



ETAP III

31.03.2012

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

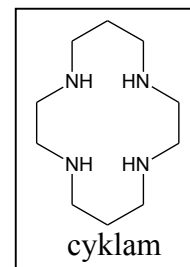
Kompleksy z cyklamem

1,4,8,11-tetra-azacyklotetradekan (nazywany cyklamem) jest ligandem azamakrocyklicznym, zawierającym cztery miejsca koordynacyjne przy atomach azotu.

Ligand ten może tworzyć z kationami metali ciężkich kompleksy o stechiometrii 1:1. Kompleksy te znajdują zastosowanie jako katalizatory, a także mogą mieć znaczenie medyczne, gdyż wpływają na przebieg istotnych procesów o znaczeniu biologicznym.

Kompleksy są trwałe w zakresie pH ograniczonym przez niekorzystny efekt protonowania atomów azotu (właściwości kompleksujące ma jedynie obojętna cząsteczka) oraz możliwość wytrącania osadów wodorotlenków metali ciężkich.

Zadanie dotyczy ogólnych warunków trwałości kompleksów z cyklamem w buforowanych roztworach o stałym $\text{pH} = 7$. Znajomość tych warunków pozwala stwierdzić, czy konkretne jony metali tworzą wystarczająco trwałe kompleksy. Rozwiązując zadanie przyjmij założenia o dominacji określonych protonowanych form ligandu.



Polecenia:

- (4 pkt.) Oblicz stężenie obojętnego ligandu w roztworze o całkowitym stężeniu cyklamu (formy protonowane i nieprotonowana) wynoszącym $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{pH} = 7$).
- (2 pkt.) Wyznacz stosunek stałej trwałości, β , i tzw. „warunkowej” stałej trwałości kompleksu, β' , gdzie: $\beta' = [\text{ML}]/([\text{M}]c_L)$, $[\text{ML}]$ jest stężeniem kompleksu, $[\text{M}]$ stężeniem wolnych jonów metalu (w symbolach M, ML pomijamy ładunek), c_L jest sumarycznym stężeniem cyklamu (formy protonowane i nieprotonowana), który nie jest związany z jonami metalu.
- (4 pkt.) Podaj odpowiednie równanie i oblicz minimalną wartość stałej trwałości, β , dla której w roztworze o $\text{pH} = 7$, przynajmniej 99,9% jonów metalu jest kompleksowanych, dla $c_L = 0,01 \text{ mol/dm}^3$.
- (5 pkt.) Jony metali ciężkich o ładunku $2+$ mogą tworzyć osady wodorotlenków. Jaką minimalną wartość musiałaby wykazywać stała trwałości, β , aby w roztworze zawierającym cyklam i jony metalu (przy $\text{pH} = 7$) nie wytrącił się osad wodorotlenku? W tym celu (w sposób ogólny) wyraż stałą β jako funkcję iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku, K_{s0} , niektórych innych stałych równowagi podanych w zadaniu oraz stężeń ML i c_L .
- (5 pkt.) Sprawdź, czy kationy Cu^{2+} i Ni^{2+} spełniają warunki wyznaczone w punktach c. i d. dla $[\text{ML}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $c_L = 0,01 \text{ mol/dm}^3$. Dla kompleksu z jonami niklu(II) oblicz, jakie jest w tych warunkach stężenie nieskompleksowanych jonów niklu. Jak zmieni się to stężenie po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu?

Stałe dysocjacji kwasowej: K_{a1} (dla H_4L^{4+}) = $4 \cdot 10^{-3}$; K_{a2} (dla H_3L^{3+}) = $3 \cdot 10^{-2}$;

K_{a3} (dla H_2L^{2+}) = $3 \cdot 10^{-11}$; K_{a4} (dla HL^+) = $3 \cdot 10^{-12}$ (L jest formą przedstawioną na rysunku).

Stałe trwałości kompleksów z cyklamem, β dla Cu^{2+} : $2 \cdot 10^{27}$, dla Ni^{2+} : $2 \cdot 10^{22}$.

Iloczyn rozpuszczalności, K_{s0} ; dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$: $3 \cdot 10^{-19}$, dla $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $2 \cdot 10^{-15}$.

Iloczyn jonowy wody: $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$.

ZADANIE 2

Tlenek fosforu – kwasowy, czy zasadowy?

Związek **A** powstaje w reakcji fosforu białego z tlenem prowadzonej w warunkach obniżonego ciśnienia, w temperaturze poniżej 50° C. Z otrzymanej mieszaniny produktów można wydzielić reaktywny związek **A** w postaci białej, krystalicznej substancji, na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Związek topi się w temperaturze około 24° C i łatwo rozpuszcza się w szeregu rozpuszczalników organicznych, m.in. w benzenie. W widmie ^{31}P NMR roztworu w benzenie stwierdzono obecność tylko jednego, ostrego sygnału. Stwierdzono również, że roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 0,185 g związku **A** w 10,00 g benzenu krzepnie w temperaturze o 0,43° niższej niż czysty benzen. Stała krioskopowa E_t dla benzenu wynosi 5,12 K · kg/mol.

Związek **A** bardzo łatwo reaguje z wodą tworząc roztwór zawierający kwas **B**, z którego po dodaniu nadmiaru roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wytrąca się bezwodna sól baru.

Próbkę związku **A**, o masie $m_1 = 1,26$ g poddano reakcji ze znacznym nadmiarem karbonylku niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej, z wydzielaniem bezbarwnego gazu. Kiedy związek **A** przereagował całkowicie, stwierdzono, że masa mieszaniny reakcyjnej zmniejszyła się o 0,642 g. Po usunięciu nieprzereagowanego karbonylku otrzymano około 4,5 g czystego związku **C**. Widmo ^{31}P NMR tego związku charakteryzowało się również obecnością tylko jednego sygnału.

Związek **A** w postaci stałej (3,08 g) poddano także reakcji z gazowym diboranem (B_2H_6) w temperaturze pokojowej. Po upływie 24 godzin produkty reakcji rozpuszczono w *n*-pentanie i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano 2,67 g czystego, krystalicznego związku **D**.

Stwierdzono, że związek ten gwałtownie reaguje z wodą, w wyniku czego wydziela się bezbarwny gaz a powstający roztwór wodny zawiera kwas **B** i kwas **E**. W ostrożnie prowadzonej reakcji, w której użyto 0,147 g związku **D** wywiązało się około 80 cm³ gazu w przeliczeniu na warunki normalne. Związek **D** reaguje również bardzo łatwo z karbonylkiem niklu, a użycie nadmiaru karbonylku prowadzi do powstania opisanego wcześniej związku **C**.

Polecenia:

- a.** (2 pkt.) Ustal wzór związku **A** i potwierdź go odpowiednimi obliczeniami.
- b.** (2 pkt.) Narysuj wzór elektronowy cząsteczki związku **A** uwzględniając wszystkie wolne pary elektronów walencyjnych. Odpowiedź uzasadnij.
- c.** (1 pkt.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **A** z wodą.
- d.** (3 pkt.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji kwasu **B** z wodorotlenkiem baru. Naszkicuj budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze soli baru. Odpowiedź uzasadnij.
- e.** (3 pkt.) Określ wzór związku **C** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- f.** (2 pkt.) Naszkicuj i opisz budowę sfery koordynacyjnej niklu w związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- g.** (3 pkt.) Ustal wzór związków **D** i **E**. Zapisz równanie reakcji związku **D** z wodą. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- h.** (2 pkt.) Na podstawie odpowiedniej teorii kwasów i zasad określ charakter chemiczny reagentów w reakcji otrzymywania związku **D** oraz oblicz wydajność tej reakcji.
- i.** (2 pkt.) Naszkicuj i opisz budowę sfery koordynacyjnej boru w związku **D**. Odpowiedź uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g/mol):

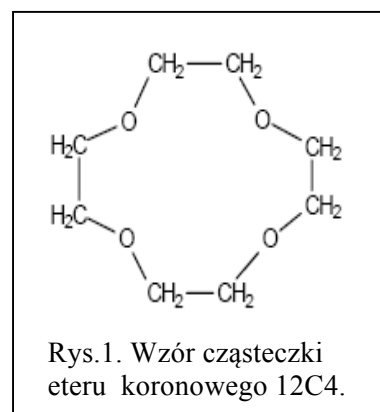
B – 10,81 C – 12,01 H – 1,008 Ni – 58,69 O – 16,00 P – 30,97

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

ZADANIE 3

Badanie stechiometrii i trwałości kompleksów metodą NMR. Zastosowanie przybliżeń w warunkach granicznych

Jedno z zadań w II etapie 58. Olimpiady Chemicznej dotyczyło zdolności eterów koronowych do kompleksowania jonów metali. Obecnie przedstawiamy wyniki badania metodą ^1H NMR, reakcji tworzenia kompleksu eteru koronowego 12-korona-4 (oznaczanego jako **12C4**), z kationem Na^+ wprowadzanym do układu w postaci tiocyjanianu sodu, **NaSCN**.



Przeprowadzono trzy niezależne eksperymenty: pierwszy i drugi w temperaturze 23°C , a trzeci w temperaturze -50°C . W dwóch pierwszych eksperymentach rejestrowano widma przy zmiennym stężeniu NaSCN i obserwowano jeden uśredniony sygnał pochodzący zarówno od cząsteczek skompleksowanych jak i od wolnego eteru. Przesunięcie chemiczne sygnału, δ_{obs} , zależało od stosunku stężeń jonów sodu $[\text{Na}^+]_0$ i eteru koronowego $[\text{E}]_0$. Występujący uśredniony sygnał świadczy o tym, że reakcja kompleksowania jest tzw. *reakcją wymiany szybkiej*.

Przypominamy, że dla takich reakcji, obserwowane przesunięcie chemiczne, δ_{obs} , jest średnią charakterystycznych przesunięć chemicznych ligandu, δ_{E} , oraz kompleksów, δ_{EnM} , pomnożonych przez odpowiednie stosunki stężenia ligandów niezwiązanych oraz związanych w kompleksach do całkowitego stężenia ligandów w układzie. Zapisując ogólny wzór kompleksu jako E_nM (gdzie E oznacza eter a M, jon metalu) możemy tę zależność przedstawić następująco:

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{[\text{E}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}} + \frac{[\text{EM}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{EM}} + 2 \cdot \frac{[\text{E}_2\text{M}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}_2\text{M}} + 3 \cdot \frac{[\text{E}_3\text{M}]}{[\text{E}]_0} \cdot \delta_{\text{E}_3\text{M}} + \dots \quad (1)$$

Całkowite stężenie ligandów w układzie $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{EM}] + 2 \cdot [\text{E}_2\text{M}] + 3 \cdot [\text{E}_3\text{M}] + \dots$

Eksperyment 1 Z widma NMR czystego eteru koronowego wyznaczono charakterystyczne przesunięcie chemiczne $\delta_{\text{E}} = 2,761 \text{ ppm}$. Następnie do roztworu eteru 12C4 (w deuterowanym metanolu CD_3OD) o stężeniu $[\text{E}]_0 = 0,219 \text{ mol/dm}^3$, dodawano niewielkie ilości stałego tiocyjanianu sodu i rejestrowano przesunięcie chemiczne, δ_{obs} , w funkcji stosunku całkowitych stężeń $[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}]$. Wyniki pomiarów pokazano na Rys. 2 i dodatkowo, dane dla punktów z zakresu liniowości tj. przy $[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}] \leq 0,3$ podano w Tabeli 1.

Punkty eksperymentalne układają się wzdłuż krzywej wykazującej dwa charakterystyczne załamania, świadczące o obecności w układzie dwóch kompleksów, **k1** i **k2**, o różnej stechiometrii i różnych sumarycznych stałych tworzenia kompleksu z jonu metalu i eteru, β_n . Na podstawie podanego wykresu można ustalić stechiometrię dwóch powstających i pozostających w równowadze kompleksów.

Rys. 2

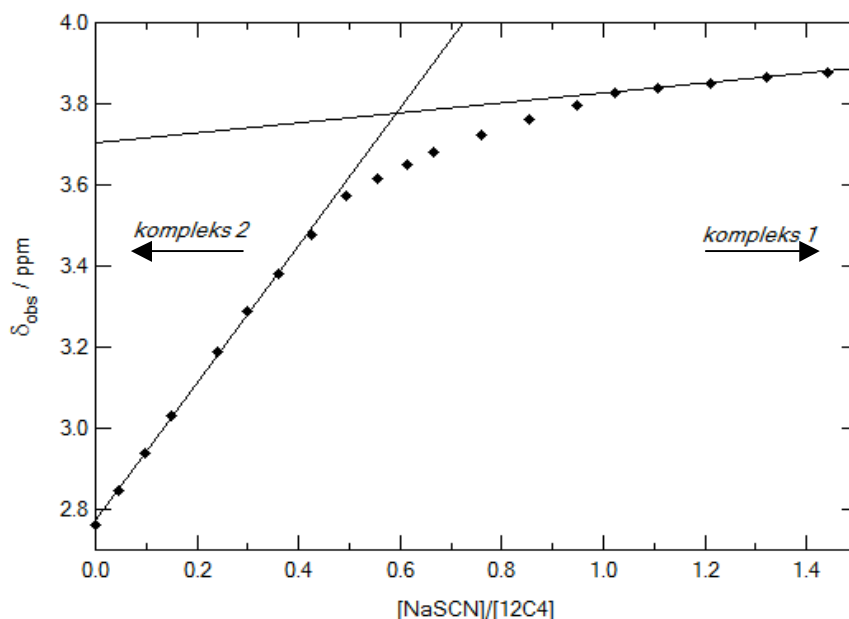


Tabela 1. Wyniki eksperymentu 1: $[E]_0 = 0,219 \text{ mol/dm}^3$

$[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}]$	$\delta_{\text{obs}} / \text{ppm}$
0	2,761
0,045	2,846
0,096	2,937
0,150	3,025
0,240	3,190
0,300	3,282

Eksperyment 2 We wszystkich pomiarach utrzymywano stałe stężenie początkowe eteru koronowego $[E]_0 = 0,050 \text{ mol/dm}^3$, a stężenie tiocyjanianu było zmienne, ale dużo większe od stężenia powstającego kompleksu. Wartości stężeń jonów sodu, c , oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne, δ_{obs} , podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki eksperymentu 2: $[E]_0 = 0,050 \text{ mol/dm}^3$

Stężenie całkowite jonów Na^+ $c / (\text{mol/dm}^3)$	Obserwowane przesunięcie chemiczne $\delta_{\text{obs}} / \text{ppm}$
0,204	4,437
0,271	4,558
0,359	4,660
0,495	4,757
0,646	4,821
0,768	4,856

Eksperyment 3 W temperaturze -50°C zmierzono ponownie widmo czystego eteru 12C4, po czym dodano niewielką ilość NaSCN i ponownie zarejestrowano widmo. Zaobserwowano wyraźnie rozdzielone piki eteru i kompleksu (nie zachodzi tu reakcja wymiany szybkiej). Okazało się, że przesunięcie chemiczne czystego eteru praktycznie nie zmieniło się z obniżeniem temperatury. Można zatem przyjąć, że przesunięcie chemiczne kompleksu **k2** trwałego w warunkach dużego nadmiaru eteru jest takie samo w temperaturze 23°C , jak i przy -50°C , i wynosi $\delta_{k2} = 4,575 \text{ ppm}$.

Korzystając z wyników trzech powyżej opisanych doświadczeń należy określić stechiometrię powstających w układzie kompleksów, obliczyć ich stałe trwałości oraz charakterystyczne przesunięcie chemiczne kompleksu **k1**, postępując według podanych niżej poleceń.

W rozwiązaniu należy przyjąć następujące oznaczenia głównych wielkości występujących w zadaniu:

$[E]_0$ – stężenie całkowite eteru koronowego, stałe w trakcie każdego z eksperymentów,

$[\text{Na}^+] = c$ – stężenie całkowite jonów sodu, zmienne w trakcie miareczkowania,

δ_E – przesunięcie chemiczne czystego eteru koronowego 12C4,

δ_{k1}, δ_{k2} – przesunięcia chemiczne dwóch kompleksów,

c_{k1}, c_{k2} – stężenia odpowiednich kompleksów, E_nM , w stanie równowagi.

Dla uproszczenia zapisu równań można też wprowadzić oznaczenia:

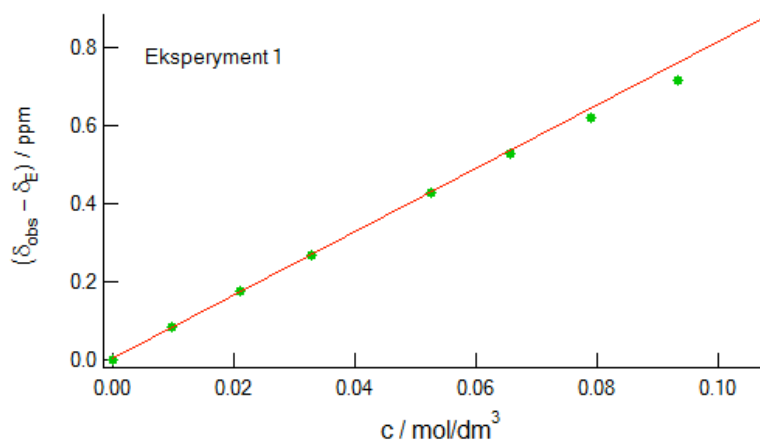
$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{obs}} - \delta_E, \quad \Delta\delta_{k1} = \delta_{k1} - \delta_E \quad \text{oraz} \quad \Delta\delta_{k2} = \delta_{k2} - \delta_E.$$

Polecenia:

- (2 pkt.) Na podstawie wykresu na Rys. 2 określ współczynniki stechiometryczne powstających kompleksów. Uzasadnij odpowiedź krótkim komentarzem.
- (2 pkt.) Podaj równania reakcji zachodzących w układzie oraz wyrażenia na stałe trwałości kompleksów, zapisując je w postaci zawierającej stężenia początkowe eteru, $[E]_0$, i jonów sodu, c .
- (3 pkt.) Z odpowiednich równań wyznacz stężenia kompleksów c_{k1} i c_{k2} wprowadzając uproszczenia zaproponowane we wskazówce 1.
- (5 pkt.) Podaj równanie opisujące zależność uśrednionego przesunięcia, δ_{obs} , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych eteru, δ_E (dane), oraz dwóch kompleksów: δ_{k1} (należy je traktować jako niewiadomą) i δ_{k2} (dane). Przedstaw równanie jako zależność odpowiednich różnic przesunięć chemicznych, czyli $\Delta\delta_{obs}$, $\Delta\delta_{k1}$ i $\Delta\delta_{k2}$. Zapisz dwa równania w dwóch postaciach odpowiadających przypadkom granicznym, wprowadzając odpowiednie stężenia kompleksów wyznaczone w poleceniu c.
- (4 pkt.) Z uproszczonego równania z polecenia d. dla przypadku granicznego $[E]_0 \gg c$ oblicz β_2 wyznaczając nachylenie prostej $(\delta_{obs} - \delta_E) = f(c)$ z wybranych dwóch punktów z Tabeli 1 i korzystając ze znanej wartości δ_{k2} (patrz wskazówka 2).
- (4 pkt.) Rozwiąż równanie z polecenia d. w granicy wysokich stężeń Na^+ (c), przekształcając je tak, aby uzyskać liniową zależność $1/(\delta_{obs} - \delta_E)$ od $1/c$. Oblicz wartości stałych β_1 i δ_{k1} (patrz wskazówka 3).

Wskazówki:

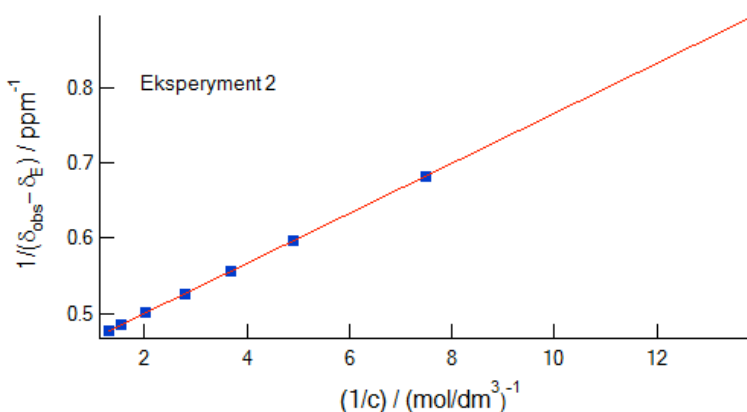
- Równania na stałe równowagi można uprościć, jeżeli warunki eksperymentu mogą być traktowane jako graniczne.
W **eksperymentie 1** $[E]_0 \gg c$, więc równowaga jest silnie przesunięta w kierunku kompleksu **k2**, i możemy przyjąć, że $[E]_0 \gg c_{k2} \gg c_{k1} \approx 0$.
W **eksperymentie 2** $[E]_0 \ll c$, więc równowaga jest silnie przesunięta w kierunku kompleksu **k1** i zakładamy, że $c \gg c_{k1} \gg c_{k2} \approx 0$.
Odpowiednie przybliżenia najlepiej wprowadzić wyznaczając wartości c_{k1} i c_{k2} w funkcji stałych trwałości kompleksów β_1 i β_2 .
- Rys. 3 pokazuje liniową zależność $(\delta_{obs} - \delta_E)$ od c w granicy $[E]_0 \gg c$. Rysunek ma ułatwić wybór punktów, których współrzędne pozwolą obliczyć nachylenie prostej.



Rys. 3

- W granicy dużych stężeń jonów Na^+ ($[E]_0 \ll c$), w celu rozwiązania zadania konieczne jest „zlinearyzowanie” zależności odpowiedniej różnicy przesunięć chemicznych $(\delta_{obs} - \delta_E)$ od

zmieniającego się stężenia $[\text{Na}^+] = c$. Zależność $1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}})$ od $1/c$ powinna być liniowa ($1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}}) = a \cdot (1/c) + b$) w granicy dużych wartości stosunku $c/[\text{E}]_0$, czyli w warunkach eksperymentu 2. Rys. 4 przedstawia tę zależność wykreśloną z danych z Tabeli 2.



Rys 4.

ZADANIE 4

Aktywne biologicznie pochodne indolu

Tryptaminy to pochodne indolu (związek heterocykliczny zbudowany ze skondensowanych pierścieni benzenowego i pirolowego), powszechnie występujące w organizmach żywych. Należą do nich między innymi ważne neuroprzekaźniki, przykładowo melatonina, czy serotonina. Z tego też względu inne pochodne tryptaminy nie są obojętne dla organizmów ludzkich, mogą być wykorzystywane w medycynie lub mieć właściwości halucynogenne.

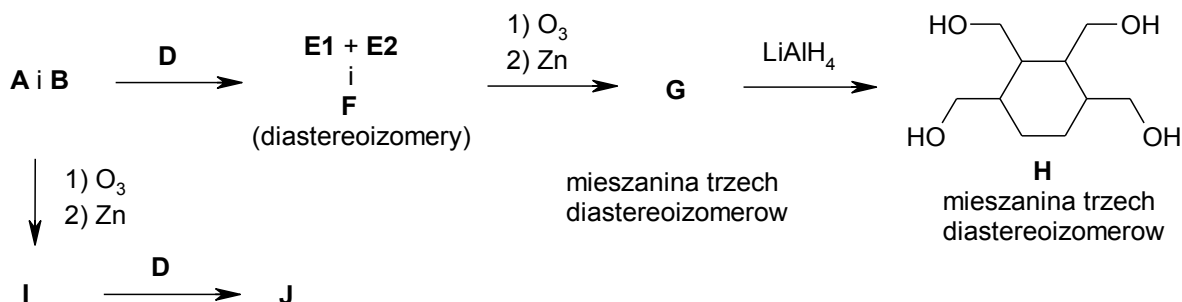
Jedna z ufosforylowanych pochodnych tryptaminy pochodzenia roślinnego (**F**) została otrzymana w wyniku kilkietapowej syntezy, przedstawionej na **Schemacie 1**. Związkiem wyjściowym w tej syntezie jest 4-hydroksyindol. Wiadomo, że najbardziej reaktywną pozycją indolu jest pozycja C-3 w pierścieniu pirolowym, która charakteryzuje się bardzo dużą reaktywnością w aromatycznej substytucji elektrofilowej, ale może również brać udział w reakcjach typowych dla enamin.

W 4-hydroksyindolu grupę fenolową zabezpieczono stosując chlorek benzylu w obecności metanolanu sodu. W rezultacie powstał związek **A**, który poddano acylowaniu Friedla-Craftsa chlorkiem oksalilu, w wyniku czego powstał związek **B**. Związek **B** bez wydzielania poddano reakcji z dimetyloaminą, co doprowadziło do powstania związku **C**. W kolejnym etapie przeprowadzono redukcję przy użyciu LiAlH_4 prowadzącą do **D** (wzór sumaryczny $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$), a następnie katalityczne uwodornienie w wyniku czego powstał związek **E** i toluen jako produkt uboczny. W ostatnim etapie reakcji związek **E** przekształcono w **F** stosując kolejno: 1. n-butylohit, 2. pirofosforan tetra-*O*-benzylowy (TBPP) 3. katalityczne uwodornienie (Pd/C , H_2).

Homolog związku **E**, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ zwany 4-hydroksygraminą, można otrzymać w wyniku multikomponentowej reakcji (reakcji Mannicha), działając na związek **A** formaldehydem i dimetyloaminą, a w kolejnym etapie stosując katalityczne uwodornienie.

W wyniku podobnej reakcji multikomponentowej, wychodząc jednak z innych substratów, można otrzymać związek **X**. W reakcji tej powstaje mieszanina kilku stereoizomerów (Schemat 2 przedstawia tylko jeden z nich).

pyłem cynkowym tworzy mieszaninę diastereoizomerów **G**, które w wyniku redukcji nadmiarem LiAlH_4 prowadzą do mieszaniny diastereoizomerów alkoholu polihydroksylowego **H**.



Związki **A** i **B** poddane ozonolizie z pyłem cynkowym tworzą ten sam związek **I**, który również wstępuje w reakcję cykloaddykcji z dienem **D**. W wyniku tej reakcji tworzy się związek **J**, który jest cyklicznym eterem. Masa molowa związku **J** jest sumą mas molowych związków **D** i **I**.

II. Stereochemia w reakcji Dielsa-Aldera: Izomer **A** w reakcji z dienem **D** tworzy mieszaninę dwóch diastereoizomerów **E1** i **E2**, które nie są chiralne. Redukcja mieszaniny diastereoizomerów **E** przy użyciu wodoru na palladzie prowadzi do jednego produktu **K**. Natomiast izomer **B** w reakcji z dienem **D** tworzy tylko produkt **F** w postaci mieszaniny racemicznej. Związek **F** w wyniku reakcji ozonolizy z pyłem cynkowym a następnie redukcji nadmiarem LiAlH_4 prowadzi do jednego diastereoizomeru alkoholu polihydroksylowego **H** (w postaci racematu).

Polecenia:

Część I (10 pkt.)

- (2 pkt.) Podaj wzór jednego z izomerów geometrycznych estrów **A** lub **B** oraz regioizomeru **C**.
- (2 pkt.) Podaj strukturę dienu **D**.
- (2 pkt.) Podaj ogólny wzór produktu Dielsa-Aldera **E/F** bez konieczności uwzględnienia stereochemii.
- (1 pkt.) Podaj wzór produktu ozonolizy **G** bez uwzględnienia stereochemii.
- (3 pkt.) Podaj wzór związku **I** oraz zaproponuj strukturę związku **J** bez uwzględnienia stereochemii.

Część II (10 pkt.)

- (2 pkt.) Określ jednoznacznie geometrię izomerów **A** i **B**.
- (3 pkt.) Podaj wzory przestrzenne związków **E** (**E1** i **E2**) oraz otrzymanego z nich związku **K**.
- (3 pkt.) Podaj wzór przestrzenny związku **F** oraz strukturę diastereoizomeru związku **H**.
- (2 pkt.) Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery związku **J** i określ, które z nich są enancjomerami a które diastereoizomerami.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

31.03.2012

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Całkowite stężenie cyklamenu, $c_L = [L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}] + [H_3L^{3+}] + [H_4L^{4+}]$. Wykorzystując stałe dysocjacji kwasowej, po przekształceniach można zapisać:

$$c_L = [L] \{ 1 + [H^+]/K_{a4} + [H^+]^2/(K_{a4} K_{a3}) + [H^+]^3/(K_{a4} K_{a3} K_{a2}) + [H^+]^4/(K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}) \}.$$

Biorąc pod uwagę wartości stałych dysocjacji, można przyjąć że dla pH = 7 w roztworze dominować będzie forma H_2L^{2+} , czyli powyższe równanie można uprościć do postaci:

$c_L = [L][H^+]^2/(K_{a3} K_{a4})$, czyli $[L] = c_L K_{a3} K_{a4} / [H^+]^2$. Po podstawieniu wartości liczbowych stałych dysocjacji, dla $c_L = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ uzyskamy $[L] = 9 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$.

b. Ponieważ stała trwałości $\beta = [ML]/([M][L])$, to stosunek $\beta/\beta' = c_L/[L]$. Na podstawie danych z poprzedniego punktu $c_L/[L] = 0,01 / 9 \cdot 10^{-11} = 1,1 \cdot 10^8$.

c. Ponieważ $[ML]/[M] = 99,9 / 0,1$, to $\beta' = [ML]/([M]c_L) = 99,9 / (0,1 \cdot 0,01) = 1 \cdot 10^5$.

$$\text{Stąd, } \beta = \beta' \cdot 1,1 \cdot 10^8 = 1,1 \cdot 10^{13}.$$

d. $\beta = [ML]/([M][L]) = [ML][H^+]^2/([M]c_L K_{a3} K_{a4})$. Przyjmując warunek graniczny, że nie wytrąca się osad wodorotlenku: $K_{s0} = [M][OH]^{-2}$, powyższe równanie można zapisać w postaci: $\beta = [ML][H^+]^2[OH]^{-2}/(c_L K_{s0} K_{a3} K_{a4}) = K_w^2 ([ML]/c_L) / (K_{s0} K_{a3} K_{a4})$.

e. Dla $[ML] = c_L = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i po podstawieniu odpowiednich stałych minimalne wartości β spełniające warunek z punktu d. wynoszą: $4 \cdot 10^{12}$ dla kompleksu Cu^{2+} i $6 \cdot 10^8$ dla kompleksu Ni^{2+} . Porównanie ze stałymi trwałości zamieszczonymi w treści zadania wskazuje, że kompleksy Cu^{2+} i Ni^{2+} spełniają warunki z punktów c. i d.

Ponieważ dla kompleksu Ni^{2+} z cyklamem $\beta' = [ML]/([M]c_L)$, to dla $[ML] = c_L$, uzyskamy $[M] = 1/\beta'$. Dla kompleksu Ni^{2+} $\beta' = 2 \cdot 10^{22} / 1,1 \cdot 10^8 = 2 \cdot 10^{14}$. Stąd $[M] = [Ni^{2+}] = 1/(2 \cdot 10^{14})$, czyli $[Ni^{2+}] = 5 \cdot 10^{-15} \text{ mol/dm}^3$.

Po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu stosunek stężeń $[ML]/c_L$ nie zmieni się, co oznacza że stężenie jonów Ni^{2+} również nie zmieni się.

Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za podanie równania umożliwiającego obliczenie stężenia obojętnego ligandu: | 3 pkt. |
| Za obliczenie stężenia obojętnego ligandu | 1 pkt. |
| b. Za wyznaczenie stosunku rzeczywistej i warunkowej stałej trwałości | 2 pkt. |
| c. Za podanie równania umożliwiającego wyznaczenie wartości β | 3 pkt. |
| Za obliczenie wartości β | 1 pkt. |
| d. Za podanie wyrażenia na stałą β jako funkcji odpowiednich stałych | 5 pkt. |
| e. Za sprawdzenie, czy kationy Cu^{2+} , Ni^{2+} spełniają warunki z punktu c. i d. | 1 pkt. |
| Za obliczenie stężenia wolnych jonów Ni^{2+} | 2 pkt. |
| Za wykazanie, że przy rozcieńczeniu stężenie jonów Ni^{2+} nie zmieni się | 2 pkt. |

Razem:

20 pkt.

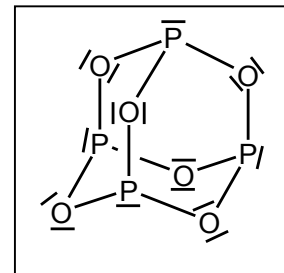
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Fosfor biały zbudowany jest z cząsteczek P_4 . W zależności od warunków, w reakcji z tlenem mogą tworzyć się tlenki o wzorze P_4O_n ($n=6, 7, 8, 9$ lub 10) i strukturze wywodzącej się z cząsteczek P_4 . Obniżenie temperatury krzepnięcia benzenu pozwala na wyznaczenie stężenia molarnego tlenku A (c_{mA}) a następnie cząsteczkowej masy molowej:

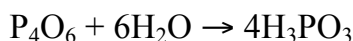
$$c_{mA} = \frac{\Delta T_t}{E_t} = \frac{0,43}{5,12} \approx 0,084 \text{ mol/kg, czyli } M_A = \frac{m_A}{m_b \cdot c_{mA}} = \frac{0,185}{0,010 \cdot 0,084} \approx 220 \text{ g/mol.}$$

Wartość ta odpowiada masie molowej P_4O_6 (219,88 g/mol), stąd związek A to tlenek fosforu(III), P_4O_6 .

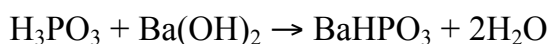
- b. Cząsteczka P_4O_6 ma strukturę klatkową wywodzącą się ze struktury cząsteczki P_4 . Przy każdym atomie fosforu występuje jedna wolna para elektronów a atomy tlenu posiadają dwie takie pary. Taka struktura jest zgodna z widmem ^{31}P NMR pokazującym, że wszystkie jądra fosforu są równoważne chemicznie.



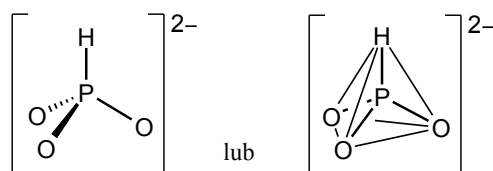
- c. P_4O_6 jest bezwodnikiem kwasu fosforowego(III) i reaguje z wodą zgodnie z równaniem:



- d. Kwas fosforowy(III) zawiera wiązanie P–H i jest kwasem dwuprotonowym o średniej mocy. Tworzy więc dwa szeregi soli, a w obecności nadmiaru wodorotlenku baru powstanie trudno rozpuszczalna sól barowa zawierająca anion HPO_3^{2-} .



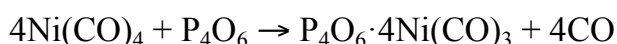
Anion HPO_3^{2-} ma budowę czworościenną (hybrydyzacja fosforu sp^3). W wierzchołkach zdeformowanego tetraedru znajdują się trzy ligandy tlenkowe i atom wodoru.



- e. Tlenek P_4O_6 ze względu na obecność wolnej pary elektronowej przy atomie fosforu może w reakcjach chemicznych pełnić rolę zasady Lewisa. Dlatego w reakcji z karbonylkim niklu tworzy się addukt (kompleks donorowo-akceptorowy) w którym fosfor wiąże się z niklem zastępując jeden z ligandów CO. Zakładając, że gazowym produktem reakcji jest jedynie CO, stosunek molowy wydzielonego CO do ilości użytego P_4O_6 wynosi

$$\frac{0,642 \text{ g}}{28,01 \text{ g/mol}} : \frac{1,26 \text{ g}}{219,88 \text{ g/mol}} = 0,02292 : 0,00573 = 4:1 \text{ co wskazuje na związanie czterech atomów}$$

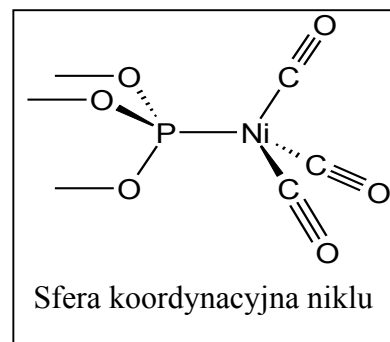
niklu przez cząsteczkę P_4O_6 . Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



Związek C ma wzór $P_4O_6 \cdot 4Ni(CO)_3$ (lub $P_4O_6[Ni(CO)_3]_4$). Masa molowa związku C wynosi 790,76 g/mol. Potwierdzeniem takiego przebiegu reakcji jest przybliżona wartość cząsteczkowej masy molowej związku C, obliczona w oparciu o masę produktu reakcji:

$$M_C \approx \frac{m_C}{n_{P_4O_6}} = \frac{4,5}{0,00573} = 785 \text{ g/mol}$$

- f.** Ponieważ wszystkie jądra fosforu w cząsteczce związku **C** są równoważne chemicznie, każdy atom fosforu będzie związany z jednym atomem niklu i trzema atomami tlenu. Centra koordynacji w postaci atomów niklu spełniają regułę 18 elektronów (10 elektronów walencyjnych na orbitalach $3d$ + 6 elektronów wniesionych przez ligandy CO + 2 elektrony pochodzące od fosforu). Toteż budowa sfery koordynacyjnej niklu jest zgodna z hybrydyzacją sp^3 i ligandy związane z atomem niklu będą zlokalizowane w wierzchołkach lekko zdeformowanego tetraedru.



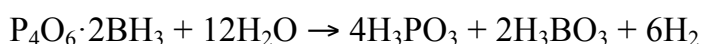
- g.** Podobnie jak w reakcji z karbonylkim niklu, w reakcji z B_2H_6 tlenek fosforu P_4O_6 pełnił będzie rolę zasady Lewisa tworząc addukt z kwasem (BH_3). W wyniku reakcji z wodą następuje rozkład adduktu i hydroliza prowadząca do kwasu fosforowego(III) (kwas **B**) i kwasu borowego H_3BO_3 (kwas **E**). Wydzielającym się gazem będzie wodór cząsteczkowy, którego ilość będzie zależna od ilości związanego diboranu.

$$n_{B_2H_6} = \frac{V_{H_2}}{V_m \cdot 6} = \frac{80}{22,41 \cdot 10^3 \cdot 6} = 0,595 \cdot 10^{-3} \text{ mola, co odpowiada masie } B_2H_6 \text{ wynoszącej}$$

$$m_{B_2H_6} = n_{B_2H_6} M_{B_2H_6} = 0,595 \cdot 10^{-3} \cdot 27,67 = 0,0165 \text{ g. Stosunek molowy } P_4O_6 \text{ do } B_2H_6 \text{ w addukcie}$$

$$\text{wynosi: } \frac{(0,147 - 0,0165) \text{ g}}{219,88 \text{ g/mol}} : 0,595 \cdot 10^{-3} = 0,594 : 0,595 \approx 1 : 1$$

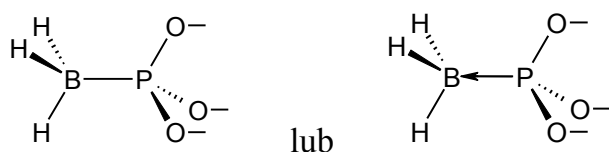
Tylko dwa atomy fosforu będą zaangażowane w tworzenie wiązania z BH_3 i wzór związku **D** będzie miał postać $P_4O_6 \cdot 2BH_3$ (lub $P_4O_6 \cdot B_2H_6$). Sumaryczna reakcja hydrolizy zachodzi zgodnie z równaniem:



- h.** Reakcja pomiędzy P_4O_6 a B_2H_6 prowadząca do powstawania związku **D**: ($P_4O_6 + B_2H_6 \rightarrow P_4O_6 \cdot 2BH_3$) jest reakcją kwasowo-zasadową zgodnie z teorią Lewisa. Tlenek fosforu jako donor pary elektronowej jest zasadą, a B_2H_6 (akceptor) jest kwasem Lewisa. Produkt reakcji, czyli związek **D** jest adduktem kwasowo-zasadowym (kompleksem donorowo-akceptorowym). Wydajność reakcji otrzymywania związku **D** wynosi:

$$w_{\%} = \frac{n_D}{n_{P_4O_6}} \cdot 100\% = \frac{m_D / M_D}{m_{P_4O_6} / M_{P_4O_6}} \cdot 100\% = \frac{2,67 / 247,55}{3,08 / 219,88} \cdot 100\% = 77,0\%$$

- i.** Pomiedzy atomem fosforu a atomem boru w addukcie **D** utworzy się wiązanie donorowo-akceptorowe. Ligandy związane z atomem boru (hybrydyzacja sp^3) będą zlokalizowane w wierzchołkach lekko zdeformowanego tetraedru:



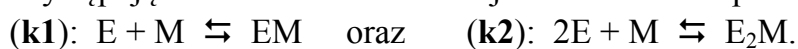
Punktacja:

a.	Za ustalenie wzoru związku A i przedstawienie odpowiednich obliczeń	2 pkt.
b.	Za poprawne narysowanie struktury elektronowej związku A i uzasadnienie	2 pkt.
c.	Za napisanie równania reakcji związku A z wodą	1 pkt.
d.	Za napisanie równania reakcji kwasu B z $\text{Ba}(\text{OH})_2$	1 pkt.
	Za narysowanie struktury przestrzennej anionu powstałej soli i uzasadnienie	2 pkt.
e.	Za określenie struktury związku C i uzasadnienie	2 pkt.
	Za napisanie równania reakcji otrzymywania związku C	1 pkt.
f.	Za przedstawienie i opisanie budowy sfery koordynacyjnej niklu w związku C	2 pkt.
g.	Za podanie wzoru związków D i E z uzasadnieniem	2 pkt.
	Za napisanie równania reakcji związku D z wodą	1 pkt.
h.	Za obliczenie wydajności reakcji otrzymywania związku D	1 pkt.
	Za określenie charakteru chemicznego reagentów	1 pkt.
i.	Za narysowanie i opisanie sfery koordynacyjnej boru w związku D	2 pkt.

Razem**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

a. Krzywa eksperymentalna δ_{obs} jako funkcja stosunku stężeń $[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}]$ wykazuje wyraźne zmiany nachylenia przy $[\text{NaSCN}]/[\text{12C4}] = c/[\text{E}]_0 \approx 0,5$ oraz przy $c/[\text{E}]_0 \approx 1,0$. Oznacza to, że w układzie tworzą się kompleksy o stosunku $\text{E}/\text{M} = 2$ i $\text{E}/\text{M} = 1$, czyli E_2M i EM . W zakresie $c/[\text{E}]_0 \gg 1,0$ (nadmiar tiocyjanianu) równowaga jest przesunięta w stronę kompleksu EM , a w zakresie $c/[\text{E}]_0 \ll 0,5$ w stronę kompleksu E_2M .

b. Występujące w równowadze reakcje tworzenia kompleksów to:



Stałe równowagi reakcji tworzenia kompleksów **k1** i **k2**, zwane również stałymi trwałości kompleksów, zapisujemy jako:

$$\beta_1 = \frac{[\text{ET}]}{[\text{E}] \cdot [\text{T}]} = \frac{c_{k1}}{([\text{E}]_0 - c_{k1} - 2c_{k2}) \cdot (c - c_{k1} - c_{k2})}, \quad (1)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{E}_2\text{T}]}{[\text{E}]^2 \cdot [\text{T}]} = \frac{c_{k2}}{([\text{E}]_0 - c_{k1} - 2c_{k2})^2 \cdot (c - c_{k1} - c_{k2})}. \quad (2)$$

c. Z równań na stałe równowagi β_1 i β_2 należy wyznaczyć, odpowiednio, c_{k1} i c_{k2} wprowadzając uproszczenia sugerowane we wskazówce 1. W równaniu (1) przyjmujemy, że $c \gg c_{k1} \gg c_{k2}$, a w konsekwencji, że $c - c_{k1} - c_{k2} \approx c$. W pierwszym czynniku mianownika możemy pominąć odejmowanie c_{k2} i otrzymujemy

$$\beta_1 = \frac{c_{k1}}{([\text{E}]_0 - c_{k1}) \cdot c}. \quad (3)$$

W równaniu (2) przyjmujemy, że $[\text{E}]_0 \gg c_{k2} \gg c_{k1}$ i możemy przyjąć, że $[\text{E}]_0 - c_{k2} - c_{k1} \approx [\text{E}]_0$, a w drugim czynniku w mianowniku możemy pominąć odejmowanie c_{k1} i otrzymujemy:

$$\beta_2 = \frac{c_{k2}}{[\text{E}]_0^2 \cdot (c - c_{k2})}. \quad (4)$$

Z równań (3) i (4) wyznaczamy

$$c_{k1} = \frac{[\text{E}]_0 \cdot c \cdot \beta_1}{1 + c \cdot \beta_1} \quad (5)$$

i

$$c_{k2} = \frac{[\text{E}]_0^2 \cdot c \cdot \beta_2}{1 + [\text{E}]_0^2 \cdot \beta_2}. \quad (6)$$

- d. Wypadkowe przesunięcie chemiczne pochodzące od przesunięć chemicznych eteru koronowego, δ_E , i kompleksów, δ_{k1} i δ_{k2} , zapisujemy następująco:

$$\delta_{obs} = \frac{[E]_0 - c_{k1} - 2c_{k2}}{[E]_0} \cdot \delta_E + \frac{c_{k1}}{[E]_0} \cdot \delta_{k1} + 2 \cdot \frac{c_{k2}}{[E]_0} \cdot \delta_{k2}, \quad (7)$$

pamiętając, że $[E]_0 = [E] + c_{k1} + 2 \cdot c_{k2}$.

Wykonując odpowiednie mnożenia i redukując wyrazy w równaniu (7) oraz wprowadzając dla uproszczenia zapisu podstawienia: $\Delta\delta_{obs} = \delta_{obs} - \delta_E$, $\Delta\delta_{k1} = \delta_{k1} - \delta_E$ i $\Delta\delta_{k2} = \delta_{k2} - \delta_E$, otrzymujemy:

$$\Delta\delta_{obs} = \frac{c_{k1}}{[E]_0} \cdot \Delta\delta_{k1} + 2 \cdot \frac{c_{k2}}{[E]_0} \cdot \Delta\delta_{k2}. \quad (8)$$

Równanie (8) trzeba zapisać jako dwa równania dla warunków granicznych, czyli podstawiając równania (5) i (6) do odpowiednich wyrazów równania (8) otrzymujemy:

$$\Delta\delta_{obs_k1} \cong \frac{c \cdot \beta_1}{1 + c \cdot \beta_1} \cdot \Delta\delta_{k1} \quad (9)$$

oraz
$$\Delta\delta_{obs_k2} \cong 2 \cdot \frac{[E]_0 \cdot c \cdot \beta_2}{1 + [E]_0^2 \cdot \beta_2} \cdot \Delta\delta_{k2}. \quad (10)$$

- e. W przypadku, kiedy $[E]_0 \gg c$ i równowaga jest silnie przesunięta w stronę kompleksu **k2** (E_2M) (eksperyment 1) więc rozwiązujemy równanie (10) zapisane jako funkcja c :

$$\Delta\delta_{obs_k2} \cong 2 \cdot \frac{[E]_0 \cdot \beta_2 \cdot \Delta\delta_{k2}}{1 + [E]_0^2 \cdot \beta_2} \cdot c. \quad (11)$$

Łatwo można zauważyć, że czynnik przed c jest równy współczynnikowi kierunkowemu prostej $\Delta\delta_{obs_k2} = m \cdot c$. Współczynnik m wyznaczamy z najbardziej oddalonego od $\{0,0\}$ punktu leżącego jeszcze na prostej, czyli punktu 5 w Tabeli 1. Trzeba tylko przeliczyć współrzędne punktu na $\{c, \Delta\delta_{obs_k2}\}$. Dla punktu $\{0,24; 3,190\}$ otrzymujemy wartości $c = 0,0526 \text{ mol/dm}^3$ i $\Delta\delta_{obs} = 0,429 \text{ ppm}$ oraz $m = 8,155 \text{ ppm/mol/dm}^3$. Z równania (11) wyznaczamy β_2 i po podstawieniu danych otrzymujemy $\beta_2 = 20.1 \text{ (mol/dm}^3)^{-2}$.

- f. Rozwiązanie dla przypadku $c \gg [E]_0$ (eksperyment 2) sprowadza się do przypadku rozwiązanego w Folderze B 58. OCh, czyli rozwiązania równania (9). Aby przekształcić równanie (9) w funkcję liniową trzeba zgodnie ze wskazówką 4, zapisać tę równość jako równość odwrotności (podnosimy obie strony równania do potęgi -1):

$$\frac{1}{\delta_{obs_k1} - \delta_E} = \frac{1 + c \cdot \beta_1}{c \cdot \beta_1} \cdot \frac{1}{\delta_{k1} - \delta_E} = \left(\frac{1}{c \cdot \beta_1} + 1 \right) \cdot \frac{1}{\delta_{k1} - \delta_E}, \quad (12)$$

i przekształcamy do postaci:

$$\frac{1}{\delta_{obs_k1} - \delta_E} = \frac{1}{\beta_1 \cdot (\delta_{k1} - \delta_E)} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\delta_{k1} - \delta_E}. \quad (13)$$

Ponieważ wykres na Rys. 4 pokazuje idealną liniowość danych $\frac{1}{\delta_{obs_k1} - \delta_E} = a \cdot (1/c) + b$, porównując odpowiednie parametry prostej z równaniem (13) otrzymujemy zależności:

$$a = \frac{1}{\beta_1 \cdot (\delta_{k1} - \delta_E)} \text{ i } b = \frac{1}{\delta_{k1} - \delta_E}.$$

Dla dwóch skrajnych punktów z Tabeli 2 obliczamy odpowiednie odwrotności podane w poniższej Tabeli.

$c / (\text{mol/dm}^3)$	$(1/c) / (\text{mol/dm}^3)^{-1}$	$\delta_{\text{obs}} / \text{ppm}$	$(1/(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{E}})) / \text{ppm}^{-1}$
0,204	4,902	4,437	0,597
0,768	1,302	4,856	0,477

Obliczamy parametry prostej: $a = 0,0332 \text{ ppm}^{-1} \cdot (\text{mol/dm}^3)$ oraz $b = 0,434 \text{ ppm}^{-1}$ i podstawiamy je do wzorów: $\delta_{k1} = 1/b + \delta_{\text{E}}$ oraz $\beta_1 = b/a$ otrzymując: $\delta_{k1} = 5,065 \text{ ppm}$ i $\beta_1 = 13,1 (\text{mol/dm}^3)^{-1}$.

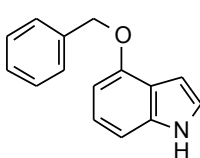
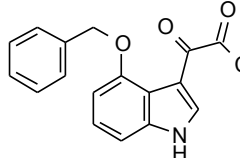
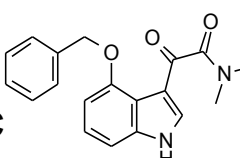
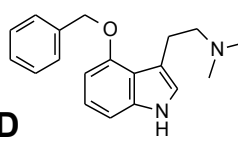
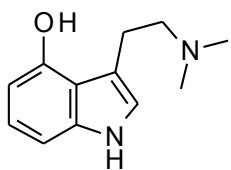
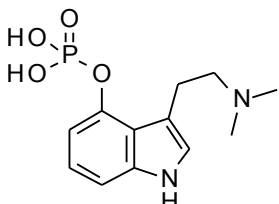
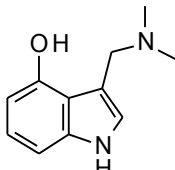
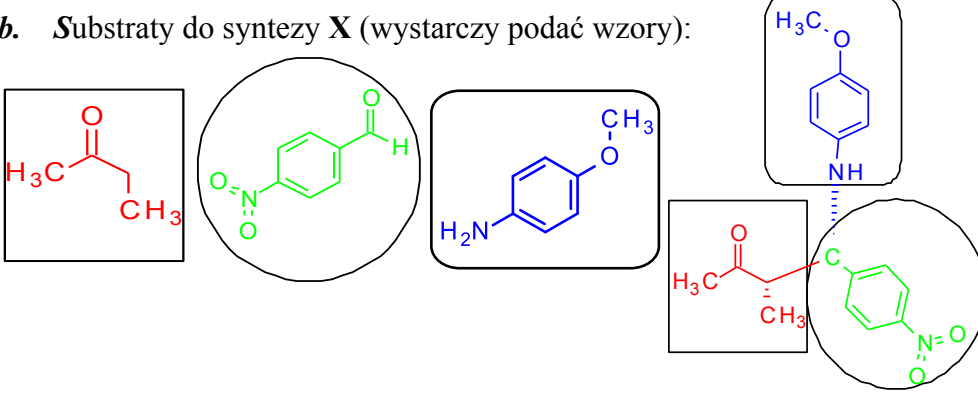
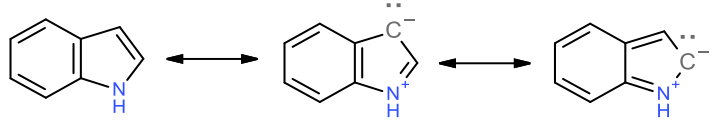
Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a. Za określenie stechiometrii kompleksów z uzasadnieniem | 2 pkt. |
| b. Za równania reakcji i wyrażenia na stałe trwałości kompleksów | 2 pkt. |
| c. Za wyznaczenie stężeń kompleksów | 3 pkt. |
| d. Za podanie równań opisujących δ_{obs} , $\delta_{\text{obs_k1}}$ i $\delta_{\text{obs_k2}}$ | 5 pkt. |
| e. Za obliczenie wartości stałej β_2 | 4 pkt. |
| f. Za obliczenie wartości stałych β_1 i δ_{k1} | 4 pkt. |

Razem

20 pkt.

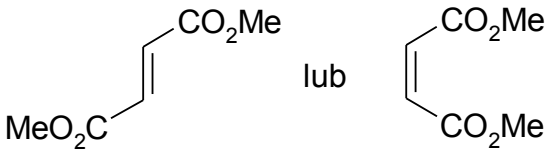
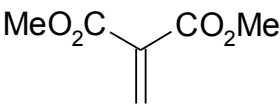
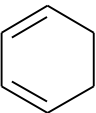
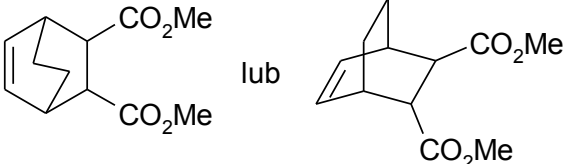
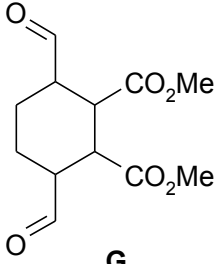
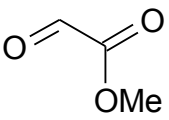
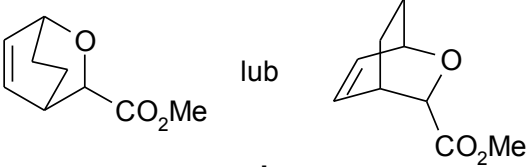
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

a. 	B 	C 	D 
E 	F 	 4-hydroksygramina	
b. Substraty do syntezy X (wystarczy podać wzory): 			c. Warunek reakcji stereo-selektywnej: III d. Konfiguracja absolutna w związku X : 3S, 4S
e. Reaktywność pozycji C-3 w indolu wynika z dużej gęstości elektronowej w tej pozycji. W odróżnieniu do pozycji 2 (struktura III) lokalizacja ładunku ujemnego w pozycji 3 (struktura II) nie wiąże się z dearomatyzacją pierścienia benzenowego, co byłoby niekorzystne energetycznie.  struktura I struktura II struktura III			

Punktacja:

- a.** Za narysowanie wzorów związków **A-F** oraz 4-hydroksygraminy 7 × 2pkt. = 14,0 pkt.
- b.** Za narysowanie wzorów strukturalnych substratów związku **X**
i zaznaczenie odpowiednich fragmentów produktu 3,0 pkt.
- c.** Za wskazanie prawidłowej odpowiedzi 1,0 pkt.
- d.** Za określenie konfiguracji absolutnej 1,0 pkt.
- e.** Za wyjaśnienie reaktywności pozycji C-3 w indolu 1,0 pkt.

Razem: 20 pkt.**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5****Część I**

I a  (A lub B)	I a  C	I b  D
I c  E lub F	I d  G	I e  I
I e  J		

Punktacja:**Część I**

- a.** Za podanie wzorów estru **A** lub **B** oraz regioizomeru **C** 2 pkt.
- b.** Za podanie struktury dienu **D** 2 pkt.
- c.** Za podanie wzoru produktu **E/F** 2 pkt.
- d.** Za podanie wzoru produktu ozonolizy **G** 1 pkt.
- e.** Za podanie wzoru związku **I** i struktury związku **J** 3 pkt.

Część II

- a.** Za określenie geometrii izomerów **A** i **B** 2 pkt.
- b.** Za podanie wzorów przestrzennych związków **E1** i **E2** oraz **K**. 3 pkt.
- c.** Za podanie wzoru przestrzennego związku **F** i struktury diastereoizomeru związku **H** 3 pkt.
- d.** Za narysowanie i opisanie stereoizomerów związku **J** 2 pkt.

Razem 20 pkt.

Część II

