

ETAP III

26.03.2011

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Jony potasu we krwi - analiza

Stężenie elektrolitów / jonów we krwi jest parametrem pozwalającym ocenić stan zdrowia pacjenta. Na przykład, stężenie jonów potasu we krwi zdrowego człowieka powinno zawierać się w przedziale od 3,5 do 5,1 mmol/dm³. Rutynowo stosowanym sposobem oznaczania zawartości jonów potasu jest potencjometria z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych. Zależność potencjału, $E(V)$, potasowej elektrody jonoselektywnej od stężenia jonów potasu można opisać równaniem Nernsta (w temperaturze 25 °C):

$$E = E^0 + 0,059 \log [K^+] \quad (1)$$

Nową generację sensorów służących również oznaczaniu jonów są czujniki optyczne – optody. Membrana optody zawiera receptor – jonofor, Jf, czyli ligand zwykle obojętny elektrycznie, silnie i selektywnie wiążący badany kation, oraz tzw. chromojonofor, czyli wskaźnik, którego forma nieprotonowana, Chf, i protonowana, ChfH⁺, różnią się barwą. Ponadto, dodatni ładunek kompleksu badanego kationu z jonoforem, Jf-K⁺ i formy ChfH⁺ jest kompensowany przez obecność organicznych anionów, R⁻, które ze względu na bardzo duże powinowactwo do membrany nie przechodzą do roztworu wodnego próbki. W obecności badanych kationów (K⁺) zachodzi reakcja wiązania tych kationów przez jonofor, czemu towarzyszy (ze względu na zachowanie elektroobojętności membrany) deprotonowanie formy ChfH⁺ i w rezultacie zmiana barwy membrany:



Ze względu na małą ilość uwalnianych jonów H⁺, pH próbki praktycznie się nie zmienia.

Mierzona absorbancja, A , zawiera udziały od form Chf i ChfH⁺ w sposób opisany równaniem:

$$A = \alpha A_1 + (1 - \alpha) A_0 \quad (3)$$

gdzie α jest ułamkiem molowym nieprotonowanego chromojonoforu, A_1 i A_0 są wartościami absorbancji dla czystych form Chf i ChfH⁺.

Polecenia:

- (3 pkt.) Oblicz zmianę potencjału, ΔE (mV), potasowej elektrody jonoselektywnej przy zmianie stężenia jonów potasu we krwi od dolnej do górnej dopuszczalnej granicy. Przyjmując, że niepewność odczytu potencjału wynosi 1 mV, wyznacz błąd metody jako błąd odczytu podzielony przez różnicę wyników dla skrajnych stężeń (wyrażony w %).
- (5 pkt.) Zapisz wyrażenie opisujące stałą równowagi reakcji (2). Wykaż prawdziwość (wyprowadź) równania $\log(\alpha/(1-\alpha)) = \log[K^+] + \text{const}$, przyjmując założenie, że wartość $1-\alpha$ jest bliska zera. Wartości stężeń R⁻, sumy stężeń Jf i Jf-K⁺ oraz Chf i ChfH⁺ należy potraktować jako stałe.
- (5 pkt.) Przyjmując, że $A_1 = 0,8$, a $A_0 = 0,2$, a dla $[K^+] = 4,3$ mmol/dm³ $\alpha = 0,80$, posługując się wyprowadzonym równaniem oblicz zmianę absorbancji przy zmianie stężenia jonów K⁺ w zakresie od 3,5 do 5,1 mmol/dm³. Przyjmując, że niepewność odczytu absorbancji wynosi 0,005, oblicz błąd metody w sposób podobny jak w punkcie *a*.

- d. (7 pkt.) Wynik analizy mogą zaburzać inne jony obecne w próbce, np. Na^+ . Zakładając, że stała równowagi wymiany dla jonów K^+ (równanie 2) jest 1000 razy większa niż dla jonów Na^+ , oblicz zmianę α przy zmianie roztworu od próbki zawierającej jony K^+ w stężeniu $4,3 \text{ mmol/dm}^3$ do próbki zawierającej jony K^+ w stężeniu $4,3 \text{ mmol/dm}^3$ i dodatkowo jony Na^+ w stężeniu fizjologicznym wynoszącym 140 mmol/dm^3 . Czy towarzysząca temu zmiana absorbancji przekracza granicę błędu pomiarowego (czyli $0,005$) ?

ZADANIE 2

Platyna i jej kompleksy

Platyna, zaliczana do metali szlachetnych, ulega działaniu wody królewskiej. Rozdrobnioną platynę można również rozpuścić w stężonym kwasie solnym nasycanym gazowym chlorem. W obydwu tych reakcjach powstaje kwas **A** o barwie pomarańczowej. Z wodnego roztworu kwasu **A** po dodaniu soli potasu, rubidu lub cezu wytrącają się charakterystyczne bezwodne sole, o tym samym typie struktury krystalicznej, zawierające odpowiednio 40,1%, 33,7% i 29,0% platyny.

Kwas **A** jest często stosowanym substratem w reakcjach tworzenia związków kompleksowych platyny z ligandami organicznymi jak i nieorganicznymi. Jeden z takich siarkowych kompleksów nieorganicznych został otrzymany już ponad 100 lat temu. Do zawiesiny siarki w stężonym amoniaku wprowadzano gazowy siarkowodor doprowadzając do całkowitego rozpuszczenia siarki. Otrzymany klarowny roztwór użyto do reakcji z kwasem **A**. Po ochłodzeniu, z roztworu wykrystalizowała uwodniona sól, którą wydzielono i osuszono w próżni nad P_2O_5 . Analiza elementarna bezwodnej soli **B** wykazała, że obok platyny zawiera ona 1,13% H, 67,5% S i 3,93% N. Na podstawie późniejszych badań stwierdzono, że anion kompleksowy w soli **B** jest homoleptyczny, czyli posiada tylko jeden rodzaj ligandu, oraz że wykazuje izomerię optyczną. Z tego powodu sól **B** krystalizuje w dwóch odmianach polimorficznych.

W wyniku ostrożnie prowadzonej reakcji redukcji kwasu **A** za pomocą dichlorowodoru hydrazyny w stosunku molowym 2:1 (ilości stechiometryczne), powstaje czerwony roztwór kwasu **C**. W trakcie reakcji obserwuje się wydzielanie bezbarwnego gazu. Kwas **C** jest trwały wyłącznie w roztworach w obecności kwasu solnego. Roztwory te po dodaniu znacznego nadmiaru amoniaku i dłuższym ogrzewaniu zmieniają stopniowo swoją barwę i ostatecznie ulegają odbarwieniu. Z takiego bezbarwnego roztworu po ochłodzeniu i dodaniu alkoholu etylowego krystalizuje jednowodna sól **D**, której kation jest homoleptycznym kompleksem platyny. Sól **D** wygrzewana w temperaturze 250°C ulega rozkładowi termicznemu do związku kompleksowego **E**, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący około 15%. Izomer geometryczny kompleksu **E** zwyczajowo nazywany *cisplatyną* jest związkiem mającym silne działanie cytostatyczne i od wielu lat jest powszechnie stosowany w terapiach przeciwnowotworowych.

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Podaj wzór kwasu **A** oraz jego soli potasowej. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- b. (2 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równania reakcji roztwarzania platyny w wodzie królewskiej oraz w kwasie solnym nasycanym chlorem.
- c. (1 pkt.) Podaj w formie cząsteczkowej ogólne równanie reakcji zachodzących podczas roztwarzania zawiesiny siarki.
- d. (2 pkt.) Na podstawie obliczeń określ wzór bezwodnej soli **B**.

- e.** (3 pkt.) Narysuj wzór elektronowy ligandu występującego w anionie kompleksowym soli **B**. Naszkicuj w uproszczony sposób budowę przestrzenną enancjomerów tego anionu.
- f.** (3 pkt.) Podaj wzór kwasu **C** i napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji redukcji kwasu **A**.
- g.** (2 pkt.) Określ wzór jednowodnej soli **D** i napisz równanie reakcji jej otrzymywania.
- h.** (4 pkt.) Napisz równanie reakcji rozkładu termicznego soli **D**. Narysuj i opisz budowę przestrzenną kompleksu **E**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol; N – 14,01 g/mol; S – 32,07 g/mol; Cl – 35,45 g/mol;
K – 39,10 g/mol; Rb – 85,47 g/mol; Cs – 132,91 g/mol; Pt – 195,08 g/mol.

ZADANIE 3

Zastosowanie spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki dwuatomowej

Rozwiązując jedno z zadań etapu wstępnego tegorocznej Olimpiady zapoznaliście się z zastosowaniem spektroskopii rotacyjnej do wyznaczania długości wiązania cząsteczki dwuatomowej. Przypomnijmy, że absorpcyjna spektroskopia rotacyjna polega na badaniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu mikrofal z rotującymi cząsteczkami w fazie gazowej. Cząsteczka musi mieć trwały elektryczny moment dipolowy aby mogła nastąpić absorpcja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej energii prowadząca do jej wzbudzenia na wyższy poziom rotacyjny. W najprostszym modelu cząsteczki dwuatomowej jako tzw. rotatora sztywnego, przyjmujemy, że długość wiązania R jest stała, tzn. nie zależy od energii rotacji. Rozwiązanie równania Schrödingera dla takiego modelu prowadzi do wzoru na energię E_J dozwolonych stanów rotacyjnych. Są one numerowane kolejnymi wartościami kwantowej liczby rotacyjnej, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$:

$$E_J = BJ(J+1) \quad (1)$$

gdzie B – stała rotacyjna (ma wymiar energii)

Tak zwana reguła wyboru dla absorpcyjnych przejść rotacyjnych stanowi, że efektywnie może nastąpić tylko wzbudzenie na sąsiedni poziom rotacyjny, czyli $\Delta J = 1$. Przejścia absorpcyjne, dla których $\Delta J > 1$, nie następują – mówimy, że są to tzw. przejścia wzbronione.

Położenia pików w widmie rotacyjnym wyraża się zwykle w jednostkach liczby falowej stosowanej tradycyjnie w spektroskopii rotacyjnej i oscylacyjnej. Zależność między energią a liczbą falową dana jest wzorem:

$$E = hc\bar{\nu} \quad (2)$$

W celu wyznaczenia wartości elektrycznego momentu dipolowego wykorzystuje się tzw. *efekt Starka* polegający na rozszczepieniu poziomów rotacyjnych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Poziom numerowany liczbą kwantową J ulega rozszczepieniu na $J+1$ podpoziomów, numerowanych liczbami kwantowymi $M_J = 0, 1, 2, \dots, J$. Energia podpoziomu opisanego liczbami kwantowymi J, M_J dana jest wzorem

$$E_{J,M_J} = E_J + \Delta E_{J,M_J} \quad (3)$$

a zatem jest równa sumie energii nierozszczepionego poziomu E_J i poprawki $\Delta E_{J,M_J}$ zależnej od wartości elektrycznego momentu dipolowego μ i natężenia pola ϵ :

$$\Delta E_{J,M_J} = \frac{\mu^2 \varepsilon^2}{2B} \cdot \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (4)$$

Zmodyfikowana reguła wyboru stanowi, że przejścia absorpcyjne między poziomami są dozwolone jeśli $\Delta J = 1$ oraz $\Delta M_J = -1$ lub 0 lub 1 .

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Narysuj diagram poziomów rotacyjnych (w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego) i podaj energie 6 najniższych poziomów przyjmując stałą rotacyjną B jako jednostkę. Zaznacz strzałkami dozwolone przejścia.
- b. (5 pkt.) W absorpcyjnym widmie rotacyjnym fluorowodoru HF wystąpiły m.in. dwa sąsiadujące piki o liczbach falowych $\bar{\nu}_1 = 8210 \text{ m}^{-1}$ i $\bar{\nu}_2 = 12315 \text{ m}^{-1}$. Oblicz wartość stałej rotacyjnej B . Podaj, które poziomy ulegają wzbudzeniu w wyniku absorpcji kwantów promieniowania o podanych liczbach falowych.
- c. (9 pkt.) Zarejestrowano widmo HF w obecności pola elektrycznego o natężeniu $\varepsilon = 2 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Stwierdzono, że pik $\bar{\nu}_1$ uległ rozszczepieniu na 5 linii. Wyjaśnij to rysując diagram odpowiednich podpoziomów rotacyjnych i zaznaczając strzałkami dozwolone przejścia a następnie obliczając poprawki $\Delta E_{J,M_J}$ na energie podpoziomów i poprawki $\Delta \Delta E_{J,M_J,M_J'}$ na energie dozwolonych przejść.
Poprawki podaj przyjmując jako jednostkę $L = \frac{\mu^2 \varepsilon^2}{2B}$ (ma wymiar energii).
- d. (3 pkt.) Różnica liczb falowych skrajnych linii utworzonych w wyniku rozszczepienia piku $\bar{\nu}_1$ wyniosła $\Delta \bar{\nu} = 0,003244 \text{ m}^{-1}$. Oblicz wartość elektrycznego momentu dipolowego cząsteczki HF.
Dane: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

ZADANIE 4

NMR w chemii organicznej

NMR jest niezwykle użytecznym narzędziem przy ustalaniu struktury produktów reakcji organicznych. Poniżej kilka tego przykładów.

A. Jednym z intensywnie rozwijanych obecnie zagadnień w chemii organicznej jest tzw. *click chemistry*. Filozofia *click chemistry*, zaproponowana w roku 2001 przez noblistę Barrego Sharplessa i inspirowana reakcjami zachodzącymi w naturze, zakłada łączenie mniejszych fragmentów cząsteczek w większe elementy z wykorzystaniem selektywnych i wydajnych reakcji chemicznych. Sztandarowym przykładem *click chemistry* jest 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena. Reakcja ta katalizowana jest zazwyczaj przez jony Cu(I). Na Rys. 1 przedstawiono strukturę oraz widmo ^1H NMR związku A otrzymanego ze związków X i Y w wyniku takiej reakcji cykloaddycji. Związek X w wyniku addycji wody, w środowisku kwaśnym, w obecności jonów Hg(II) daje produkt, którego widmo NMR składa się z pojedynczego singletu o $\delta = 2,27 \text{ ppm}$. Związek Y natomiast reaguje z wodą i trifenylofosfiną (Ph_3P) w wyniku czego powstają izopropyloamina oraz dwa inne produkty, w tym jeden gazowy, a drugi fosforoorganiczny. Co ciekawe, jeśli w reakcji związków X i Y jony miedzi zastąpimy jonami rutenu otrzymamy związek B będący regioizomerem związku A.

Polecenia:

- a. (4 pkt.) Przypisz sygnały na widmie ^1H NMR związku A odpowiednim protonom (grupom protonów).
- b. (1 pkt.) Podaj wartość przesunięcia chemicznego sygnału oznaczonego na Rys. 1 jako S1 z dokładnością do części setnych ppm.

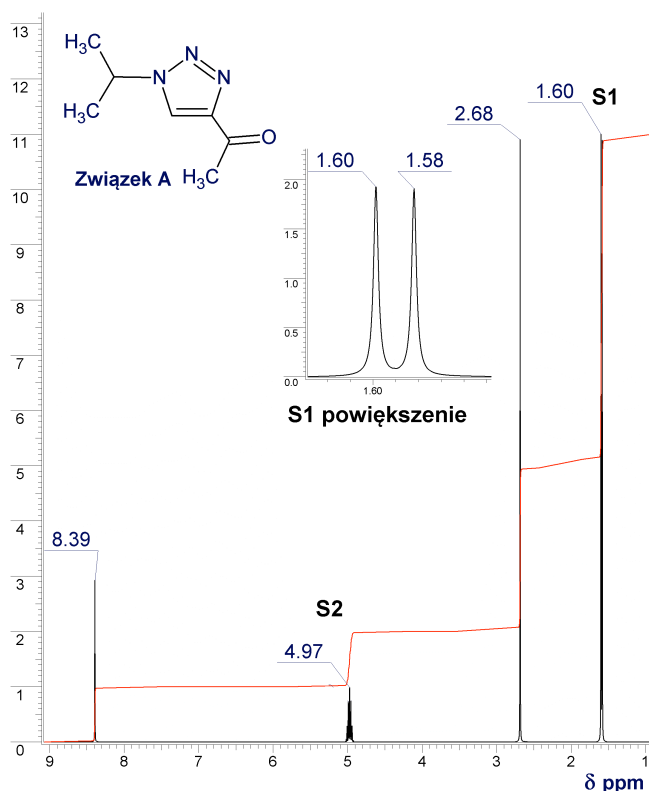
- c. (1 pkt.) Wiedząc, że częstość rezonansowa przy której zarejestrowano widmo związku **A** wynosi 399,94 MHz podaj wartość stałej sprzężenia sygnału S1 w ppm oraz w hercach.
- d. (1 pkt.) Z ilu linii składa się sygnał S2 przy $\delta = 4,97$ ppm?
- e. (2 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków **X** i **Y**.
- f. (1 pkt.) Napisz równanie reakcji związku **X** z wodą w środowisku kwaśnym w obecności jonów Hg(II)
- g. (1 pkt.) Napisz równanie reakcji związku **Y** z wodą i trifenylofosfiną.
- h. (1 pkt.) Narysuj strukturę związku **B**.
- i. (1 pkt.) Wśród wymienionych niżej reakcji wskaż tę, która rozpoczyna się cykloaddycją bipolarną.
(Może być jedna lub więcej).
- 1) reakcja Dielsa-Aldera,
 - 2) ozonoliza,
 - 3) reakcja katalitycznego uwodornienia,
 - 4) reakcja Michaela

B. Na rysunku 2 przedstawiony jest związek **C**, chemiczna pochodna ornityny, stosowana jako lek przeciwko gorączce afrykańskiej, oraz jego widmo protonowe wykonane w wodzie deuterowanej (D_2O). Na jego przykładzie można zaobserwować kilka interesujących zjawisk charakterystycznych dla widm 1H NMR.

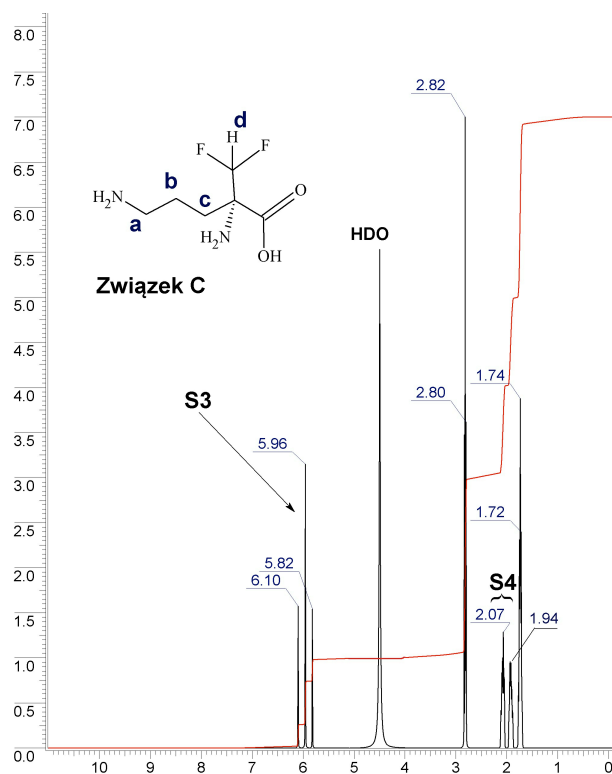
Polecenia:

- j. (4 pkt.) Przypisz sygnały odpowiednim protonom lub grupom protonów na widmie związku **C**.
(Tabela)
- k. (1 pkt.) Wyjaśnij strukturę subtelną sygnału oznaczonego na Rys. 2 jako S3.
- l. (1 pkt.) Wyjaśnij dlaczego istnieją dwie grupy sygnałów oznaczone na widmie jako S4, które pochodzą od jednej z grup metylenowych.
- m. (1 pkt.) Dlaczego na widmie nie obserwujemy sygnałów protonów grup aminowych i karboksylowej?

Rys.1



Rys. 2

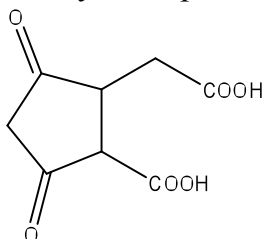


ZADANIE 5

Ustalenie struktury związku naturalnego

Na podstawie poniższych informacji ustal budowę naturalnego związku **X** regulującego wiele procesów fizjologicznych m.in. wpływającego na ciśnienie krwi i biorącego udział w powstawaniu reakcji alergicznych.

1. Związek **X**, który można traktować jako podstawiony kwas heptenowy o masie cząsteczkowej 354 u, nie zawiera czwartorzędowego atomu węgla.
2. Związek **X** nie tworzy fenylokarbazonu.
3. W wyniku reakcji ozonolizy związku **X**, przeprowadzonej w warunkach utleniających, powstały 3 związki (**A**, **B** i **C**).
4. Próbkę związku **A** (1,32g, 10 milimoli) poddano spaleniu i otrzymano wyłącznie 2,2g CO₂ i 0,72g H₂O.
5. Związek **A** nie ma centrum stereogenicznego, a poddany ogrzewaniu tworzy cykliczny bezwodnik **D**.
6. Związek **B**, jako mieszaninę racemiczną, można otrzymać w wyniku reakcji n-heksanal z HCN i następnie całkowitej hydrolizy powstałego produktu **Z**, przeprowadzonej w środowisku kwaśnym.
7. W wyniku działania CrO₃ na związek **C** otrzymano poniższy związek **E**.



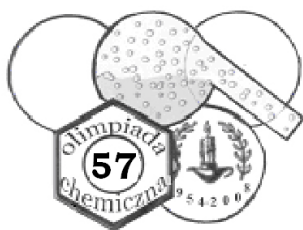
8. Aby przeprowadzić 1 mol związku **C** w pochodną acetylową **F** zużyto 2 mole chlorku acetylu (CH₃COCl).
9. W wyniku redukcji wodorkiem litowo-glinowym (LiAlH₄) związku **C** otrzymano związek **G**.

Polecenia:

- a. (2,5 pkt.) Ustal wzór sumaryczny, narysuj i uzasadnij wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku **A**.
- b. (1,0 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku **D**.
- c. (2,0 pkt.) Przedstaw wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) związków **Z** i **B**.
- d. (5,0 pkt.) Podaj i uzasadnij wszystkie możliwe wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) związku **C** oraz wybierz wzór tego związku, który spełnia pozostałe warunki zadania.
- e. (5,0 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) jednego z możliwych stereoizomerów związku **X** z zaznaczeniem centrów stereogenicznych. Uzasadnij przedstawioną budowę tego związku i podaj jego wzór sumaryczny.
- f. (1,5 pkt.) Znając liczbę centrów stereogenicznych związku **X** podaj liczbę możliwych diastereoizomerów tego związku.
- g. (1,0 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe innych możliwych stereoizomerów związku **X** (pomijając izomery optyczne).
- h. (1,0 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku **F**.
- i. (1,0 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku **G**.

Punktacja: wszystkie zadania po 20 pkt., łącznie 100 pkt.

Czas trwania zawodów: 300 minut



ETAP III

26.03.2011

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Wartość $\Delta E = 0,059 \log(5,1/3,5) = 0,0097 \text{ V}$, czyli $9,7 \text{ mV}$. Błąd metody wynosi $(1/9,7)100\% = 10\%$.

b. Stała równowagi K , może być opisana równaniem:

$$K = \frac{[\text{Chf}][\text{H}^+][\text{Jf} - \text{K}^+]}{[\text{K}^+][\text{ChfH}^+][\text{Jf}]} \text{ lub po przekształceniu: } \frac{1}{K[\text{K}^+]} = \frac{[\text{ChfH}^+][\text{Jf}]}{[\text{Chf}][\text{H}^+][\text{Jf} - \text{K}^+]}$$

Jednocześnie wiadomo, że $\alpha = [\text{Chf}]/\text{Chf}_c$, $[\text{Jf}] + [\text{Jf} - \text{K}^+] = \text{Jf}_c$, $[\text{Chf}] + [\text{ChfH}^+] = \text{Chf}_c$ oraz $[\text{Jf} - \text{K}^+] + [\text{ChfH}^+] = [\text{R}^-]$.

Przyjmujemy następnie, że stosunek stężeń $[\text{ChfH}^+]/[\text{Chf}] = (1-\alpha)/\alpha$ (wstawiamy do równania). $[\text{Jf}] = \text{Jf}_c - [\text{Jf} - \text{K}^+]$, czyli $[\text{Jf}] = \text{Jf}_c - [\text{R}^-] + [\text{ChfH}^+] = \text{Jf}_c - [\text{R}^-] + (1-\alpha)\text{Chf}_c$ – tak otrzymany wynik wstawiamy do licznika wyrażenia.

$[\text{Jf} - \text{K}^+] = [\text{R}^-] - [\text{ChfH}^+] = [\text{R}^-] - (1-\alpha)\text{Chf}_c$ – wstawiamy do mianownika wyrażenia.

Uprozczone równanie można zapisać następująco (uwzględniając, że $1-\alpha$ jest niewielkie, co pozwoli na pominięcie członów zawierających $(1-\alpha)\text{Chf}_c$).

$$\frac{1}{K[\text{K}^+]} = \frac{(1-\alpha)(\text{Jf}_c - [\text{R}^-])}{\alpha[\text{R}^-][\text{H}^+]}$$

Po logarytmowaniu: $\log(1/K) - \log[\text{K}^+] = -\log(\alpha/(1-\alpha)) + \log(\text{Jf}_c - [\text{R}^-]) - \log[\text{R}^-] - \log[\text{H}^+]$ lub po zgrupowaniu wielkości stałych: $\log(\alpha/(1-\alpha)) = \log[\text{K}^+] + \text{const}$.

c. Ponieważ dla $[\text{K}^+] = 4,3 \text{ mmol/dm}^3$ wartość $\alpha = 0,80$ (czyli $\log(\alpha/(1-\alpha)) = 0,602$), to dla stężeń $3,5$ oraz $5,1 \text{ mmol/dm}^3$ wartości $\log(\alpha/(1-\alpha))$ wyniosą odpowiednio, $0,512$ i $0,676$, co odpowiada α równemu $0,767$ i $0,828$. Odpowiada to absorbancji (równanie 3) wynoszącej $0,660$ i $0,697$. W rezultacie błąd wyniesie $(0,005/(0,697 - 0,660)) \cdot 100\% = 13,5\%$, czyli błędy pomiaru prowadzonego z użyciem elektrod jonoselektywnych i optod są podobne.

d. Dla jonów Na^+ stałą równowagi można opisać wyrażeniem:

$$K/1000 = \frac{[\text{Chf}][\text{H}^+][\text{Jf} - \text{Na}^+]}{[\text{Na}^+][\text{ChfH}^+][\text{Jf}]}$$

i po przekształceniu otrzymuje się wyrażenie podobne do drugiego równania zamieszczonego w punkcie b.:

$$\frac{1000}{K[\text{Na}^+]} = \frac{[\text{ChfH}^+][\text{Jf}]}{[\text{Chf}][\text{H}^+][\text{Jf} - \text{Na}^+]}$$

Zamieniając licznik z mianownikiem i łącząc otrzymane równanie z analogicznym równaniem zapisanym dla jonów potasu (punkt b.), uzyskujemy:

$$K([\text{K}^+] + [\text{Na}^+]/1000) = \frac{[\text{Chf}][\text{H}^+]}{[\text{ChfH}^+][\text{Jf}]}([\text{Jf} - \text{K}^+] + [\text{Jf} - \text{Na}^+])$$

Przyjmując, że $[Jf-K^+] + [Jf-Na^+] = [Jf-kation] = [R^-] - [ChfH^+] = [R^-] - (1-\alpha)Chf_c$ oraz $[Jf] = Jf_c - [Jf-kation]$, czyli $[Jf] = Jf_c - [R^-] + [ChfH^+] = Jf_c - [R^-] + (1-\alpha)Chf_c$, otrzymujemy po analogicznych przekształceniach jak w poprzednim punkcie:

$$\log(\alpha/(1-\alpha)) = \log([K^+] + [Na^+]/1000) + \text{const}$$

Zapisek równanie wskazuje, że podane stężenie jonów Na^+ jest (z punktu widzenia oddziaływania z jonoforem i sygnału czujnika) równoważne dodatkowemu stężeniu jonów K^+ wynoszącemu $140 \text{ mmol/dm}^3/1000 = 0,140 \text{ mmol/dm}^3$. Wprowadzenie jonów Na^+ w podanym stężeniu spowoduje wzrost $\log(\alpha/(1-\alpha))$ o 0,014, od wartości 0,602 do 0,616, co odpowiada wzrostowi α z 0,800 do 0,805. Odpowiada to wzrostowi absorbancji z 0,680 do 0,683, a taka zmiana mieści się w granicach błędu pomiarowego. W rezultacie optoda wykazuje dużą selektywność na jony potasu.

Punktacja:

a. Za obliczenie zmiany potencjału	2 pkt.
Za obliczenie błędu pomiarowego w potencjometrii	1 pkt.
b. Za zapisanie wyrażenia na stałą równowagi	1 pkt.
Za wyprowadzenie równania obowiązującego dla optody	4 pkt.
c. Za obliczenie wartości absorbancji	4 pkt.
Za obliczenie błędu dla optody	1 pkt.
d. Za obliczenie zmiany α związanej z obecnością jonów Na^+	4 pkt.
(Za wyrażenie „intuicyjne” dotyczące wpływu jonów Na^+ 2 pkt.)	
Za obliczenie i skomentowanie zmiany absorbancji	3 pkt.

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** W wyniku utleniania platyny za pomocą wody królewskiej lub chloru powstaje związek platyny na +4 stopniu utlenienia, kwas heksachloroplatynowy(IV) H_2PtCl_6 (kwas **A**). Wzór tego kwasu można również zapisać jako $(H_3O)_2PtCl_6$ uwzględniając obecność kationów oksoniowych w jego strukturze. Reakcja z solami potasowców prowadzi do wytrącenia słabiorozpuszczalnych izotypowych soli: (1) K_2PtCl_6 , (2) Rb_2PtCl_6 i (3) Cs_2PtCl_6 . Warto zauważyć, że reakcja wytrącania K_2PtCl_6 była dawniej stosowana w analizie jakościowej do potwierdzenia obecności jonów potasu.

Taki wzór kwasu **A** i jego soli znajduje potwierdzenie w wartościach mas molowych soli:

$$M_{(1)} = \frac{M_{Pt}}{0,401} = 486 \text{ g/mol}; M_{(2)} = \frac{M_{Pt}}{0,337} = 579 \text{ g/mol}; M_{(3)} = \frac{M_{Pt}}{0,290} = 673 \text{ g/mol};$$

Można bowiem łatwo zauważyć, że:

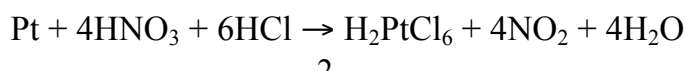
$$\frac{M_{(2)} - M_{(1)}}{M_{Rb} - M_K} = \frac{579 - 486}{85,47 - 39,10} \approx 2,01 \text{ oraz } \frac{M_{(3)} - M_{(1)}}{M_{Cs} - M_K} = \frac{673 - 486}{132,91 - 39,10} \approx 1,99$$

co pokazuje, że stosunek liczby kationów potasowców do atomów platyny wynosi 2:1.

Pozostała masa molowa soli odpowiada obecności 6 atomów (ligandów) chloru, np.:

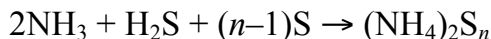
$$\frac{M_{(1)} - M_{Pt} - 2M_K}{M_{Cl}} = \frac{486 - 195,08 - 2 \cdot 39,10}{35,45} \approx 6,00$$

- b.** Uwzględniając wyznaczony wzór kwasu **A**, równania reakcji roztwarzania platyny można zapisać następująco:





- c. W wyniku nasycania siarkowodorem zawiesiny siarki w roztworze wodnym amoniaku następuje reakcja synproporcjonowania red-ox i tworzenie anionów polisiarczkowych S_n^{2-} , których długość (n) jest zmienna i zależna od warunków prowadzenia reakcji. Ogólne równanie reakcji powstawania polisiarczków amonu można podać w następującej postaci:



- d. Aniony polisiarczkowe są wiązane przez centrum koordynacji jakim jest platyna(IV). Na podstawie wyników analizy elementarnej po uwzględnieniu obecności platyny można obliczyć stosunki molowe poszczególnych pierwiastków:

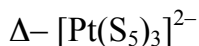
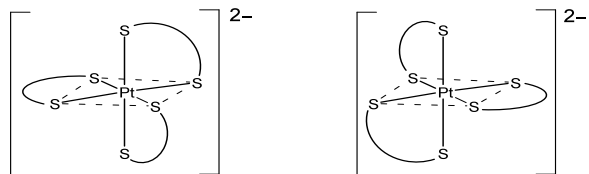
$$n_{\text{H}} : n_{\text{N}} : n_{\text{Pt}} : n_{\text{S}} = \frac{1,13}{M_{\text{H}}} : \frac{3,93}{M_{\text{N}}} : \frac{27,44}{M_{\text{Pt}}} : \frac{67,5}{M_{\text{S}}} = 1,12 : 0,281 : 0,141 : 2,105 = 7,97 : 1,99 : 1,00 : 14,96 \approx 8 : 2 : 1 : 15$$

Z warunków prowadzenia reakcji i stosunku molowego azotu do wodoru wynika, że bezwodna sól **B** zawiera kationy amonowe. Stąd wzór soli **B** ma postać: $(\text{NH}_4)_2\text{PtS}_{15}$.

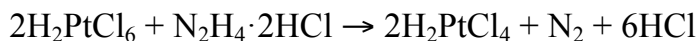
- e. Budowa kwasu H_2PtCl_6 (**A**) oraz budowa elektronowa powłok walencyjnych platyny na +4 stopniu utlenienia wskazuje, że związki kompleksowe platyny(IV) będą preferowały liczbę koordynacyjną sześć i wielościany koordynacyjne w postaci ośmiościanu foremnego. Wzór soli **B** $(\text{NH}_4)_2\text{PtS}_{15}$ oraz informacja o tym, że platyna tworzy homoleptyczny kompleksowy anion, dają podstawy do stwierdzenia, że aniony polisiarczkowe pełnią rolę ligandów dwukleszczowych (chelatowych). Wynika stąd, że ligandami są łańcuchowe aniony S_5^{2-} :



Anion kompleksowy o wzorze PtS_{15}^{2-} , zawierający trzy ligandy chelatowe S_5^{2-} będzie wykazywał izomerię optyczną, a odpowiednie enancjomery Δ i Λ będą wzajemnie odbiciami lustrzanymi:



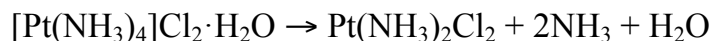
- f. Redukcja H_2PtCl_6 może prowadzić do powstawania związków platyny(II) lub wolnej platyny. Z opisu reakcji oraz stosunku molowego reagentów wynika, że hydrazyna utlenia się do azotu zaś platyna redukuje się do stopnia utlenienia 2+. Związki platyny(II) charakteryzują się liczbą koordynacyjną 4 i płaskim kwadratowym otoczeniem centrum koordynacji. W reakcji uwalnia się chlorowódor, który w roztworze wodnym stabilizuje powstający kompleks chlorkowy platyny(II) PtCl_4^{2-} . W postaci cząsteczkowej można go przedstawić jako kwas tetrachloroplatynowy(II) H_2PtCl_4 (kwas **C**).



- g. Reakcja kwasu H_2PtCl_4 z nadmiarem amoniaku prowadzi do wymiany ligandowej w wyniku czego powstaje bezbarwny kation kompleksowy tetraaminaplatyny(II), który w obecności jonów chlorkowych krystalizuje z roztworu w postaci jednowodnej soli $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sól **D**):



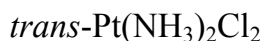
- h.** Z treści zadania wynika, że w trakcie ogrzewania platyna nie ulega redukcji czyli ubytek masy związany jest z uwolnieniem wody hydratacyjnej i części skoordynowanych cząsteczek amoniaku:



Taki przebieg reakcji jest zgodny z obserwowanym procentowym ubytkiem masy soli:

$$\frac{\Delta m}{m} \cdot 100\% = \frac{2M_{\text{NH}_3} + M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{D}}} \cdot 100\% = \frac{52,084 \cdot 100\%}{352,132} = 14,79\% \approx 15\%$$

Miejsce amoniaku w sferze koordynacyjnej zajmują jony chlorkowe i powstaje diaminadichloroplatyna(II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (kompleks **E**). o typowej dla platyny(II) koordynacji płaskiej kwadratowej. Związek ten może występować w postaci dwóch izomerów geometrycznych. Przedrostek *cis* w nazwie zwyczajowej (*cisplatyna*) odnoszącej się do drugiego izomeru geometrycznego tego kompleksu oznacza izomer *cis* związku. Na tej podstawie należy wnioskować, że w reakcji powstaje izomer *trans* $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:



Punktacja:

- | | | |
|-----------|--|--------|
| a. | Za określenie wzoru soli potasowej oraz odpowiednie obliczenia | 2 pkt. |
| | Za podanie wzoru kwasu A | 1 pkt. |
| b. | Za napisanie równania reakcji roztworzenia Pt w wodzie królewskiej | 1 pkt. |
| | Za napisanie równania reakcji roztworzenia Pt w kwasie solnym nasycanym chlorem | 1 pkt. |
| c. | Za podanie ogólnego równania reakcji roztworzenia siarki | 1 pkt. |
| d. | Za określenie wzoru soli B potwierdzone obliczeniami | 2 pkt. |
| e. | Za narysowanie wzoru elektronowego ligandu w anionie soli B | 1 pkt. |
| | Za naszkicowanie budowy przestrzennej enancjomerów | 2 pkt. |
| f. | Za podanie wzoru kwasu C | 1 pkt. |
| | Za napisanie równania reakcji redukcji kwasu A do kwasu C | 2 pkt. |
| g. | Za określenie wzoru soli D | 1 pkt. |
| | Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli D | 1 pkt. |
| h. | Za napisanie równania reakcji rozkładu soli D potwierdzone obliczeniami | 2 pkt. |
| | Za narysowanie i opis budowy przestrzennej kompleksu E oraz uzasadnienie odpowiedzi | 2 pkt. |

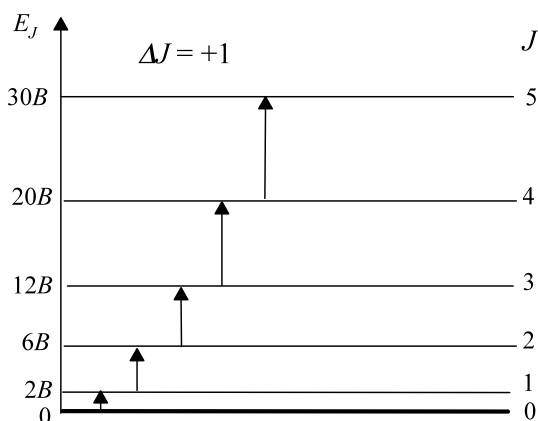
RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.

Rys. 1. Diagram poziomów rotacyjnych z zaznaczeniem dozwolonych przejść.



- b. Różnica energii sąsiednich poziomów rotacyjnych opisanych liczbami kwantowymi J i $J+1$ wynosi:

$$\Delta E_{J,J+1} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (5)$$

Zgodnie z regułą wyboru ($\Delta J = 1$) widmo rotacyjne składa się więc z pików odpowiadających przejściom o energii $2B(J+1)$. Tym samym odstępów energetycznych między kolejnymi pikami są równe i wynoszą $2B$.

Podstawiając do wzoru (2):

$$2B = (E_2 - E_1) = hc(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)$$

$$B = 2052,5 \text{ m}^{-1} hc = 4,077 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

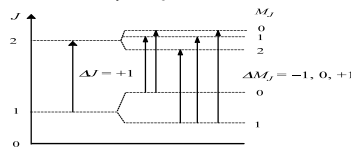
Wzór (5) wykorzystujemy w celu obliczenia wartości liczby kwantowej J_1 związanej z przejściem $\bar{\nu}_1$:

$$2B(J_1+1) = hc\bar{\nu}_1$$

$$J_1 = 1$$

Wynika z tego natychmiast, że wzbudzenie z poziomu $J_2 = 2$ jest związane z przejściem $\bar{\nu}_2$.

- c. Pik $\bar{\nu}_1$ odpowiada przejściu z poziomu $J = 1$ na poziom $J = 2$. W obecności zewnętrznego pola elektrycznego poziom $J = 1$ rozszczepia się na dwa, a poziom $J = 2$ na trzy podpoziomy. Ze wzoru (4) wynika, że najwyższą energię ma zawsze podpoziom o liczbie kwantowej $M_J = 0$. Zgodnie z regułą wyboru dotyczącą zmiany wartości M_J możliwe są dwa przejścia z podpoziomu $J = 1$, $M_J = 0$ i trzy przejścia z podpoziomu $J = 1$, $M_J = 1$.



Rys. 2. Diagram poziomów rotacyjnych z zaznaczeniem dozwolonych przejść.

Obliczamy wartości poprawek na energie podpoziomów $\Delta E_{J,M_J}$ w jednostkach L :

podpoziom	$\Delta E_{J,M_J} / L$
$J = 1, M_J = 1$	$-1/10$
$J = 1, M_J = 0$	$1/5$
$J = 2, M_J = 2$	$-1/21$
$J = 2, M_J = 1$	$1/42$
$J = 2, M_J = 0$	$1/21$

Następnie obliczamy poprawki na energie $\Delta \Delta E_{J,M_J M_J'}$ 5 dozwolonych przejść z poziomu $J=1$ na $J=2$ (czyli różnice w stosunku do wartości energii przejścia między nierozszczepionymi poziomami):

przejście (zmiana M_J)	$\Delta \Delta E_{J,M_J M_J'} / L$
$0 \rightarrow 1$	$1/42 - 1/5 = -37/210$
$0 \rightarrow 0$	$1/21 - 1/5 = -32/210$
$1 \rightarrow 2$	$-1/21 - (-1/10) = 1/210$
$1 \rightarrow 1$	$1/42 - (-1/10) = 26/210$
$1 \rightarrow 0$	$1/21 - (-1/10) = 31/210$

- d. Najwyższą energię ma przejście z podpoziomu $J=1, M_J=1$ na $J=2, M_J=0$, a najniższą z podpoziomu $J=1, M_J=0$ na $J=2, M_J=1$.

$$\text{Różnica wynosi } 31/210 \cdot L - (-37/210 \cdot L) = 68/210 \cdot L = 34/105 \cdot L$$

Podstawiając $L = \frac{\mu^2 \epsilon^2}{2B}$ otrzymujemy równanie: $\frac{34}{105} \frac{\mu^2 \epsilon^2}{2B} = hc \Delta \bar{\nu}$

Po przekształceniu otrzymujemy wzór na elektryczny moment dipolowy: $\mu = \frac{1}{\epsilon} \sqrt{\frac{105 hc B \Delta \bar{\nu}}{17}}$

Podstawiając wartości liczbowe obliczamy: $\mu = 6,37 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$

Powszechnie stosowaną jednostką elektrycznego momentu dipolowego jest debaj,

$1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Po przeliczeniu $\mu = 1,91 \text{ D}$

Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za narysowanie diagramu poziomów rotacyjnych | 2 pkt. |
| Za prawidłowe zaznaczenie dozwolonych przejść | 1 pkt. |
| b. Za obliczenie stałej rotacyjnej B | 3 pkt. |
| Za podanie, które poziomy ulegają wzbudzeniu | 2 pkt. |
| c. Za narysowanie diagramu podpoziomów rotacyjnych | 2 pkt. |
| Za prawidłowe zaznaczenie dozwolonych przejść | 1 pkt. |
| Za obliczenie poprawek $\Delta E_{J,M_J}$ | 3 pkt. |
| Za obliczenie poprawek $\Delta \Delta E_{J,M_J M_J'}$ | 3 pkt. |
| d. Za obliczenie wartości momentu dipolowego | 3 pkt. |

RAZEM

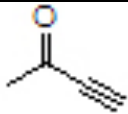
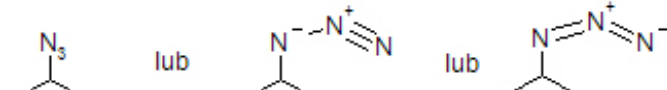
20 pkt.

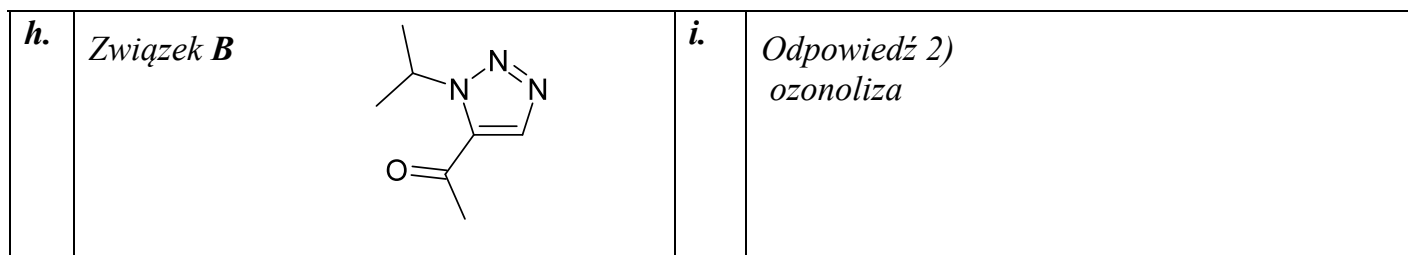
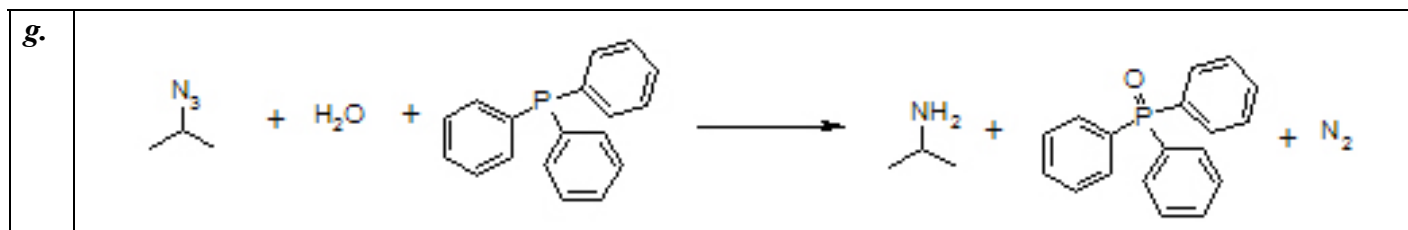
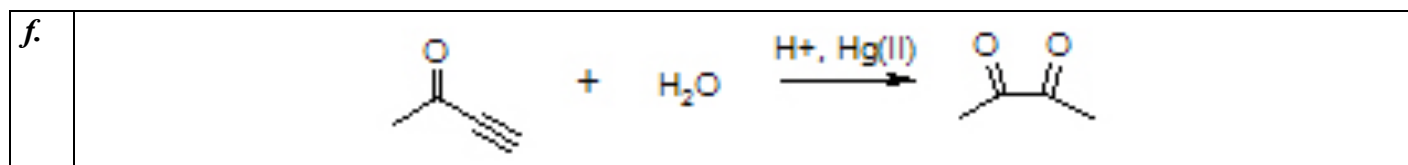
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

a.	Przesunięcie chemiczne (ppm)	Grupa protonów
	8,39	proton w pierścieniu triazolowym
	4,97	proton w pozycji 2-podstawnika izopropylowego
	2,68	3 protony grupy metylowej przy grupie karbonylowej
	1,59	6 protonów z dwóch równocennych grup metylowych podstawnika izopropylowego

b.	$\delta = 1,59 \text{ ppm}$	c.	$J = 0,02 \text{ ppm}$ $J = 0,02 \text{ ppm} \times 399,94 \text{ MHz} = 8,0 \text{ Hz}$
----	-----------------------------	----	---

d.	Jest to sygnał protonu grupy izopropylowej sprzężonego z sześcioma równocennymi protonami grup metylowych, tak więc sygnał powinien składać się z 7 linii ($n+1$).
----	--

e.	związek X 	związek Y 
----	---	--



j.	Grupa protonów	Sygnał(y) na widmie (ppm)
	a	2,82
	b	1,74
	c	2,07 i 1,94
	d	5,96

k. Fluor ^{19}F , którego naturalna zawartość izotopowa wynosi 100%, posiada spin jądrowy równy $\frac{1}{2}$, jest więc aktywny w NMR (podobnie jak proton). Sygnał d jest zatem trypletem ponieważ proton, od którego ten sygnał pochodzi jest sprzężony z dwoma równocennymi jądrami fluoru. (Charakterystyczna w tym przypadku jest duża wartość stałej sprzężenia $^2J_{\text{H-F}}$ wynosząca ponad 100 Hz.)

l. Sygnał oznaczony jako S4 pochodzi od protonów grupy metylenowej sąsiadującej z asymetrycznym atomem węgla w cząsteczce. Protony te są diastereotopowe i ze względu na bliskie sąsiedztwo centrum stereogenicznego różnicują się w NMR (ich przesunięcia chemiczne trochę się różnią), stąd też dwa sygnały na widmie związku C oznaczone jako S4.

m. Protony grup aminowych i karboksylowych w roztworach wodnych ulegają nieustannej wymianie z protonami pochodzącymi z wody (z deuterionami w D_2O). Proces ten jest zbyt szybki, by zaobserwować go metodą NMR, obserwujemy więc "zanik" sygnałów protonów pochodzących z tych grup funkcyjnych. W wyniku takiej wymiany powstaje HDO (cząsteczka wody zawierająca jeden proton i jeden deuteron). Sygnał od tego protonu obserwujemy przy ok. 4,5 ppm (Uwaga: jego źródłem może być również rozpuszczalnik, który nie jest w 100% deuterowany)

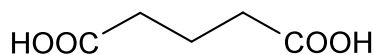
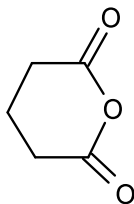
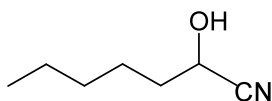
Punktacja:

- a.* Za przypisanie sygnałów w widmie ^1H NMR związku **A** odpowiednim protonom 4 pkt.
- b.* Za podanie wartości przesunięcia chemicznego wskazanego protonu 1 pkt.
- c.* Za podanie wartości stałej sprzężenia wskazanego sygnału w ppm oraz w hercach $2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1 \text{ pkt.}$
- d.* Za podanie z ilu linii składa się wskazany sygnał 1 pkt.
- e.* Za podanie wzorów strukturalnych związków **X** i **Y**. $2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$
- f.* Za napisanie odpowiedniego równania reakcji związku **X** 1 pkt.
- g.* Za napisanie odpowiedniego równania reakcji związku **Y** 1 pkt.
- h.* Za narysowanie struktury związku **B** 1 pkt.
- i.* Za wskazanie odpowiedniej reakcji 1 pkt.
- j.* Za przypisanie sygnałów w widmie ^1H NMR związku **C** odpowiednim protonom 4 pkt.
- k.* Za wyjaśnienie struktury subtelnej wskazanego sygnału 1 pkt.
- l.* Za wyjaśnienie dlaczego istnieją dwie grupy sygnałów S4 1 pkt.
- m.* Za wyjaśnienie dlaczego na widmie nie ma sygnałów wskazanych grup 1 pkt.

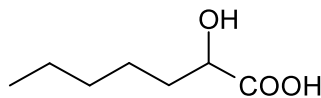
RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**a. Ustalenie budowy związku A:**

Na podstawie informacji 4., po dokonaniu obliczeń, można stwierdzić, że w związku **A** stosunek C:H:O wynosi 5:8:4, a masa molowa 132 g/mol, więc wzór sumaryczny **A** to $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Po uwzględnieniu informacji 1. i 5. można zaproponować strukturę związku **A** jako:

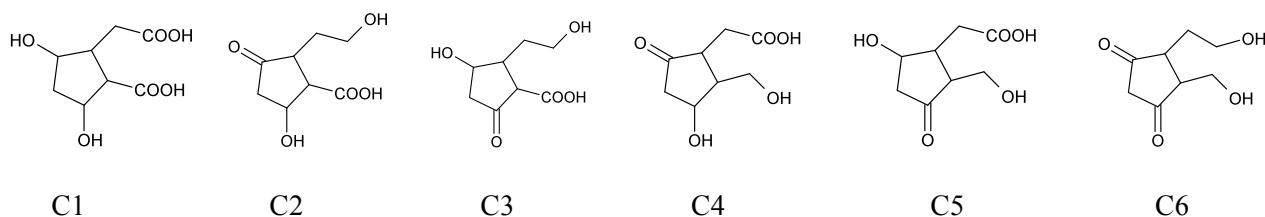
**b. Wzór związku D:****c. Wzory związków Z i B:**

związek **Z**



związek **B**

d. Możliwe wzory związku C:

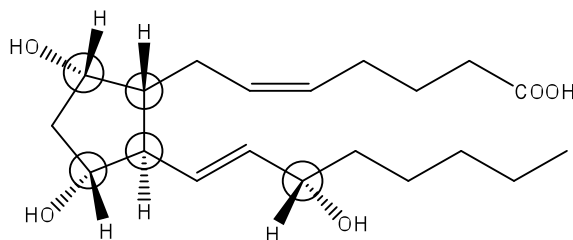


Uzasadnienie:

Na podstawie informacji 7. nie można określić struktury związku C, ponieważ prezentowany związek zawiera 4 grupy, które mogły (wszystkie lub niektóre z nich), powstać w wyniku utlenienia związku C za pomocą CrO_3 , ale po uwzględnieniu informacji 2. można wykluczyć struktury C2, C3, C4, C5 i C6.

Warunki zadania spełnia związek o wzorze C1.

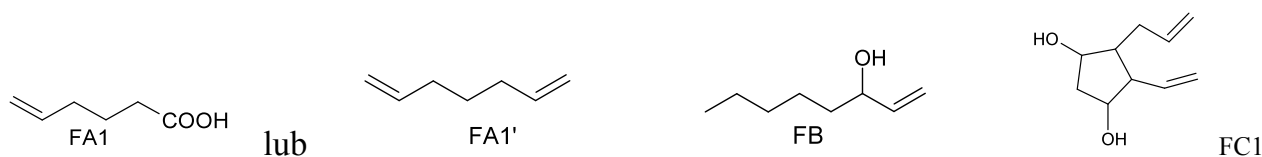
e. Wzór jednego z możliwych stereoizomerów związku X z zaznaczonymi centrami stereogenicznymi:



Wzór przedstawia stereoizomer związku X występujący w organizmie ludzkim (prostaglandyna $\text{PGF}_{2\alpha}$)

Uzasadnienie budowy związku X:

Na podstawie analizy struktury związków A, B i C można przewidzieć fragmenty, które tworzyły związek X przed ozonolizą (wiązania podwójne w poniższych fragmentach symbolizują wiązania wielokrotne).

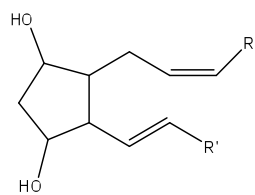


Z informacji 1. i 2. wynika, że część centralną związku X stanowi fragment FC1, który musi być połączony z fragmentami FA1 i FB. Sposób połączenia FA1 i FB z FC1 określa informacja 1.

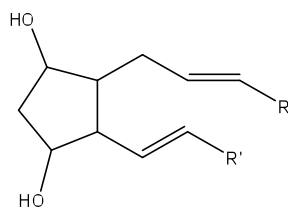
Należało ponadto rozstrzygnąć, czy związek X zawiera dwa wiązania podwójne czy jedno podwójne i jedno potrójne. Na podstawie liczby atomów węgla (20) i tlenu (5) w związku X oraz podanej w zadaniu masy cząsteczkowej (354 u) można obliczyć liczbę atomów wodoru. Liczba atomów wodoru (34) świadczy o tym, że związek X nie zawiera wiązań potrójnych. Wzór sumaryczny związku X to: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_5$.

f. Liczba możliwych diastereoizomerów związku **X** wynosi $2^5 = 32$, ponieważ związek ten ma 5 atomów chiralnych.

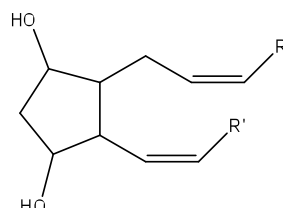
g. Pomijając izomery optyczne można zaproponować następujące stereoizomery związku **X**:



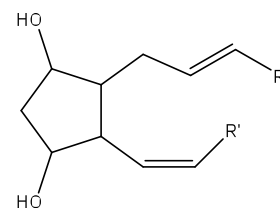
cis, trans



trans, trans



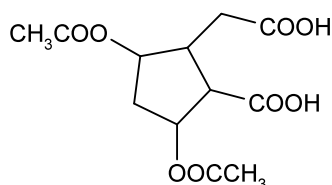
cis, cis



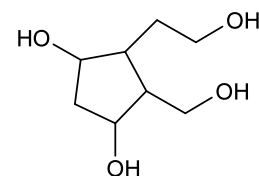
trans, cis

gdzie $R = -CH_2CH_2COOH$, a $R' = -CH(OH)(CH_2)_4CH_3$

h. Wzór związku **F**:



i. Wzór związku **G**:



Punktacja:

- | | |
|---|---|
| a. Za ustalenie wzoru sumarycznego związku A | 1,0 pkt. |
| Za wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku A | 0,5 pkt. |
| Za uzasadnienie | 1,0 pkt. |
| b. Za wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku D | 1,0 pkt. |
| c. Za wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku B | 1,0 pkt. |
| Za wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku Z | 1,0 pkt. |
| d. Za wszystkie wzorów półstrukturalnych (lub szkieletowych) związku C | $6 \times 0,5 \text{ pkt.} = 3,0 \text{ pkt.}$ |
| Za uzasadnienie | 1,0 pkt. |
| Za wybór właściwej struktury związku C | 1,0 pkt. |
| e. Za wzór półstrukturalny (lub szkieletowy) związku X | 1,0 pkt. |
| Za zaznaczenie centrów stereogenicznych we wzorze związku X | 1,0 pkt. |
| Za podanie wzoru sumarycznego | 0,5 pkt. |
| Za uzasadnienie struktury związku X | 2,5 pkt. |
| f. Za podanie liczby możliwych izomerów optycznych związku X | 1,5 pkt. |
| g. Za narysowanie wzorów związku X z zaznaczeniem izomerii <i>cis-trans</i> | $4 \times 0,25 \text{ pkt.} = 1,0 \text{ pkt.}$ |
| h. Za podanie wzoru półstrukturalnego związku F | 1,0 pkt. |
| i. Za podanie wzoru półstrukturalnego związku G | 1,0 pkt. |

RAZEM:

20 pkt.