



ETAP III

05.04.2014

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Mieszanki słabych kwasów / zasad

W tabeli 1 zestawiono wartości ujemnych logarytmów stałych protonowania (lub dysocjacji) wybranych zasad (kwasów).

Tabela 1

Numer	Nazwa zasady	Wartość pK_b
1	amoniak	4,76
2	<i>n</i> -propyloamina	3,28
3	di- <i>n</i> -propyloamina	3,00
	Nazwa kwasu	Wartość pK_a
4	kwas mrówkowy	3,77

Przygotowano następujące roztwory:

Roztwór 1 otrzymano przez zmieszanie roztworów zawierających 0,005 mola amoniaku i 0,01 mola kwasu mrówkowego oraz dopełnienie wodą do objętości 100 cm³.

Roztwór 2 otrzymano przez zmieszanie roztworów zawierających 0,01 mola amoniaku i 0,01 mola kwasu mrówkowego oraz dopełnienie wodą do objętości 100 cm³.

Roztwór 3 zawierał 0,01 mola *n*-propyloaminy i 0,01 mola di-*n*-propyloaminy. Następnie roztwór ten zmiareczkowano wprowadzając łącznie 0,01 mola kwasu chlorowodorowego i dopełniono wodą do objętości 100 cm³.

Polecenia:

- (2 pkt.) Zapisz równania reakcji protonowania zasad 1, 2 i 3 oraz dysocjacji kwasu 4.
- (6 pkt.) Wyprowadź ogólne równanie (zawierające stałe dysocjacji kwasu mrówkowego oraz jonów amonowych) pozwalające obliczyć stężenie jonów H⁺ w **roztworze 1** i **2**. Oblicz pH oraz stężenie kwasu mrówkowego i jonów mrówczanowych dla **roztworów 1** i **2**. W rozwiązaniu oznacz kwas mrówkowy symbolem HA, a amoniak symbolem B.
- (8 pkt.) Wykorzystując informację, że liczby moli *n*-propyloaminy, di-*n*-propyloaminy i kwasu chlorowodorowego wprowadzonych do **roztworu 3** są jednakowe, wyprowadź odpowiednio uproszczone (liniowe) równanie pozwalające obliczyć stężenie form protonowanych *n*-propyloaminy lub di-*n*-propyloaminy w tym roztworze. Oblicz stężenia tych form oraz równowagowe stężenia *n*-propyloaminy i di-*n*-propyloaminy, oblicz wartość pH tego roztworu. W rozwiązaniu oznacz *n*-propyloaminę symbolem A, a di-*n*-propyloaminę symbolem B.

- d. (1 pkt.) Sformułuj wniosek dotyczący możliwości selektywnego oznaczania składników (na drodze miareczkowania roztworem kwasu chlorowodorowego) w **roztworze 3** (czyli możliwości oddzielnego protonowania obu zasad w miarę dodawania kwasu chlorowodorowego).
- e. (3 pkt.) Oszacuj (bez przeprowadzania szczegółowych obliczeń) minimalną różnicę wartości pK_a dla protonowanych form słabych zasad (w roztworze o objętości 100 cm^3 zawierającym $0,01$ mola słabszej zasady, $0,01$ mola mocniejszej zasady, do którego dodano $0,01$ mola kwasu chlorowodorowego), aby można było selektywnie miareczkować te zasady (tzn. aby przy podanym składzie roztworu stosunek równowagowych stężeń protonowanej formy mocniejszej zasady i jej formy nieprotonowanej wynosił co najmniej 500).

ZADANIE 2

Nieorganiczne związki węgla ?

Nieorganiczny związek węgla **A**, zawierający około 44% masowych tego pierwiastka, jest bezbarwną cieczą wrzącą w temperaturze $25,6\text{ }^\circ\text{C}$ i łatwo ulegającą reakcji polimeryzacji. W fazie ciekłej charakteryzuje się wyjątkowo dużą stałą dielektryczną, wynoszącą 115 (w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$). Cząsteczki tego związku mają budowę liniową i są silnie polarne. W roztworze wodnym związek ulega dysocjacji w nieznacznym stopniu i jest bardzo słabym kwasem. Stała dysocjacji w temperaturze pokojowej wynosi około $7 \cdot 10^{-10}$.

W wyniku prowadzonej ostrożnie w niskiej temperaturze reakcji pomiędzy solą potasową kwasu **A** i chlorem powstaje reaktywny, gazowy związek **B**. W obecności chlorowodoru związek ten łatwo polimeryzuje przekształcając się w aromatyczny związek **C** o pierścieniowej strukturze.

Podobnie reagują z solami kwasu **A** zarówno brom jak i jod. Powstające związki znajdują duże zastosowanie w syntezie organicznej. Przykładowo, bromowy analog związku **B** używany jest jako odczynnik do sekwencjonowania peptydów, a związek **C** jest stosowany do produkcji barwników i herbicydów.

Roztwór wodny soli potasowej kwasu **A** łatwo reaguje z roztworem siarczanu miedzi(II), w wyniku czego otrzymuje się z dobrą wydajnością gazowy produkt **D** oraz trudnorozpuszczalną sól miedzi. Czysty związek **D** można również otrzymać poprzez rozkład termiczny soli srebrowej kwasu **A**, zachodzący powyżej $300\text{ }^\circ\text{C}$. Obserwowany w wyniku rozkładu ubytek masy soli wynosi 19,4 %.

Związek **D** łatwo reaguje z kompleksami metali przejściowych na niskich stopniach utlenienia.

W reakcji z kompleksem palladu z trifenylfosfiną $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ zachodzącej w rozpuszczalniku organicznym, przyłącza się do centrum koordynacji uwalniając jednocześnie dwie cząsteczki fosfiny i tworzy kompleks Pd(II) o liczbie koordynacyjnej 4.

Wprowadzony do wodnego roztworu KOH ulega reakcji dysproporcjonowania z utworzeniem mieszaniny soli potasowych kwasu **A** i kwasu **E**. Po dodaniu do otrzymanego roztworu chlorku amonu i ogrzaniu, zachodzi reakcja, w wyniku której powstaje związek **F**.

Odkrycie tej reakcji (nota bene przypadkowe) stanowiło znaczący przełom w chemii, obecnie uznawany za początek nowożytnej chemii organicznej.

Polecenia:

- a. (2 pkt.) Podaj wzór i molekularną budowę elektronową związku **A**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- b. (3 pkt.) Wysoka stała dielektryczna związku **A** wynika między innymi z silnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Wskaż rodzaj oddziaływań odpowiedzialnych za asocjację cząsteczek **A** i narysuj budowę przestrzenną asocjatu złożonego z kilku cząsteczek.
- c. (2 pkt.) Określ wzór związku **B** i napisz równanie reakcji jego otrzymywania w formie cząsteczkowej.
- d. (2 pkt.) Podaj wzór i molekularną budowę elektronową związku **C**. Wyjaśnij dlaczego zaliczany jest on do związków aromatycznych. Odpowiedź uzasadnij.
- e. (3 pkt.) Określ wzór i narysuj budowę elektronową związku **D**. Napisz równania dwóch reakcji jego otrzymywania w formie cząsteczkowej. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- f. (4 pkt.) Podaj wzór i określ budowę przestrzenną kompleksu palladu(II) uwzględniając możliwe izomery geometryczne. Odpowiedź uzasadnij.
- g. (2 pkt.) Napisz równanie reakcji dysproporcjonowania związku **D** w formie jonowej. Narysuj budowę elektronową anionu występującego w soli kwasu **E** (uwzględnij dominujące struktury rezonansowe).
- h. (2 pkt.) Napisz równanie reakcji, w wyniku której w roztworze powstaje związek **F**. Podaj nazwę i budowę cząsteczkową związku **F**. Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 3

Równowaga reakcji micelizacji w układzie dwufazowym

Substancje powierzchniowo czynne, dzięki amfifilowym właściwościom cząsteczek złożonych zwykle z części polarnej (hydrofilowej) oraz części niepolarniej (hydrofobowej) mogą rozpuszczać się zarówno w wodzie, jak i w węglowodorach obniżając ich napięcie powierzchniowe. Substancja powierzchniowo czynna w roztworze wodnym występuje w postaci pojedynczych cząsteczek tylko w warunkach niskiego stężenia. Powyżej pewnego stężenia, charakterystycznego dla danej substancji i nazywanego *krytycznym stężeniem micelizacji*, pojedyncze cząsteczki współistnieją z tworzącymi się agregatami tych cząsteczek, nazywanymi **micelami**. Micele mają najczęściej kształt bardzo małych kulek o wymiarach rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Jednym z wielu przykładów układów micelarnych może być mieszanina składająca się z wody, substancji powierzchniowo czynnej i węglowodoru. Taki właśnie układ, w którym substancją powierzchniowo czynną jest związek o wzorze: $\text{C}_8\text{H}_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ (oznaczany zwykle jako C_8E_6), a węglowódór to undekan, jest tematem niniejszego zadania. Micele mogą być agregatami złożonymi wyłącznie z substancji amfifilowej lub też zawierać w swoim wnętrzu nanokropelkę węglowodoru. Proces tworzenia miceli może być traktowany jako reakcja asocjacji.

Do układu złożonego z, w przybliżeniu, równych objętości wody i niemieszającego się z wodą undekanu wprowadzono pewną ilość związku C_8E_6 , układ wymieszano i pozostawiono do osiągnięcia stanu równowagi. Układ ponownie rozdzielił się na dwie fazy, oznaczono więc stężenia C_8E_6 w obu fazach. Doświadczenie powtórzono dodając inną ilość C_8E_6 . Otrzymane równowagowe

stężenia C_8E_6 , c_w – w fazie wodnej i c_d – w fazie undekanowej, podaje poniższa tabela (stężenia tu podane odnoszą się do sumarycznej liczby moli pojedynczych cząsteczek z uwzględnieniem cząsteczek zasocjowanych w micelach).

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c_w/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	101,3	266,0
$c_d/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	21,6	25,4

Przeprowadzono również pomiary dynamicznego rozpraszania światła (DRS) stwierdzając obecność miceli w fazie wodnej oraz całkowity brak miceli w undekanie. Metodą DRS można również wyznaczyć wielkość miceli. Wyznaczona wielkość miceli pozwoliła na przyjęcie przybliżonego założenia, że wszystkie micidele składają się z 16 cząsteczek C_8E_6 i nie zawierają w swoim wnętrzu kropelek undekanu. Wiadomo, że reakcja micelizacji jest reakcją asocjacji, a więc w fazie wodnej micidele pozostają w równowadze z pojedynczymi cząsteczkami surfaktantu. Zatem, w układzie ustaliły się dwie równowagi: równowaga ekstrakcyjna (międzyfazowa) pojedynczych cząsteczek C_8E_6 w fazie wodnej o stężeniu c_p i pojedynczych cząsteczek C_8E_6 w undekanie o stężeniu c_d , oraz w fazie wodnej równowaga pojedynczych cząsteczek C_8E_6 (o stężeniu c_p) i miceli $(C_8E_6)_{16}$ (o stężeniu c_m liczonym dla miceli o masie cząsteczkowej $M_{\text{micela}} = 16 \cdot M_{C_8E_6}$).

Polecenia:

- (2 pkt.) Podaj równanie bilansu stężeń surfaktantu C_8E_6 w fazie wodnej;
- (5 pkt.) Wyprowadź zależność stałej równowagi reakcji micelizacji, K , od podanych w Tabeli stężeń c_w i c_d oraz od współczynnika podziału, k ;
- (5 pkt.) Wyprowadź równanie na zależność współczynnika podziału, k , od stężeń c_w i c_d w obu doświadczeniach (c_{w1} , c_{w2} , c_{d1} i c_{d2});
- (5 pkt.) Oblicz współczynnik podziału C_8E_6 między fazę wodną i fazę undekanową;
- (3 pkt.) Oblicz stałą równowagi reakcji micelizacji, K .

Wskazówki:

- współczynnik podziału dotyczy równowagowych stężeń tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach;
- ze względu na występującą w równaniach potęgę o wykładniku 16, w celu uniknięcia błędów obliczeniowych, należy wyprowadzić wszystkie równania w postaci końcowej i dopiero podstawić odpowiednie liczby;
- po przyrównaniu stałej równowagi reakcji w obu doświadczeniach należy wyznaczyć z równania współczynnik podziału, k , ostateczne równanie zapisać jako różnicę dwóch ułamków i przekształcić je tak, aby występowały w nich stosunki $(c_{d1}/c_{d2})^{16}$ i $(c_{d2}/c_{d1})^{16}$ (przekształcenie ma na celu redukcję błędów obliczeniowych jakie mogą wyniknąć z odejmowania bardzo małych liczb).

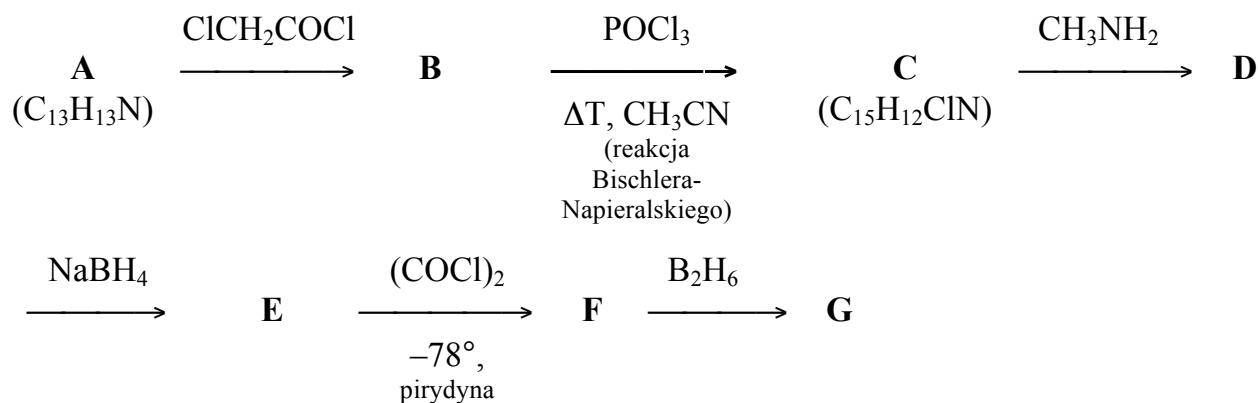
ZADANIE 4

Synteza leku

Poniżej podano schemat syntezy mianseryny (produkt **G**), która jest związkiem tetracyklicznym (zawiera cztery pierścienie) o masie molowej 264,4 g/mol. W postaci soli, np. chlorowodorku, jest stosowana jako lek przeciwdepresyjny. Związek **A** zawiera 1,2-dwupodstawiony pierścień benzenu,

jego widmo w podczerwieni wykazuje między innymi pasma absorpcyjne w zakresie $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, a w jego widmie $^1\text{H NMR}$ (w CDCl_3) obserwuje się trzy następujące grupy sygnałów: $\delta=3,4$ ppm (poszerzony singlet, intensywność względna 2), $\delta=3,9$ ppm (singlet, intensywność względna 2), $\delta=6,5 - 7,3$ ppm (sygnał złożony, intensywność względna 9). W jakościowej próbie chemicznej z kwasem azotowym(III) i β -naftolem związek **A** tworzy pomarańczowoczerwony osad.

Spośród wszystkich związków **A – G** tylko dwa: **B** i **F** mają w widmach w podczerwieni intensywne pasma absorpcyjne w zakresie $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$.



Polecenia:

- (12 pkt.) Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A – F**.
- (3 pkt.) Mianseryna (**G**) zawiera jedno centrum stereogeniczne (asymetryczny atom węgla); podaj jej wzór i zaznacz gwiazdką centrum stereogeniczne.
- (2 pkt.) Narysuj wzór enancjomeru mianseryny o konfiguracji **S** (wiązanie C—H przy centrum stereogenicznym zaznacz adekwatnie do konfiguracji jako pełny klin bądź kreskowany klin).
- (3 pkt.) Opisz zwięźle i w sposób ogólny trzy różne metody, które mogą prowadzić do uzyskania mianseryny w postaci czystych izomerów optycznych.

Podany w zadaniu ciąg syntetyczny prowadzi do otrzymania związku **G** w postaci racemicznej. Badania kliniczne wskazują, że racemat może być stosowany jako lek, gdyż oba enancjomery mają pożądane działanie terapeutyczne, jednak izomer **S** jest silniejszym antydepresantem od izomeru **R**.

ZADANIE 5

Olejki eteryczne i terpenoidy

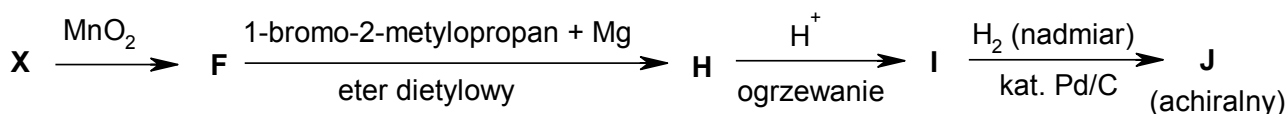
Olejki eteryczne są to mieszaniny ciekłych, lotnych substancji zapachowych wydzielanych przez rośliny. Pod względem chemicznym bardzo ważną grupę związków wchodzących w ich skład stanowią terpeny i ich pochodne – terpenoidy. Często spotykamy je w życiu codziennym, a jako przykłady można wymienić np. mentol, kamforę czy limonen.

Do tej grupy należą również związki **X** i **Y**, które wyizolowano z olejku różanego uzyskanego poprzez destylację z parą wodną płatków kwiatu róży. Przy użyciu spektrometru masowego oznaczono ich masy molowe ($M_X = 154\text{ g/mol}$, $M_Y = 222\text{ g/mol}$), a dla **X** dodatkowo wykonano analizę spaleniwą na zawartość węgla i wodoru (C - 77,9%, H - 11,7%).

W wyniku ozonolizy związków **X** i **Y** a następnie działania nadmiaru siarczku dimetylu (lub **Zn** w kwasie octowym) otrzymano te same produkty **A**, **B** i **C** o masach molowych odpowiednio 58, 60 i 100 g/mol, przy czym w przypadku ozonolizy **Y** zawartość związku **C** była dwukrotnie wyższa. Po

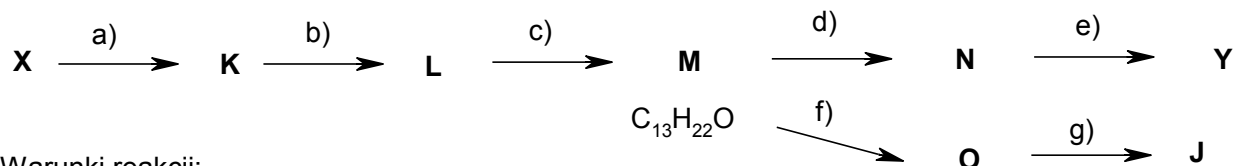
potraktowaniu mieszaniny związków **A**, **B** i **C** nadmiarem KMnO_4 wyizolowano produkt **D** o masie molowej 116 g/mol oraz stwierdzono, że jedynie **A** nie uległ reakcji utleniania. Wiadomo również, że **C** reaguje z 1 molem metyloaminy tworząc aromatyczny związek heterocykliczny **E** o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$, który bardzo łatwo ulega reakcjom substytucji elektrofilowej.

Utlenianie **X** przy użyciu dwutlenku manganu prowadzi do związku **F**, który można znaleźć np. w olejku cytrynowym. Ozonoliza **F** w warunkach opisanych powyżej oraz analiza mieszaniny poreakcyjnej przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym wykazała obecność **A** i **C** oraz związku **G** o masie molowej 58 g/mol. Związek **F** reaguje z odczynnikiem otrzymanym z bromku izobutyli i magnezu w eterze dietylowym prowadząc do produktu **H**, który w kolejnych dwóch etapach (schemat 1) przekształcono w achiralny węglowodór **J**. Węglowodór ten ma masę molową 198 g/mol, a w jego widmie ^{13}C NMR widoczne jest siedem sygnałów.



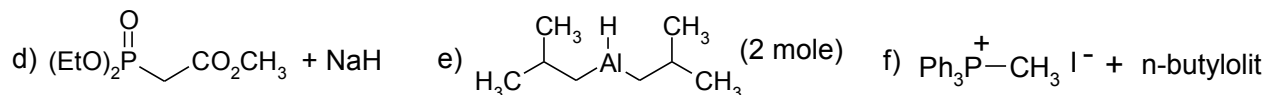
Schemat 1

Związek **Y** można otrzymać ze związku **X** na drodze kilkietapowej syntezy przedstawionej na schemacie 2. Związek **M** ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$), który powstaje na jednym z etapów tej syntezy, można również przekształcić w achiralny węglowodór **J**.



Warunki reakcji:

a) PBr_3 w pirydynie b) acetylooctan etylu + NaH c) 10% NaOH , a następnie 10% HCl i ogrzewanie



g) H_2 (nadmiar), katalizator Pd/C

Schemat 2

Dla związków, które mogą występować w postaci izomerów geometrycznych należy uwzględnić tylko izomery *E*. Dla uproszczenia obliczeń masy molowe zaokrąglono do liczb całkowitych.

Polecenia:

- (0,5 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związku **X**.
- (7,5 pkt.) Podaj wzory strukturalne produktów ozonolizy **A**, **B**, **C**, **G** oraz związków **D** i **E**.
- (6 pkt.) Podaj wzory strukturalne terpenoidu **X** oraz związków **F**, **H**, **I**, **J**.
- (0,5 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związku **Y**,
- (5 pkt.) Podaj wzory strukturalne terpenoidu **Y** oraz związków **K**, **L**, **M**, **N**.
- (0,5 pkt.) Podaj wzór strukturalny związku **O**.

PUNKTACJA: za każde zadanie 20 pkt., łącznie 100 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



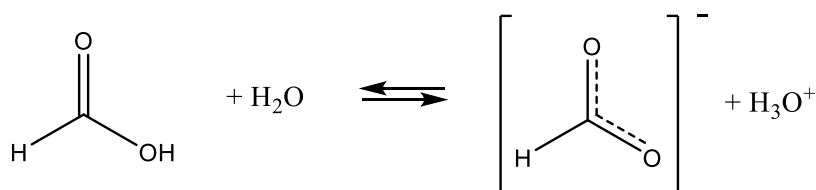
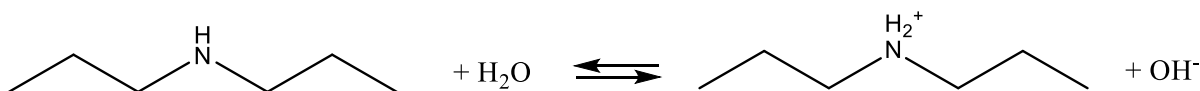
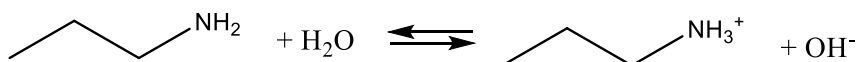
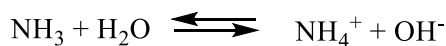
ETAP III

05.04.2014

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



b. Kwas mrówkowy oznaczamy symbolem HA, a amoniak symbolem B. Stałe dysocjacji kwasów HA i BH^+ opisują wzory:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_a(\text{BH}^+) = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Zgodnie z zasadą elektrobojętności:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - [\text{BH}^+]$$

Można przyjąć, że stężenie jonów H^+ i OH^- jest małe w porównaniu ze stężeniem A^- i BH^+ , wówczas można zapisać:

$$[\text{A}^-] = [\text{BH}^+]$$

Po podstawieniu wartości stałych dysocjacji HA i BH^+ , wykorzystaniu powyższego równania oraz uwzględnieniu zależności:

$$[\text{BH}^+] = c_B - [\text{B}] \quad \text{i} \quad [\text{A}^-] = c_{\text{HA}} - [\text{HA}]$$

(gdzie c_B i c_{HA} to analityczne stężenia B i HA, czyli podane w treści zadania liczby moli tych związków, podzielone przez końcową objętość roztworu)

otrzymujemy równanie:

$$[\text{H}^+]^2 c_B + [\text{H}^+] K_a(\text{HA}) (c_B - c_{\text{HA}}) - K_a(\text{HA}) K_a(\text{BH}^+) c_{\text{HA}} = 0.$$

Dla **roztworu 1**, po podstawieniu $c_{\text{HA}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $c_{\text{B}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ otrzymujemy $\text{pH} = 3,76$. Po podstawieniu do wyrażenia na $K_a(\text{HA})$ otrzymujemy, że równowagowe stężenia kwasu mrówkowego i jonów mrówczanowych są praktycznie równe i wynoszą $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Dla **roztworu 2**, po podstawieniu $c_{\text{HA}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ i $c_{\text{B}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ równanie upraszcza się do postaci $[\text{H}^+]^2 c_{\text{B}} = K_a(\text{HA}) K_a(\text{BH}^+) c_{\text{HA}}$, czyli $\text{pH} = 6,51$. Ponownie korzystając z wyrażenia na $K_a(\text{HA})$ otrzymamy, że $[\text{HA}] / [\text{A}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3}$, czyli stężenie jonów mrówczanowych wynosi praktycznie $0,1 \text{ mol/dm}^3$, a kwasu mrówkowego $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

- c. Dla n -propyloaminy (oznaczonej symbolem A) i di- n -propyloaminy (oznaczonej symbolem B) można zapisać wyrażenia na stałe protonowania:

$$K_b(\text{A}) = \frac{[\text{AH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}]} \quad K_b(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Następnie można zapisać, że

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{A}) \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}^+]} = K_b(\text{B}) \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Po przekształceniu:

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{AH}^+]} = \frac{K_b(\text{B})}{K_b(\text{A})} \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Jednocześnie spełnione są zależności

$$[\text{A}] + [\text{AH}^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{B}] + [\text{BH}^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \quad [\text{AH}^+] + [\text{BH}^+] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

co oznacza, że:

$$\frac{x}{0,1-x} = \frac{K_b(\text{B})}{K_b(\text{A})} \frac{0,1-x}{x}$$

gdzie $x = [\text{A}] = [\text{BH}^+]$.

Po przekształceniu:

$$\frac{x}{0,1-x} = \sqrt{\frac{K_b(\text{B})}{K_b(\text{A})}}$$

Po podstawieniu i rozwiązaniu otrzymamy $x = [\text{A}] = [\text{BH}^+] = 0,058 \text{ mol/dm}^3$, a $[\text{B}] = [\text{AH}^+] = 0,042 \text{ mol/dm}^3$.

Na podstawie równań opisujących $K_b(\text{A})$ i $K_b(\text{B})$ można obliczyć $\text{pH} = 10,9$.

- d. Dla selektywnego miareczkowania oczekivalibyśmy najpierw protonowania mocniejszej zasady, a potem słabszej. W przypadku rozpatrywanym w zadaniu, przy podanym składzie roztworu oczekivalibyśmy w takiej sytuacji pełnego protonowania di- n -propyloaminy i praktycznie braku protonowania n -propyloaminy. W rzeczywistości obie zasady ulegają protonowaniu w podobnym stopniu (mocniejsza zasada – di- n -propyloamina - nieco bardziej). Wynika to z małej różnicy stałych dysocjacji (lub protonowania).

- e. Na podstawie równania $x/(0,1-x) = (K_b(\text{B})/K_b(\text{A}))^{1/2}$, przyjmując że $x/(0,1-x) = 500$, stosunek stałych protonowania powinien wynosić przynajmniej $2,5 \cdot 10^5$, czyli wartość $\text{p}K_b(\text{B})$ powinna być niższa od $\text{p}K_b(\text{A})$ o 5,4 jednostki logarytmicznej (lub $\text{p}K_a(\text{BH}^+)$ wyższa o 5,4 od $\text{p}K_a(\text{AH}^+)$).

Punktacja:

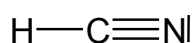
<i>a.</i> Za zapisanie reakcji dysocjacji każdego z czterech związków 1, 2, 3, 4	4 × 0,5 pkt. = 2,0 pkt.
<i>b.</i> Za wyprowadzenie wzoru na [H ⁺] za obliczenie pH roztworu 1	3,0 pkt. 0,5 pkt.
za obliczenie stężeń HCOOH i jonów mrówczanowych w roztworze 1	2 × 0,5 pkt. = 1,0 pkt.
za obliczenie pH roztworu 2	0,5 pkt.
za obliczenie stężeń HCOOH i jonów mrówczanowych w roztworze 2	2 × 0,5 pkt. = 1,0 pkt.
<i>c.</i> Za wyprowadzenie wzoru	5,0 pkt.
za obliczenie stężenia <i>n</i> -propyloaminy i formy protonowanej	1,0 pkt.
za obliczenie stężenia di- <i>n</i> -propyloaminy i formy protonowanej	1,0 pkt.
za obliczenia pH	1,0 pkt.
<i>d.</i> Za sformułowanie wniosku	1,0 pkt.
<i>e.</i> Za oszacowanie różnicy p <i>K</i> _a	3,0 pkt.

RAZEM**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

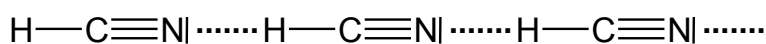
- a.* Związek **A** ulega w roztworze wodnym dysocjacji jako słaby kwas, co świadczy o tym, że w jego skład wchodzi obok węgla również wodór. Właściwości fizyczne, liniowa budowa cząsteczek, polarność i zawartość węgla wskazują, że związkiem **A** jest cyjanowodór HCN. Zawartość węgla w HCN wynosi:

$$\frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{HCN}}} \cdot 100\% = \frac{12,01}{1,008 + 12,01 + 14,01} \cdot 100\% \approx 44,4\%, \text{ co jest zgodne z wartością podaną w zadaniu.}$$

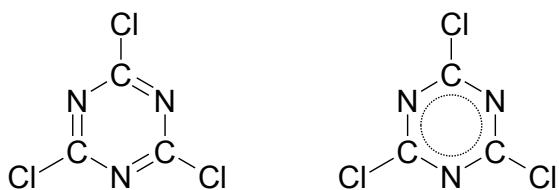
Budowę elektronową liniowej cząsteczki HCN (dominującej formy tautomerycznej) opisuje następujący wzór:



- b.* Polarne cząsteczki HCN asocjują dzięki tworzeniu wiązań wodorowych C–H···N z wykorzystaniem wolnej pary elektronów na atomie azotu o hybrydyzacji *sp*. W konsekwencji, w wyniku łączenia wielu cząsteczek powstają liniowe asocjaty, obecne również w fazie stałej krystalicznego cyjanowodoru, których budowę można przedstawić następująco:



- c.* Reakcja utleniania jonów cyjankowych za pomocą chlorowców, prowadzona w łagodnych warunkach służy do otrzymywania odpowiednich halogenocyjanów. W reakcji z chlorem powstaje chlorocyjan ClCN (związek **B**) zgodnie z równaniem: $\text{KCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{ClCN}$
- d.* Obecność w halogenocyjanach potrójnego wiązania C≡N w połączeniu z nukleofilowymi właściwościami azotu powoduje, że związki te łatwo ulegają polimeryzacji. Szczególnie łatwo tworzą się heterocykliczne trimery, pochodne 1,3,5-triazyny. W przypadku chlorocyjanu powstaje chlorek cyjanurowy (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyna):

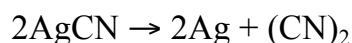


Pierścień cyjanurowy ma płaską budowę, zawiera 6 elektronów π i posiada cechy związków aromatycznych.

- e. Jony cyjankowe zaliczane są do jonów pseudohalogenowych. W reakcji z jonami Cu^{2+} o właściwościach utleniających zachowują się podobnie do jonów jodkowych. Tworzy się trudnorozpuszczalna sól miedzi(I) CuCN , a w wyniku utlenienia jonów CN^- powstaje gazowy cyjan $(\text{CN})_2$ (związek **D**). Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



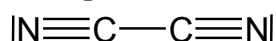
Rozkład termiczny soli srebra prowadzi do wydzielenia metalicznego srebra:



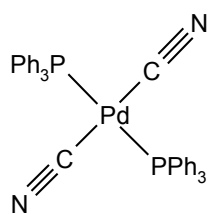
Potwierdzeniem takiego przebiegu reakcji jest wartość obliczonego ubytku masy:

$$\frac{\Delta m}{m} \cdot 100\% = \frac{M_{(\text{CN})_2}}{2M_{\text{AgCN}}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot (12,01 + 14,01)}{2(107,87 + 12,01 + 14,01)} \cdot 100\% \approx 19,4\%$$

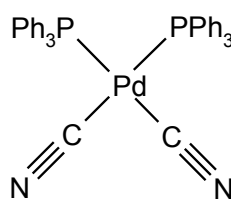
Wzór elektronowy cząsteczki cyjanu można przedstawić w następującej formie:



- f. Kompleks palladu z tryfenylofosfiną zawiera centrum koordynacji w postaci Pd^0 o konfiguracji elektronowej d^{10} . Jest ono podatne na reakcje przyłączenia utleniającego (addycji oksydacyjnej) różnych cząsteczek, na przykład Cl_2 , HCl . Analogicznie reaguje cyjan (związek **D**) utleniając pallad do palladu(II) o konfiguracji elektronowej d^8 i wiążąc się w postaci ligandów cyjankowych. Jednocześnie następuje eliminacja dwóch ligandów fosfinowych. Powstaje kompleks o wzorze $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2$ i charakterystycznej dla $\text{Pd}(\text{II})$ budowie płaskiej kwadratowej. Tego typu kompleksy wykazują izomerię geometryczną. Mogą tworzyć izomery *cis* i *trans* zgodnie z poniższym schematem:



Izomer *trans*

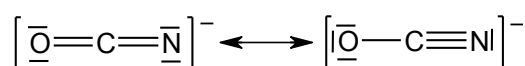


Izomer *cis*

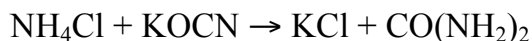
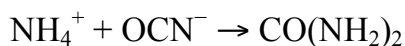
- g. Cyjan, jako pseudohalogen reaguje z roztworami wodnymi wodorotlenków analogicznie do reakcji chlorowców. Następuje reakcja dysproporcjonowania zgodnie z równaniem:



Obok jonów cyjankowych w reakcji powstają jony izocyjanianowe (nazywane często jonami cyjaninowymi), sole kwasu izocyjanowego HNCO (kwas **E**). Anion OCN^- zawiera 16 elektronów walencyjnych i ma budowę liniową. Jest izoelektronowy z cząsteczkami CO_2 i CN_2^{2-} . Budowę elektronową opisują poniższe struktury rezonansowe:

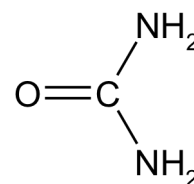


- h.** Podczas ogrzewania roztworu zawierającego sól kwasu izocyjanowego oraz sól amonową zachodzi reakcja rozkładu powstającego przejściowo, nietrwałego w tych warunkach izocyjanianu amonu, prowadząca do utworzenia mocznika (związek **F**):



Reakcję odkrył przypadkowo Friedrich Wöhler w trakcie prób otrzymania izocyjanianu amonu i opisał ją w roku 1828. Tym samym wykazał, że można otrzymać związki organiczne bez udziału *vis vitalis* (siły życiowej) ze związków nieorganicznych.

Wzór cząsteczki mocznika:



Punktacja:

- | | |
|---|--|
| a. Za wzór elektronowy związku A , opis jego budowy i odpowiednie obliczenia | 2 pkt. |
| b. Za wskazanie oddziaływań odpowiedzialnych za asocjację cząsteczek A
za narysowanie asocjatu związku A | 1 pkt.
2 pkt. |
| c. Za równanie reakcji otrzymywania związku B
(w tym 1 pkt. za sam wzór związku B) | 2 pkt. |
| d. Za wzór elektronowy i opis budowy związku C
za wyjaśnienie aromatycznego charakteru związku C | 1 pkt.
1 pkt. |
| e. Za wzór elektronowy związku D
za dwa równania reakcji otrzymywania związku D
za odpowiednie obliczenia | 1 pkt.
$2 \times 0,5 \text{ pkt.} = 1 \text{ pkt.}$
1 pkt. |
| f. Za wzory izomerów geometrycznych kompleksu palladu(II)
za opis budowy kompleksu palladu(II) | $2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$
2 pkt. |
| g. Za równanie reakcji dysproporcjonowania związku D
za wzory elektronowe rezonansowych struktur anionu kwasu E | 1 pkt.
1 pkt. |
| h. Za równanie reakcji otrzymywania związku F
za nazwę i wzór strukturalny związku F | 1 pkt.
1 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.** W undekanie występują jedynie pojedyncze cząsteczki C_8E_6 , więc współczynnik podziału definiujemy jako:

$$k = \frac{c_p}{c_d}, \quad (1)$$

a stała równowagi reakcji micelizacji w wodzie to:

$$K = \frac{c_m}{c_p^{16}}. \quad (2)$$

W układzie obie równowagi istnieją obok siebie, a dodatkowo w fazie wodnej musi być spełnione równanie bilansu:

$$c_p + 16 c_m = c_w. \quad (3)$$

- b.** Wstawiając do równania bilansu warunki odpowiednich równowag eliminujemy nieznanne stężenia pojedynczych cząsteczek i miceli w fazie wodnej otrzymując równanie:

$$k \cdot c_d + 16 \cdot K \cdot k^{16} \cdot c_d^{16} = c_w \quad (4)$$

Z powyższego równania wyznaczamy stałą równowagi:

$$K = \frac{c_w - k \cdot c_d}{16 \cdot (k \cdot c_d)^{16}} \quad (5)$$

c. Stała równowagi zapisana równaniem (5) musi być równa w dwóch eksperymentach, których wyniki podaje tabelka w zadaniu. Możemy zatem przyrównać wyrażenia z prawej strony równania (5). Zapisujemy tę równość:

$$\frac{c_{w1} - k \cdot c_{d1}}{16 \cdot k^{16} \cdot c_{d1}^{16}} = \frac{c_{w2} - k \cdot c_{d2}}{16 \cdot k^{16} \cdot c_{d2}^{16}} \quad (6)$$

i z równania (6) po pomnożeniu obu stron równania przez $16k^{16}$ wyznaczamy współczynnik podziału k :

$$k = \frac{c_{w1} \cdot c_{d2}^{16} - c_{w2} \cdot c_{d1}^{16}}{c_{d1} \cdot c_{d2}^{16} - c_{d2} \cdot c_{d1}^{16}} = \frac{c_{w1} \cdot c_{d2}^{16}}{c_{d1} \cdot c_{d2}^{16} - c_{d2} \cdot c_{d1}^{16}} - \frac{c_{w2} \cdot c_{d1}^{16}}{c_{d1} \cdot c_{d2}^{16} - c_{d2} \cdot c_{d1}^{16}} \quad (7)$$

d. Po przekształceniu równania (7) zgodnie z wskazówką podaną w treści zadania otrzymujemy:

$$k = \frac{c_{w1}}{c_{d1} - c_{d2} \cdot \left(\frac{c_{d1}}{c_{d2}}\right)^{16}} - \frac{c_{w2}}{c_{d1} \cdot \left(\frac{c_{d2}}{c_{d1}}\right)^{16} - c_{d2}} \quad (8)$$

Po podstawieniu wartości stężeń z tabelki (w mmol/dm³) otrzymujemy:

$$k = \frac{101,3}{21,6 - 25,4 \cdot (0,850)^{16}} - \frac{266,0}{21,6 \cdot (1,176)^{16} - 25,4} \quad (9)$$

i obliczamy $k = 4,13$.

e. Stałą równowagi reakcji micelizacji obliczamy z równania (5) wstawiając stężenia w jednostkach [mol/dm³], ale równocześnie dzielimy te wartości przez jednostkowe stężenia standardowe i otrzymujemy niemianowaną wartość stałej równowagi. Wartość tę można obliczyć niezależnie z danych dwóch doświadczeń otrzymując dwa nieco różne wyniki:

- z doświadczenia 1 $K = 4,70 \cdot 10^{13}$

- z doświadczenia 2 $K = 4,68 \cdot 10^{13}$.

Niewielka różnica wyników jest rezultatem zaokrąglenia wartości współczynnika podziału, który pomnożony przez różne stężenia (c_{d1} lub c_{d2}) i podniesiony do 16. potęgi powoduje dopuszczalny w tego typu obliczeniach błąd.

Punktacja:

- | | | |
|----|--|--------|
| a. | Za podanie równania bilansu stężeń surfaktantu C ₈ E ₆ w fazie wodnej | 2 pkt. |
| b. | Za wyprowadzenie zależności stałej równowagi reakcji micelizacji, K , od podanych w Tabeli stężeń c_w i c_d oraz od współczynnika podziału, k | 5 pkt. |
| c. | Za wyprowadzenie równania na zależność współczynnika podziału, k , od stężeń c_w i c_d w obu doświadczeniach (c_{w1} , c_{w2} , c_{d1} i c_{d2}) | 5 pkt. |
| d. | Za obliczenie współczynnika podziału C ₈ E ₆ między fazę wodną i fazę undekanową | 5 pkt. |
| e. | Za obliczenie stałej równowagi reakcji micelizacji: | 3 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

a.	A	B	C
	D	E	F
b.	G	c.	
d.	<p>1. Utworzenie diastereoizemerycznej soli z chiralnym kwasem końcowego produktu albo produktu pośredniego E i próba wykorzystania różnicy w rozpuszczalności obu soli w wybranym rozpuszczalniku.</p> <p>2. Chromatografia na chiralnym wypełnieniu kolumny.</p> <p>3. Synteza stereoselektywna z wykorzystaniem na wybranym etapie syntezy chiralnej substancji pomocniczej, którą można usunąć w dalszym etapie syntezy.</p>		

Punktacja:

- a.** Za wzory strukturalne związków **A – F** 6 × 2 pkt. = 12 pkt.
- b.** Za wzór mianseryny (związku **G**) 2 pkt.
za wskazanie centrum stereogenicznego 1 pkt.
- c.** Za wzór enancjomeru mianseryny o konfiguracji **S** 2 pkt.
- d.** Za ogólny opis trzech metod otrzymywania czystych izomerów optycznych mianseryny 3 pkt.

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**a. Wzór sumaryczny związku X**

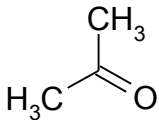
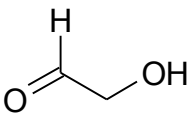
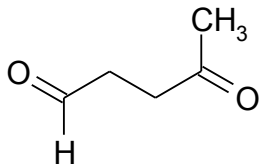
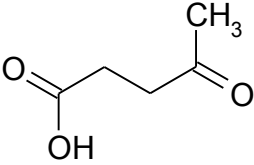
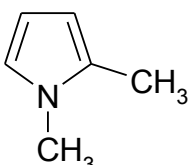
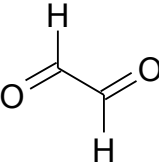
$$\text{Liczba atomów węgla } n_{\text{C}} = 154 \text{ g/mol} \cdot 0,779/12 \text{ g/mol} = 10$$

$$\text{Liczba atomów wodoru } n_{\text{H}} = 154 \text{ g/mol} \cdot 0,117/1 \text{ g/mol} = 18$$

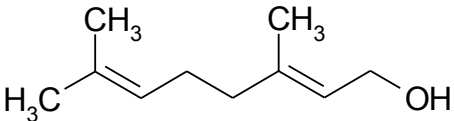
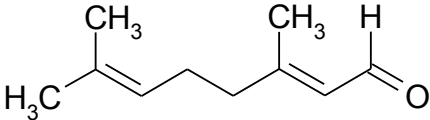
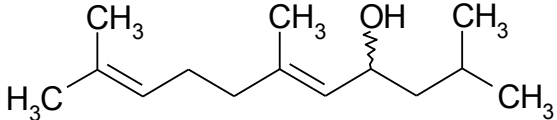
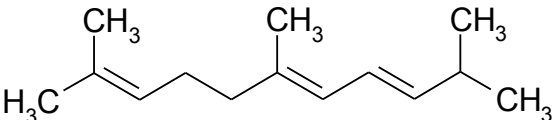
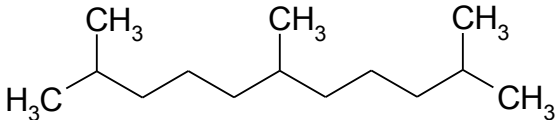
$$154 \text{ g/mol} - 12 \text{ g/mol} \cdot 10 - 1 \text{ g/mol} \cdot 18 = 16 \text{ g/mol, co odpowiada jednemu atomowi tlenu.}$$

Stąd wzór sumaryczny **X** to $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

b. Wzory strukturalne związków A, B, C, D, E, G

A 	B 	C 
D 	E 	G 

c. Wzory strukturalne związków X, F, H, I, J

X 	
F 	H 
I 	J 

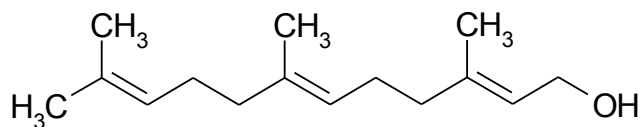
d. Określenie wzoru sumarycznego Y:

Dane: $M_Y = 222$ g/mol; w wyniku ozonolizy terpenoidu Y a następnie działania nadmiaru siarczku dimetylu otrzymano A, B i C w proporcjach 1 : 1 : 2.

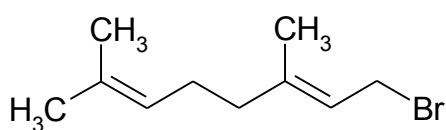
Na tej podstawie można stwierdzić że X zawiera 15 atomów węgla ($3 + 2 + 5 \cdot 2$) oraz jeden atom tlenu, co odpowiada wzorowi sumarycznemu: $C_{15}H_{26}O$.

e. Wzory strukturalne Y, K, L, M, N

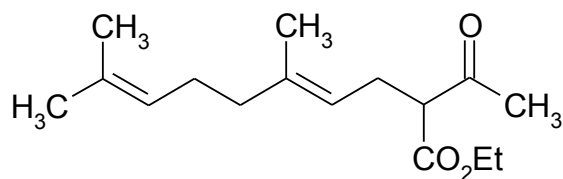
Y



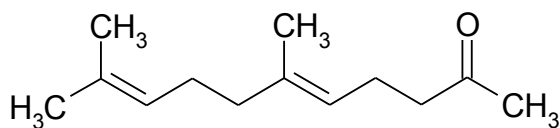
K



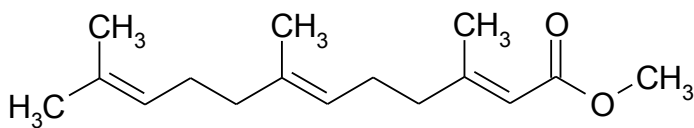
L



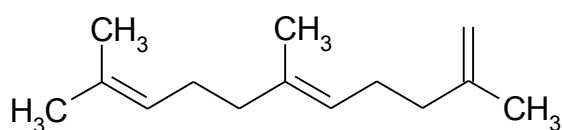
M



N



f. Wzór strukturalny związku O



Komentarz do rozwiązania zadania 5

Ad b.

W wyniku ozonolizy terpenoidu X powstają 3 produkty (A, B i C), co oznacza że związek X zawiera co najmniej dwa wiązania wielokrotne węgiel-węgiel. Stopień nienasycenia dla $C_{10}H_{18}O = 2$ (odpowiedni związek nasycony miałby wzór $C_{10}H_{22}O$). Wynika z tego że związek ten ma dwa wiązania $C=C$, nie zawiera pierścieni, jest alkoholem lub eterem.

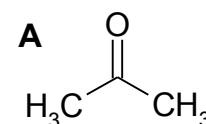
Produkty ozonolizy: Wszystkie produkty ozonolizy muszą zawierać co najmniej jeden atom tlenu. Ozonoliza alkenów z następczym dodatkiem siarczku dimetylu prowadzi do aldehydów i ketonów. Po potraktowaniu produktów ozonolizy alkenów nadmiarem $KMnO_4$ reakcji utleniania nie ulegają ketony, utleniają się aldehydy (ewentualnie alkohole).

Związek A $M_A = 58$ g/mol, nie reaguje z KMnO_4

Jeżeli zawiera jeden atom tlenu, to reszta masy molowej odpowiada

fragmentowi C_3H_6 (58 g/mol – 16 g/mol = 42 g/mol)

Stąd wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ i warunki spełnia tylko jeden związek: aceton



Jeżeli zawiera dwa atomy tlenu to reszta masy molowej odpowiada

fragmentowi C_2H_2 (58 g/mol – $2 \cdot 16$ g/mol = 26 g/mol)

Stąd wzór sumaryczny $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, ale brak ketonów o tym wzorze. Wzór ten

można dopasować jedynie do glioksalu (OHC-CHO), który będzie reagował z KMnO_4

Związek B $M_B = 60$ g/mol, reaguje z KMnO_4

Nie obserwuje się tego produktu w przypadku ozonolizy związku **F** - produktu

utleniania **X** przy użyciu dwutlenku manganu. W jego miejsce pojawia się produkt

G o masie molowej 58 g/mol, identycznej jak dla acetonu, ale jest to inny związek.

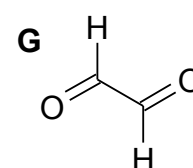
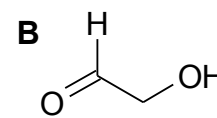
Informacje te sugerują, że **X** jest alkoholem, a **B** zawiera atom tlenu pochodzący z

X, co oznacza że **B** i **G** zawierają co najmniej dwa atomy tlenu. 60 g/mol – $2 \cdot 16$

g/mol = 28 g/mol, czemu odpowiada C_2H_4 . Stąd wzór sumaryczny $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, czyli **B**

jest aldehydem glikolowym, natomiast **G** to wspomniany już glioksal

(OHC-CHO).



Związek C $M_C = 100$ g/mol, reaguje z KMnO_4

Jeżeli poprawnie określono struktury związków **A** i **B** (zbudowane odpowiednio z trzech i dwóch

atomów węgla) to **C** w swej strukturze powinien zawierać 5 atomów węgla. Na podstawie budowy

związków **A** i **B** można stwierdzić, że odpowiadają one terminalnym fragmentom terpenoidu **X**. W

takim razie związek **C** odpowiada jego środkowej części, co oznacza że **C** zawiera dwa atomy tlenu.

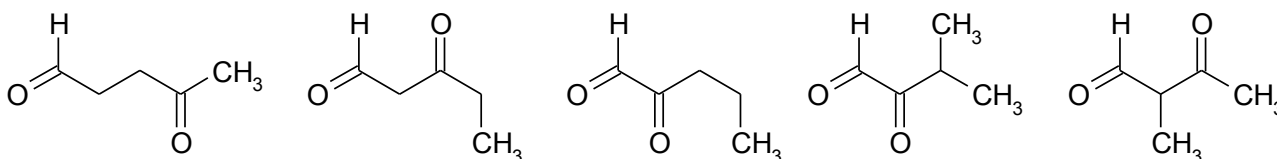
Na tym etapie można ustalić wzór sumaryczny dla **C**: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Utlenianie **C** ($M_C = 100$ g/mol) za pomocą KMnO_4 prowadzi do produktu **D** o masie molowej 116

g/mol, co odpowiada utlenieniu jednej grupy aldehydowej do karboksylowej. Wynika z tego że **C**

zawiera dwie grupy karbonylowe – jedną aldehydową a drugą o charakterze ketonowym.

Oto wszystkie możliwe ketoaldehydy o wzorze $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$:



Z treści zadania wiadomo że **C** reaguje z 1 molem metyloaminy tworząc aromatyczny związek

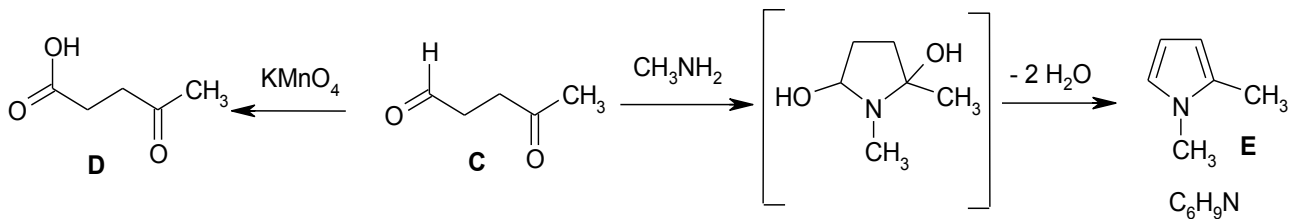
heterocykliczny **E** o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$, który jest bardzo łatwo ulega reakcjom

substytucji elektrofilowej. Informacja ta wyklucza pirydyny natomiast sugeruje że jest to pochodna

pirolu. Pirole można uzyskać w reakcji związków 1,4-dikarbonylowych z aminami

pierwszorzędowymi z wydzieleniem dwóch cząsteczek wody. Warunek ten spełnia tylko

4-oksopentanal:

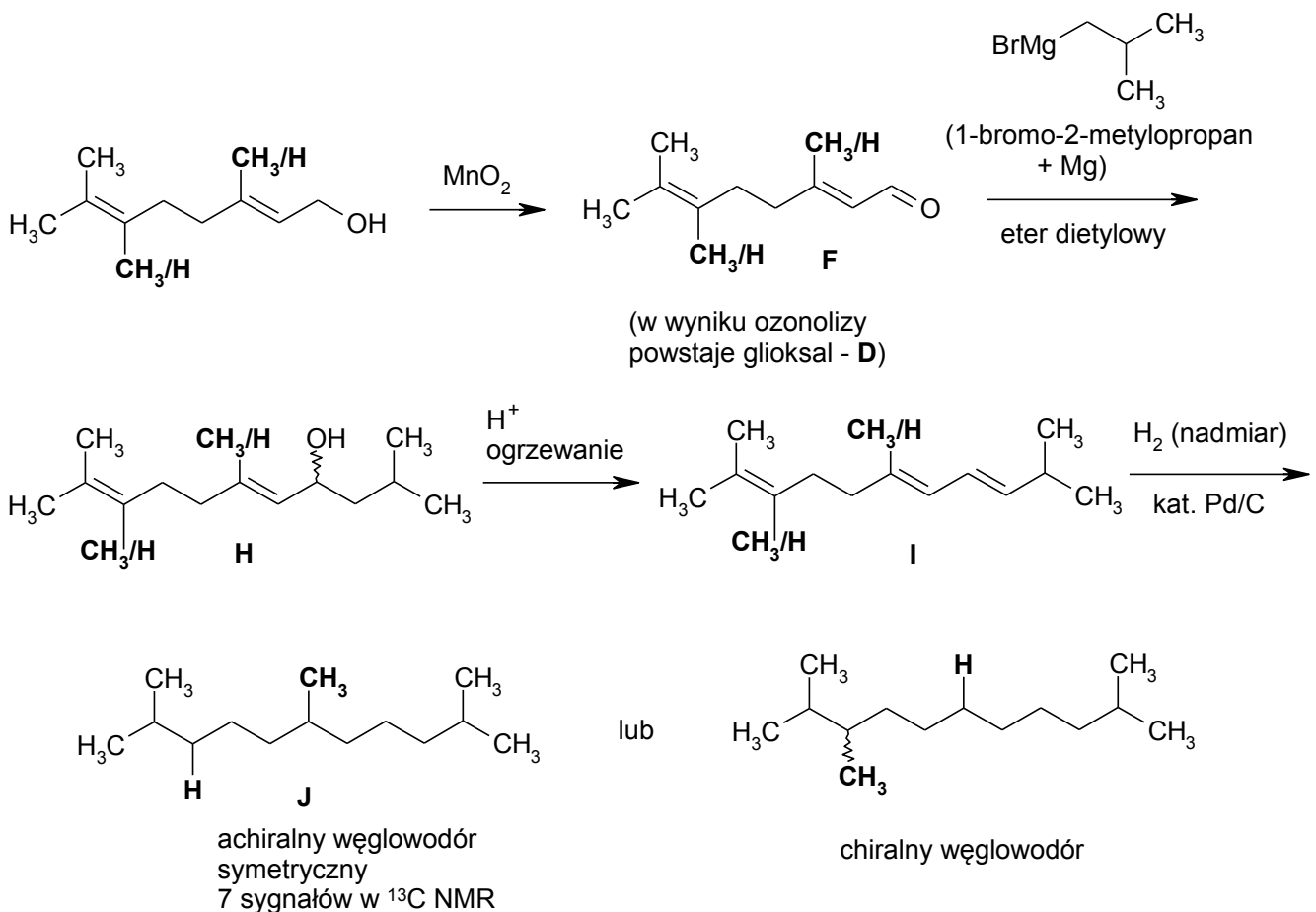


Ad c.

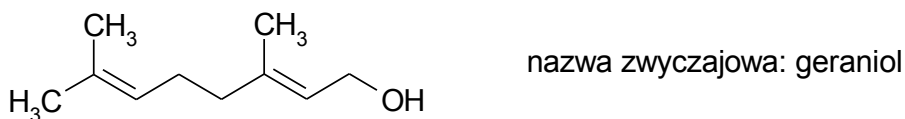
Znając strukturę produktów ozonolizy terpenoidu **X** (w tym również ozonolizy **Y**) można zaproponować dwie możliwe struktury dla **X**:



Aby przypisać właściwą strukturę dla **X** należy poprawnie rozwiązać syntezę węglowodoru **J** przedstawioną na schemacie 1



tak więc terpenoid **X** ma strukturę:



Ad e.

Związki **A** i **B** odpowiadają terminalnym fragmentom terpenoidu **Y**.

Znamy orientację jednego fragmentu odpowiadającego cząsteczce **C** – jest taka jak w związku **X**, ponieważ można go użyć do syntezy **Y**. Rozwiązanie syntezy przedstawionej na schemacie 2 pozwala jednoznacznie określić strukturę **Y** (nazwa zwyczajowa farnezol).

Punktacja:

<i>a.</i> Za ustalenie wzoru sumarycznego związku X	0,5 pkt.
<i>b.</i> Za ustalenie wzorów strukturalnych związków A, B, C , za ustalenie wzorów strukturalnych związków G, D i E	3 × 1,5 pkt. = 4,5 pkt. 3 × 1,0 pkt. = 3,0 pkt.
<i>c.</i> Za ustalenie wzoru strukturalnego terpenoidu X (2,0 pkt.) za ustalenie wzorów związków F, H, I, J	2,0 pkt. 4 × 1,0 pkt. = 4,0 pkt.
<i>d.</i> Za ustalenie wzoru sumarycznego związku Y	0,5 pkt.
<i>e.</i> Za wzory strukturalne terpenoidu Y oraz związków K, L, M, N	5 × 1,0 pkt. = 5,0 pkt.
<i>f.</i> Za ustalenie wzoru strukturalnego związku O	0,5 pkt.

RAZEM

20 pkt.