jest on mieszaniną dwóch kompleksowych związków **K₁** i **K₂**. Pierwszy z nich jest związkiem rutenu, drugi - związkiem osmu. W obu substancjach platynowce występują w części kationowej. W skład tych kationów, poza jednym atomem rutenu lub osmu, wchodzi jako ligandy azot i amoniak. W przypadku obu kationów liczba koordynacyjna atomu centralnego (Ru, Os) wynosi 6, zaś stopień utlenienia centrów koordynacji jest równy 2. Oba ligandy, azot i amoniak, pochodzą z rozkładu hydrazyny.
- d) Stwierdzono, że kompleks zawierający ruten (**K₁**) ma masę molową równą 285,1 g/mol, a masa molowa kompleksu zawierającego osm (**K₂**) równa jest 385,2 g/mol.
1. Podaj wzory cząsteczkowe kompleksów **K₁**, **K₂** oraz ich nazwy. Przedstaw sposób obliczenia liczby ligandów w kompleksach **K₁** i **K₂**
 2. Napisz jonowo reakcje hydrazyny ze związkami rutenu i osmu zawartymi w roztworze **X**. Przedstaw sposób bilansowania, podaj odpowiednie równania połówkowe, wskaż substancje pełniące w reakcjach funkcje utleniaczy i reduktorów.
 3. Narysuj budowę przestrzenną kationów wchodzących w skład związków **K₁** oraz **K₂**. Podaj budowę ewentualnych izomerów. Przy rozpatrywaniu budowy przestrzennej ligandy traktuj jako punkty.
 4. Podaj nazwę figury geometrycznej, jaką kreślą w przestrzeni ligandy zgromadzone wokół centrów koordynacji kationów w związkach **K₁** oraz **K₂**.

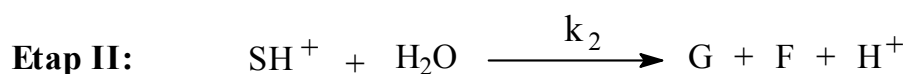
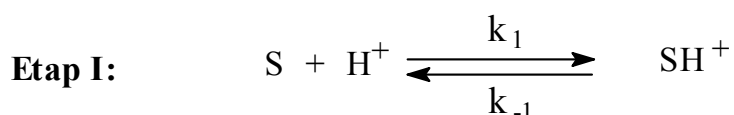
W obliczeniach masy atomowe należy zaokrąglić do jednego miejsca po przecinku.

Zadanie 5

Kinetyka reakcji inwersji sacharozy



Dogodną metodą badania kinetyki reakcji substancji optycznie czynnych może być pomiar skręcalności optycznej w funkcji czasu. Jednym z przykładów zastosowania tej metody jest badanie kinetyki dwuetapowej reakcji inwersji sacharozy (S), polegającej na jej hydrolizie w obecności katalizatora kwasowego, z utworzeniem cukrów prostych: fruktozy (F) i glukozy (G).



- 1.a. Napisz wyrażenia na szybkość zmiany stężenia protonowanej formy sacharozy SH^+ (czyli na pochodną stężenia $[SH^+]$ względem czasu) dla poszczególnych, uwidocznionych na schemacie trzech reakcji (o stałych szybkości: k_1 , k_{-1} , k_2) – dla każdej reakcji z osobna.
- b. Na podstawie wyrażen otrzymanych w punkcie 1-a napisz równanie na szybkość zmiany stężenia protonowanej sacharozy SH^+ (czyli na pochodną stężenia $[SH^+]$ względem czasu) w powyższym dwuetapowym procesie.
- c. Wykorzystując tzw. „przybliżenie stanu stacjonarnego” (polega ono na założeniu, że stężenie

produktu pośredniego szybko osiąga wartość stałą i nie ulega praktycznie zmianom w czasie reakcji) i zakładając, że spełnione jest ono dla produktu pośredniego powyższego procesu, zapisz matematyczny warunek stałości stężenia $[SH^+]$, posługując się wyrażeniem wyprowadzonym w punkcie 1.b.

d. Z równania uzyskanego w punkcie 1.c. wyprowadź wzór na stężenie $[SH^+]$ w funkcji stężeń użytych do reakcji substratów.

2. a. W przypadku zilustrowanym powyższym schematem (gdy pierwszy etap jest etapem odwracalnym) całkowita szybkość procesu określona jest przez szybkość etapu nieodwracalnego. Napisz wyrażenie na szybkość reakcji (v) w funkcji stężeń substratów całego dwuetapowego procesu [$v = f(\text{stęż. substratów})$] korzystając z wyników otrzymanych w punkcie 1.

b. Gdy reakcja przebiega w rozcieńczonym wodnym roztworze, stężenie wody można traktować jako wartość stałą. Jaką uproszczoną postać przybierze wówczas wyrażenie z punktu 2.a.? Jaki będzie rząd badanej dwuetapowej reakcji ?

c. Określając szybkość procesu jako pochodną stężenia $[S]$ względem czasu i opierając się na wnioskach wyciągniętych w punkcie 2.b. napisz równanie różniczkowe na szybkość procesu inwersji sacharozy.

3. a. Oznaczając przez $\alpha_S, \alpha_F, \alpha_G$ – skręcalności molowe poszczególnych reagentów wyprowadź wzór na skręcalność mieszaniny reakcyjnej α . Wyraż tę skręcalność w funkcji $[S]$ i $[S_0]$ ($[S_0]$ – początkowe stężenie sacharozy)

b. Oznaczając przez α_0 – skręcalność początkową, a przez α_∞ – skręcalność końcową mieszaniny reakcyjnej (po zakończeniu reakcji) oraz wiedząc, że rozwiązanie równania różniczkowego z punktu 2.c. (na szybkość reakcji inwersji) ma postać:

$$-\ln \frac{[S]}{[S_0]} = kt \quad k - \text{stała szybkości reakcji}$$

wyprowadź (opierając się na oznaczeniach z punktu 3.a.) równanie umożliwiające wyznaczenie

stałej szybkości reakcji na podstawie pomiaru całkowitej skręcalności roztworu α w funkcji czasu.

4. Na podstawie poniższych danych dotyczących reakcji w rozcieńczonym roztworze wodnym oblicz stałą szybkości reakcji inwersji sacharozy (dla $T = 298 \text{ K}$). Czy uzyskane wyniki pomiarów są zgodne z przedstawionym wyżej mechanizmem reakcji ?

t [min]	0	10	20	30	40	50	∞
α [°]	15,00	9,35	4,95	1,60	-1,00	-3,10	-10,00

5. Oblicz czas połowicznego przereagowania $t_{1/2}$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Rozpatrując reakcje: $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Au}^+$ oraz $\text{Au}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Au}$ i biorąc pod uwagę znane wartości potencjałów standardowych, można wyznaczyć potencjał standardowy układu Au^+/Au : $E^0(\text{Au}^+/\text{Au})$.

Dla standardowych entalpii swobodnych:

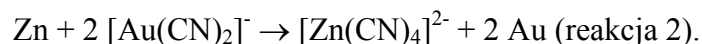
$$\Delta G^0(\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}) = \Delta G^0(\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+) + \Delta G^0(\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}).$$

Wiedząc, że $\Delta G^0 = -nFE^0$ (n : liczba elektronów wymienianych w reakcji, F : stała Faraday'a), uzyskujemy po uproszczeniu:

$$3 \cdot E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 2 \cdot E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) + E^0(\text{Au}^+/\text{Au}).$$

Stąd, $E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) = 3 \cdot E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) - 2 \cdot E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 3 \cdot 1,60 \text{ V} - 2 \cdot 1,41 \text{ V} = 1,98 \text{ V}$. Położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania: $3\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$ przesunięte jest w prawo, ponieważ $E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) > E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+)$. Oznacza to, że jony Au^+ nie są formą termodynamicznie trwałą.

2. $4 \text{Au} + 8 \text{CN}^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{OH}^-$ (reakcja 1) oraz:



3. Trwałość kompleksu $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ oznacza, że nie ulega on dysproporcjonowaniu do metalicznego Au i kompleksu $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$: $3[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_4]^- + 2\text{Au} + 2\text{CN}^-$. Postępujemy podobnie jak w punkcie 1, porównując potencjały standardowe odpowiednich układów redoks. Wyznaczamy tym razem wartości potencjałów standardowych $E^0([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$ i $E^0([\text{Au}(\text{CN})_4]^-/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-)$. Dla reakcji półokwowej: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e} \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$, równanie Nernsta przybiera

postać:

$$E = E^0([\text{Au}(\text{CN})_2^-]/\text{Au}) + 0,059 \log \{ [\text{Au}(\text{CN})_2^-] / [\text{CN}^-]^2 \} =$$

$$= E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0,059 \log [\text{Au}^+] = E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0,059 \log \{ [\text{Au}(\text{CN})_2^-] / (\beta_2 [\text{CN}^-]^2) \}.$$

(Człon logarytmiczny równania można też zapisać ogólniej w postaci $(RT/F) \ln X$ zamiast $0,059 \log X$, gdzie T jest temperaturą w K).

Otrzymujemy: $E^0([\text{Au}(\text{CN})_2^-]/\text{Au}) = E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) - 0,059 \log \beta_2.$

Po podstawieniu: $E^0([\text{Au}(\text{CN})_2^-]/\text{Au}) = -0,28 \text{ V}.$

Dla reakcji połówkowej $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- + 2e \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{CN}^-$, równanie Nernsta przybiera postać:

$$E = E^0([\text{Au}(\text{CN})_4^-] / [\text{Au}(\text{CN})_2^-]) + (0,059/2) \log \{ [\text{Au}(\text{CN})_4^-] / ([\text{Au}(\text{CN})_2^-] [\text{CN}^-]^2) \} =$$

$$= E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) + (0,059/2) \log \{ [\text{Au}^{3+}] / [\text{Au}^+] \} =$$

$$= E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) + (0,059/2) \log \{ [\text{Au}(\text{CN})_4^-] \beta_2 / ([\text{Au}(\text{CN})_2^-] \beta_4 [\text{CN}^-]^2) \}$$

i otrzymujemy: $E^0([\text{Au}(\text{CN})_4^-] / [\text{Au}(\text{CN})_2^-]) = E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - (0,059/2) \log (\beta_4/\beta_2).$

Po podstawieniu: $E^0([\text{Au}(\text{CN})_4^-] / [\text{Au}(\text{CN})_2^-]) = 0,89 \text{ V}.$

Ponieważ $E^0([\text{Au}(\text{CN})_2^-]/\text{Au}) < E^0([\text{Au}(\text{CN})_4^-] / [\text{Au}(\text{CN})_2^-])$, to (dla stężenia jonów cyjankowych 1 mol/dm^3) położenie stanu równowagi reakcji dysproporcjonowania jest przesunięte w lewo. Oznacza to, że kompleks $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ jest formą termodynamicznie trwałą.

4. Dzięki dużej różnicy elektroujemności Au (2,4) i Cs (0,7), związek CsAu jest solą o budowie jonowej, o sieci przestrzennej złożonej z kationów Cs^+ i anionów Au^- . Związek ten ma właściwości typowych soli jonowych, m.in. wykazuje niskie przewodnictwo elektryczne w stanie stałym.
5. Różnica elektroujemności złota (2,4) i potasu (0,9) jest mniejsza niż dla cezu i złota, co powoduje, że sól KAu o budowie jonowej nie powstaje.
6. $\text{CsAu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au} + \text{Cs}^+ + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2.$

7. *Purpura Kasjusza* – silnie rozdrobnione złoto (zol) o barwie czerwonej, które można otrzymać w wyniku redukcji HAuCl_4 za pomocą SnCl_2 . *Białe złoto* – stop złota z takimi metalami jak nikiel, srebro, cynk, platyna, pallad, charakteryzujący się barwą srebrzystobiałą.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

W wyniku ozonolizy w podanych warunkach powstają związki karbonylowe. Znając masę molową związku **1** i drugi produkt ozonolizy, możemy obliczyć masę molową związku **2**.

$M_1=138$ g/mol, $M_{\text{cykloheksanonu}}=98$ g/mol, przy czym ze związku **1** pochodzi 82 g/mol (po odjęciu masy molowej tlenu), stąd $M_2 = 138 - 82 + 16$ (tlen) = 72 g/mol.

- W widmie IR silne pasmo absorpcji przy nieco ponad 1700 cm^{-1} wskazuje na obecność grupy karbonylowej, a ponieważ jest to produkt ozonolizy (w warunkach redukcyjnych), sygnał ten pochodzi od grupy karbonylowej aldehydu lub ketonu.
- W widmie $^1\text{H NMR}$ obserwujemy 3 grupy sygnałów: singlet przy ok. 2 ppm, pochodzący od izolowanej grupy równocennych magnetycznie protonów oraz układ charakterystyczny dla grupy etylowej: kwartet przy ok. 2,5 ppm ($-\text{CH}_2-$) i tryplet przy ok. 1 ppm ($-\text{CH}_3$). Biorąc pod uwagę stosunek protonów, od których pochodzą poszczególne sygnały oraz obliczoną masę molową związku, stwierdzamy, że w związku **2** występuje jedna grupa etylowa oraz izolowana grupa metylowa. Ponieważ w widmie NMR nie ma charakterystycznego sygnału pochodzącego od protonu aldehydowego, zatem związek **2** musi być ketonem.

Na podstawie danych spektroskopowych, obliczonej masy molowej oraz faktu, że związek **2** jest produktem ozonolizy w warunkach redukcyjnych, jednoznacznie możemy określić strukturę związku **2**. Jest to **2-butanon**.

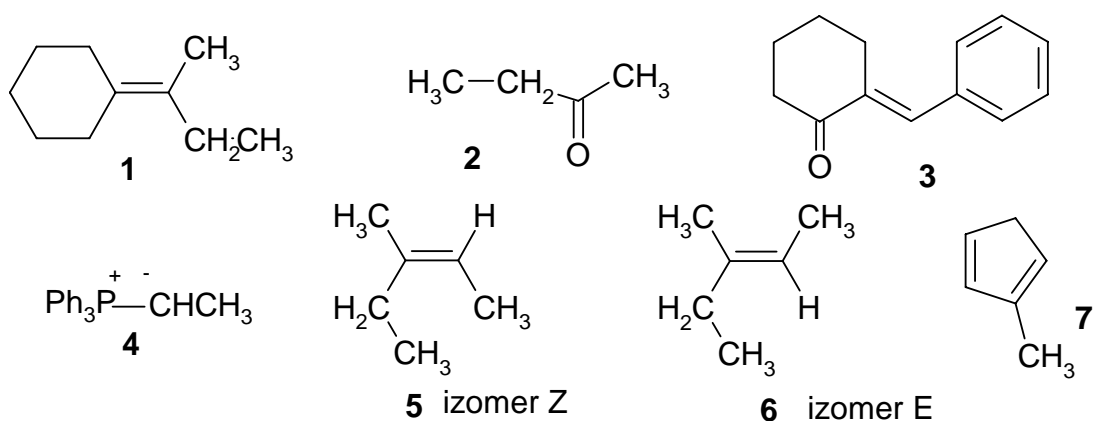
Znając strukturę związku **2** można narysować wzór strukturalny związku **1**.

Cykloheksanon reaguje z benzaldehydem w **krzyżowej kondensacji aldolowej**, ulegając natychmiast dehydratacji, w wyniku czego powstaje α,β -nienasycony keton **3**.

Związek **4** to **yлід fosforowy**, który reagując z 2-butanonem w reakcji **Wittiga** tworzy

izomeryczne alkeny. Są to **izomery geometryczne E i Z** (związki **5 i 6**). Izomer **6** poddano reakcji **cykloaddycji Dielsa – Aldera** z 2-metylocyklopentadienem (związek **7**). O strukturze związku **7** wnioskujemy na podstawie struktury produktu w reakcji Dielsa - Aldera.

Z uwagi na stereospecyficzny przebieg tej reakcji, można na podstawie struktury produktu określić, który z izomerów był substratem w tej reakcji. Wzajemne ułożenie podstawników w bicyklicznym produkcie np. grup metylowych pochodzących z alkenu wskazuje, że izomerem **6** użytym do reakcji, był **izomer geometryczny E**.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

Produktami reakcji ozonolizy bez następczej redukcji są kwasy karboksylowe (zamiast aldehydów) lub ketony. Związek **A** wykazuje singlet przy 10,5 ppm, a zatem jest on kwasem karboksylowym.

Analiza związku A:

1 mmol, czyli 228 mg zawiera:

atomy C:

$$\frac{1 \text{ mmol} \cdot 616 \text{ mg}}{44 \text{ mg}} = 14 \text{ mmoli}$$

atomy H:

$$\frac{2 \text{ mmol} \cdot 252 \text{ mg}}{18 \text{ mg}} = 28 \text{ mmoli}$$

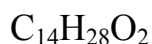
Z treści zadania wynika, że poza CO₂ i H₂O nie powstają żadne inne produkty w czasie analizy spaleniowej, stąd wniosek, że związek **A** oprócz węgla i wodoru może zawierać tylko tlen.

Masa tlenu zawartego w jednym milimolu związku **A**:

$$228 \text{ mg} - 14 \text{ mmoli} \times 12 \text{ mg/mmol} - 28 \text{ mmoli} \times 1 \text{ mg/mmol} = 32 \text{ mg},$$

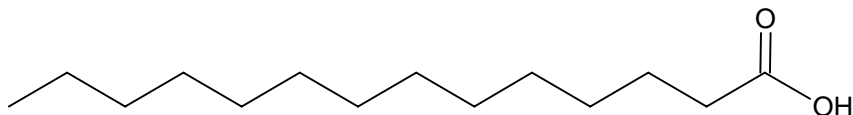
co stanowi 2 mmol tlenu

Wzór sumaryczny związku **A** jest więc następujący:



Z treści zadania wiadomo, że związek **A** zawiera tylko I- i II-rzędowe atomy węgla, zatem szkielet węglowy tego związku musi mieć budowę liniową. Musi być to zatem 14-węglowy kwas karboksylowy – kwas tetradekanowy

Wzór strukturalny związku A:



Analiza związku B:

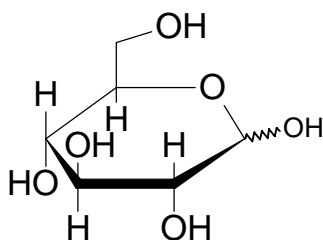
Hydroliza enzymatyczna przy użyciu β-1,4-glikozydazy wskazuje, że związek **B** zawiera wiązanie (lub wiązania) β-glikozydowe, a w przypadku wiązań glikozydowych między cząsteczkami monosacharydów, muszą być to wiązania β-1,4-glikozydowe.

Analiza produktów hydrolizy enzymatycznej związku B:

Związek C:

Związek **C** jest produktem hydrolizy enzymatycznej po działaniu β-1,4-glikozydazy, może być to zatem mono- lub oligosacharyd lub też niesacharydowy aglikon połączony z jednostką sacharydową

wiązaniem β -glikozydowym. Dane dotyczące skręcalności właściwej sugerują, że związkiem tym jest D-glukopiranoza, a informacja o redukcji roztworów Fehlinga i Tollensa potwierdza to przypuszczenie



Ponieważ stosunek molowy związków **C:D** wynosił 2:1, więc w wyjściowym związku znajdują się co najmniej 2 cząsteczki glukozy, połączone wiązaniem β -glikozydowym.

Związek D:

Analiza produktów hydrolizy w środowisku kwaśnym:

- związek **E**:

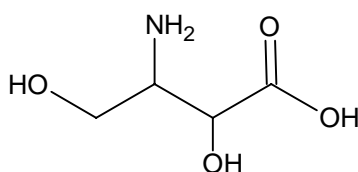
jest to β -aminokwas, zawierający dwie grupy OH.

masa molowa grupy NH_2 jest równa 16 g/mol, grupy COOH – 45 g/mol, a grupy OH – 17 g/mol, natomiast masa molowa całego związku **C** wynosi (z danych spektrometrii mas) - 135 g/mol

pozostaje różnica:

$$135 - 16 - 45 - 2 \times 17 = 40 \text{ g/mol} \quad (\text{odpowiada to łańcuchowi: } \mathbf{CH_2-CH-CH})$$

Wartość ta sugeruje, że związek **C** jest najprostszym możliwym β -aminokwasem zawierającym dwie grupy hydroksylowe przyłączone do I- i II-rzędowego atomu węgla, a jego wzór strukturalny jest następujący:



- związek **F** jest identyczny ze związkiem **A** (kwas tłuszczowy)

- związek **G** jest identyczny ze związkiem **C** (D-glukopiranoza). Ponieważ ta cząsteczka glukozy nie jest „odcinana” β -1,4-glikozydazą, jest natomiast „odcinana” maltazą, więc jest połączona z aglikonem wiązaniem α -glikozydowym.

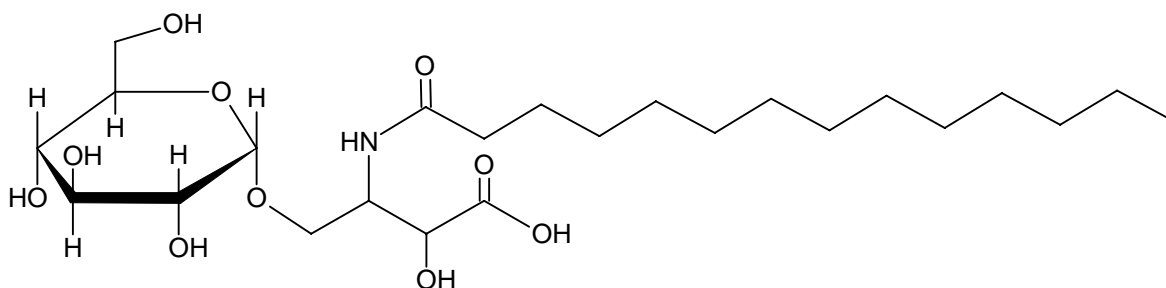
Określenie struktury związku wyjściowego:

Na sposób połączenia pomiędzy fragmentami: **E** i **F** wskazuje obecność wiązania amidowego w wyjściowym związku.

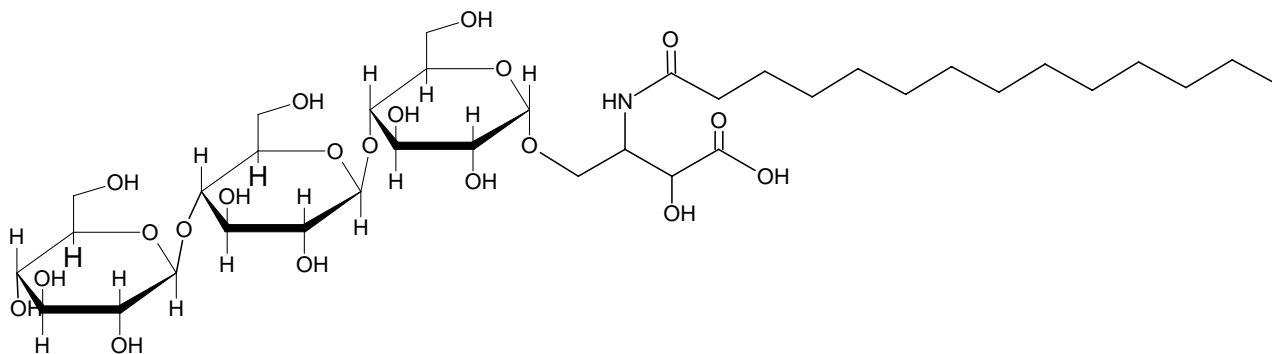
Sposób połączenia pomiędzy fragmentami **C** i **D**:

1. Dwie cząsteczki D-glukozy (związek **C**) są połączone ze sobą wiązaniem β -glikozydowym. Ten disacharyd musi być również połączony wiązaniem β -glikozydowym, stąd wniosek, że jest połączony z trzecią cząsteczką D-glukozy (związek **G**)
2. Liczba grup hydroksylowych związanych z I-rzędowymi atomami węgla w części sacharydowej (3 grupy) wskazuje, że w części aglikonowej nie ma grupy hydroksylowej, związanej z I-rzędowym atomem węgla. Wskazuje to na miejsce połączenia sacharydu z aglikonem (wiązanie glikozydowe utworzone jest kosztem I-rzędowej grupy hydroksylowej związku **D**).

Struktura związku **D**:

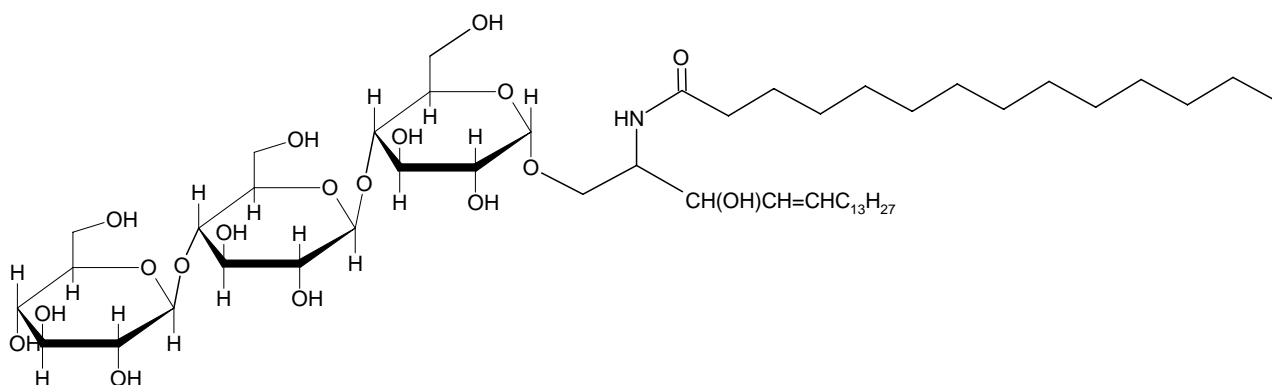


Struktura związku **B**:



Ponieważ w wyniku ozonolizy powstają związki **A** i **B**, muszą być one połączone wiązaniem podwójnym. Miejsce wiązania podwójnego w związku wyjściowym określa położenie grup karboksylowych w produktach ozonolizy (związki **A** i **B**).

Struktura wyjściowego związku jest więc następująca:



ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

- Na podstawie danych zawartych w punkcie c) łatwo stwierdzić, że związki **K₁** oraz **K₂** poza rutenem lub osmem muszą zawierać po dwa atomy chloru jako aniony. Po odjęciu od masy cząsteczkowej **K₁** dwóch mas atomowych chloru uzyskujemy łączną masę ligandów ($\text{N}_2 + \text{NH}_3$) równą $\Delta_1=113$ g/mol. Analogicznie dla związku **K₂** $\Delta_2=124$ g/mol. Ponieważ liczba koordynacyjna obu kationów jest równa 6, więc w otoczeniu koordynacyjnym rutenu i osmu może znajdować się: **n** cząsteczek N_2 i **6 - n** cząsteczek NH_3 . W poniższej tabeli zaprezentowano sposób obliczenia liczby ligandów w cząsteczkach **K₁** oraz **K₂**.

Liczba	Łączna masa	Związek K₁	Związek K₂
--------	-------------	------------------------------	------------------------------

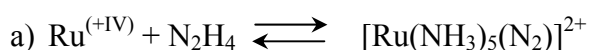
ligandów N ₂	ligandów N ₂ M _L	$\Delta_m = 113 - M_L$	Liczba cząst. NH ₃ $\Delta_m/17$	$\Delta_m = 124 - M_L$	Liczba cząst. NH ₃ $\Delta_m/17$
1	28	85	5	96	5,65
2	56	57	3,35	68	4
3	84	29	1,71	40	2,35
4	112	1	0,06	12	0,71
5	140	<0		<0	

Związek **K₁** to [Ru(NH₃)₅(N₂)]Cl₂ czyli chlorek pentaamina(diazot)rutenu(II)

Związek **K₂** to [Os(NH₃)₄(N₂)₂]Cl₂ czyli chlorek tetraaminadi(diazot)osmu(II)

dopuszczalna nazwa: chlorek tetraaminabis(diazot)osmu(II)

2. Reakcja Ru^(+IV) oraz Os^(+VI) z hydrazyną



Równania połówkowe:



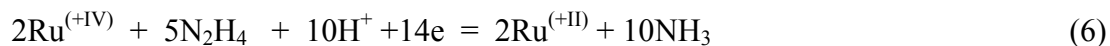
Ruten(+IV) jest w tej reakcji utleniaczem

Hydrazyna jest w niej zarówno utleniaczem jak i reduktorem.

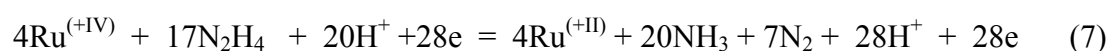
Jeden atom rutenu wiąże 5 cząsteczek NH₃ - w związku z tym, aby uzyskać całkowite współczynniki liczbowe, mnożymy równanie (2) przez pięć i odpowiednio równanie (1) przez dwa.



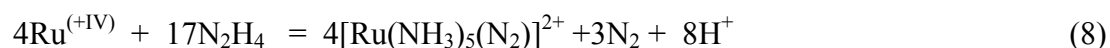
Sumujemy (4) + (5)



Ostatecznie po wymnożeniu równania (3) przez siedem oraz równania (6) przez dwa i zsumowaniu (6) i (3) uzyskujemy



Po uproszczeniu obu stron uzyskujemy ostatecznie



- b) Reakcja $\text{Os}^{(+\text{VI})}$ z hydrazyną - sposób obliczenia i charakter reagentów analogiczny do punktu (a).

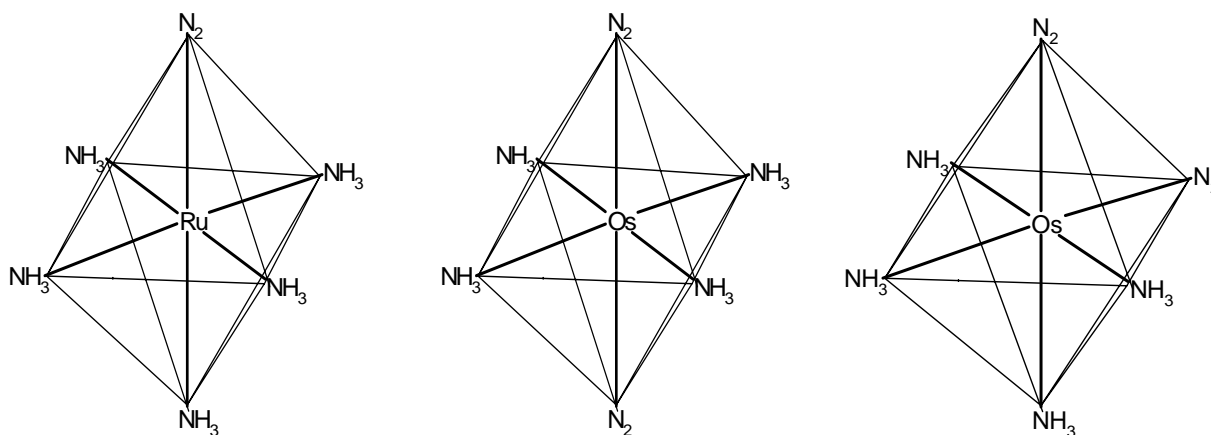
Zbilansowana reakcja sumaryczna jonowo:

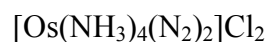
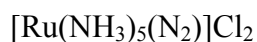


Analogicznie osm(+VI) jest w tej reakcji utleniaczem

Hydrazyna jest w niej zarówno utleniaczem jak i reduktorem.

3. Budowa przestrzenna :





4. Struktura przestrzenna kationów w związkach \mathbf{K}_1 oraz \mathbf{K}_2 oparta jest na bipiramidzie o podstawie kwadratowej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- 1.a. Szybkości poszczególnych procesów można zapisać równaniami:

$$\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{H}^+] \quad \frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = -k_{-1}[\text{SH}^+] \quad \frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = -k_2[\text{SH}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

- b. Wyrażenie na szybkość całego dwuetapowego procesu można zatem zapisać następująco:

$$\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{SH}^+] - k_2[\text{SH}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

- c. Z przybliżenia stanu stacjonarnego wynika warunek, że szybkość tworzenia produktu pośredniego

$$\text{SH}^+ \text{ (z wyjątkiem początkowego etapu reakcji) jest równa zero, czyli: } \frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = 0.$$

$$\frac{d[\text{SH}^+]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{SH}^+] - k_2[\text{SH}^+][\text{H}_2\text{O}] = 0$$

- d. Po przekształceniu powyższego równania otrzymujemy:

$$[\text{SH}^+] = \frac{k_1[\text{S}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

- 2.a. Całkowitą szybkość reakcji możemy utożsamić z szybkością drugiego, nieodwracalnego etapu - będzie więc ona dana wzorem:

$$v = k_2[\text{SH}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

Po uwzględnieniu równania (1) otrzymujemy:

$$v = k_2[\text{SH}^+][\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_2 k_1 [\text{S}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}]}$$

- b. Ponieważ $[\text{H}^+] = \text{const.}$ i woda występuje w dużym nadmiarze, czyli $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const.}$, możemy wprowadzić nową stałą k' :

$$k = \frac{k_2 k_1 [\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2\text{O}]}$$

i ostatecznie: $v \approx k [\text{S}]$

WNIOSEK: Reakcja inwersji sacharozy w przypadku zastosowania dużego nadmiaru wody jest reakcją I rzędu.

- c. Równanie kinetyczne należy zapisać w postaci różniczkowej:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k [\text{S}] \quad (2)$$

3. a. Skręcalność roztworu jest sumą skręcalności optycznie czynnych reagentów, czyli sacharozy, fruktozy i glukozy.

$$\alpha = \alpha_S [\text{S}] + \alpha_F [\text{F}] + \alpha_G [\text{G}]; \alpha_S, \alpha_F, \alpha_G - \text{skręcalności molowe reagentów}$$

ponieważ $[\text{F}] = [\text{G}] = [\text{S}_0] - [\text{S}]$, gdzie $[\text{S}_0]$ - stężenie początkowe sacharozy, więc

$$\alpha = \alpha_S [\text{S}] + (\alpha_F + \alpha_G) \{ [\text{S}_0] - [\text{S}] \}$$

$$\alpha = (\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G) [\text{S}] + (\alpha_F + \alpha_G) [\text{S}_0]$$

$$\alpha = \alpha' [\text{S}] + \alpha'' [\text{S}_0], \quad \alpha' = (\alpha_S - \alpha_F - \alpha_G), \quad \alpha'' = (\alpha_F + \alpha_G)$$

- b. Całkowanie równania (2) (UWAGA! – całkowanie tego równania różniczkowego nie jest od zawodników wymagane.):

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k [\text{S}]$$

Po rozdzieleniu zmiennych: $-\frac{d[\text{S}]}{[\text{S}]} = k dt$

Następnie całkujemy po $d[S]$ w granicach S_0 - S i odpowiednio po dt w granicach 0 - t :

$$-\int_{[S_0]}^{[S]} \frac{d[S]}{[S]} = k \int_0^t dt$$

Ostatecznie otrzymujemy równanie podane w treści zadania:

$$-\ln \frac{[S]}{[S_0]} = kt \quad (3)$$

Wykorzystując wprowadzone w poprzednim punkcie oznaczenia możemy napisać następującą zależność:

$$\alpha_\infty = \alpha' [S_0]$$

$$\alpha - \alpha_\infty = \alpha' [S]$$

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = \alpha' [S_0]$$

Po zastąpieniu stosunku stężeń odpowiednim wyrażeniem będącym funkcją skręcalności całkowitej α scałkowane równanie kinetyczne dla reakcji inwersji sacharozy ma następującą postać:

$$\ln \frac{[S]}{[S_0]} = \ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -kt$$

4. Obliczenie stałej szybkości na podstawie scałkowanego równania kinetycznego.

t [min]	0	10	20	30	40	50	∞
k [min^{-1}]	-	0.0256	0.0257	0.0256	0.0255	0.0258	-

Wartości stałych szybkości dla kolejnych punktów $\alpha(t)$ są bardzo zbliżone, a ich wartość średnia $k_{sr} = 0,0256 \text{ min}^{-1}$.

Wyniki pomiarów potwierdzają zatem słuszność proponowanego mechanizmu reakcji – rząd reakcji wynosi z dobrym przybliżeniem 1 (ściśle rzecz biorąc, mówimy, że reakcja jest pseudo I rzędu, ponieważ woda występowała w dużym nadmiarze i nie było w praktyce możliwe

zaobserwowanie wpływu zmiany jej stężenia na szybkość reakcji).

5. Obliczenie czasu połowicznego przereagowania.

$$\ln \frac{[S_0]/2}{[S_0]} = \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx 27 \text{ min}$$