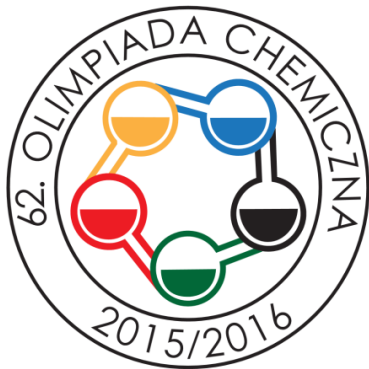




ETAP III

02.04.2016

Zadania teoretyczne

ZADANIE I

Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności $BaSO_4$

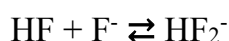
W laboratorium przeprowadzono dwa niezależne doświadczenia, oba w $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

W doświadczeniu **I**, osad siarczanu(VI) baru wytrącono dodając do roztworu zawierającego jony siarczanowe(VI) duży nadmiar roztworu azotanu(V) baru o stężeniu $0,40\text{ mol/dm}^3$. Następnie po odrzuceniu osadu siarczanu(VI) baru, do 10 cm^3 roztworu dodawano roztwór azotanu(V) radu(II) o stężeniu $1,0\text{ mol/dm}^3$ aż do wytrącenia się osadu. Moment strącenia osadu siarczanu(VI) radu(II) nastąpił po dodaniu 46 cm^3 roztworu azotanu(V) radu(II).

W doświadczeniu **II**, do roztworu zawierającego kwas fluorowodorowy o stężeniu analitycznym $0,170\text{ mol/dm}^3$ i jony siarczanowe(VI) o stężeniu $0,01\text{ mol/dm}^3$ dodawano kroplami stężony roztwór chlorku baru. W momencie kiedy zaczął strącać się osad fluorku baru, stężenie jonów siarczanowych w roztworze wynosiło $6,0 \cdot 10^{-9}\text{ mol/dm}^3$.

W $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$: $pK_{so}(\text{RaSO}_4) = 10,44$, $pK_{so}(\text{BaF}_2) = 5,80$, $pK_a(\text{HF}) = 3,20$.

W wodnym roztworze kwasu HF ustala się także równowaga:



dla której ujemny logarytm dziesiętny ze stałej równowagi wynosi $pK_2 = 0,580$.

Polecenia:

- (1,5 pkt.) Zapisz reakcje rozpuszczania soli RaSO_4 , BaSO_4 i BaF_2 oraz wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności dla każdej z tych substancji.
- (5 pkt.) Na podstawie danych z doświadczenia I (nie korzystając z informacji z doświadczenia II) oblicz $pK_{so}(\text{BaSO}_4)$.
- (9 pkt.) Na podstawie danych z doświadczenia II (nie korzystając z informacji z doświadczenia I) oblicz $pK_{so}(\text{BaSO}_4)$. Podaj przynajmniej dwie przyczyny tego, że wartości

$pK_{so}(\text{BaSO}_4)$ otrzymane w doświadczeniu I i II nie muszą być identyczne, zakładając, że osoba przeprowadzająca te doświadczenia nie popełniła żadnych błędów w pracy laboratoryjnej (takich jak błędy odmierzenia i pomiaru stężeń, błędy przechowywania odczynników itp.). Skomentuj, jaki wpływ na wartość $pK_{so}(\text{BaSO}_4)$ ma równowaga opisana stałą K_2 i dla jakich stężeń kwasu HF (wysokich czy niskich) ma największe znaczenie.

- d. (4,5 pkt.) Kwas HF, oprócz przedstawionych reakcji w roztworze wodnym, może także autodysocjować. Stała autodysocjacji kwasu HF ma jednak bardzo małą wartość i praktycznie nie wpływa na wyniki uzyskane w doświadczeniu II. Zaproponuj reakcję autodysocjacji kwasu HF korzystając z informacji, że powstające w autodysocjacji jony składają się z więcej niż jednego atomu. Oszacuj maksymalną wartość stałej dysocjacji na podstawie dokonanych w punkcie c. obliczeń.

ZADANIE 2

Złożone związki boru

Bor jest pierwiastkiem, który tworzy z wodorem i metalami szereg złożonych związków o szczególnych właściwościach chemicznych oraz unikatowych strukturach. W reakcji pomiędzy stałym wodorkiem sodu a gazowym trójfluorkiem boru, zachodzącej w temperaturze 180°C powstaje, związek **A**, znajdujący zastosowanie jako ważny reagent w syntezie organicznych i nieorganicznych związków boru. Związek ten jest w warunkach normalnych gazem i łatwo reaguje z zasadami Lewisa tworząc addukty donorowo-akceptorowe. W reakcji z wodorkiem sodu tworzy dobrze rozpuszczalny w wodzie i metanolu jonowy związek **B**, który jednak już w temperaturze pokojowej powoli reaguje z tymi rozpuszczalnikami z wydzielaniem wodoru. Przepuszczanie związku **A** przez roztwór soli **B** w diglimie (eterze bis(2-metoksyetylowym)) w temperaturze 90 °C, a następnie długotrwałe gotowanie otrzymanego roztworu (162 °C) prowadzi do wydzielania znacznej ilości wodoru. Z pozostałej w roztworze mieszaniny produktów wyodrębniono łatwo rozpuszczalną w wodzie sól **C**, zawierającą w swoim składzie 39,3 % sodu. Analiza widm ^1H i ^{11}B NMR roztworów soli **C** wskazuje, że wszystkie jądra wodoru oraz wszystkie jądra boru w anionie są równocenne magnetycznie. W silnie zasadowym roztworze wodnym związek **C** łatwo ulega reakcji z bromem prowadzącej do powstania mieszaniny produktów o zmiennym składzie, zależnym od warunków prowadzenia reakcji. Uwzględniając izomery geometryczne, w produktach reakcji zidentyfikowano 9 różnych bromopochodnych anionu pochodzącego ze związku **C**.

W bardzo wysokiej temperaturze, w atmosferze ochronnej, bor reaguje z wieloma metalami tworząc borki charakteryzujące się interesującymi właściwościami fizycznymi. W reakcji litu z borem można otrzymać związek o wzorze LiB wykazujący zarówno elektronowe jak i jonowe przewodnictwo elektryczne. W strukturze krystalicznej tego związku atomy boru łączą się ze sobą tworząc

równolegle ułożone makrołańcuchy, pomiędzy którymi znajdują się jony litowe. W 2001 roku odkryto, że znany od lat dwuborek magnezu (MgB_2) wykazuje w temperaturach poniżej 39 K właściwości nadprzewodzące. Struktura tego związku charakteryzuje się obecnością płaskich makrowarstw utworzonych przez atomy boru. Pomiedzy warstwami rozmieszczone są kationy magnezowe mające w swoim najbliższym otoczeniu 12 atomów boru.

Borki metali można również otrzymać w reakcji tlenków metali z borem. W reakcji tlenku wapnia z borem prowadzonej w temperaturze 900 °C otrzymano mieszaninę dwóch stałych, krystalicznych produktów. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) zaobserwowano refleksy pochodzące od oksoboranu wapnia $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$. Obok nich, w zakresie kątów 2θ do 40° , występowały trzy refleksy przy kątach $21,39^\circ$, $30,43^\circ$ i $37,50^\circ$, które przypisano do krystalicznej fazy borku wapnia, związku **D**. Związek ten krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć prymitywną, a jego gęstość wynosi $2,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. W analogicznej reakcji tlenku lantanu(III) powstaje borek lantanu (związek **E**) izostrukuralny ze związkiem **D**. Dodatkowo, położenie refleksów na dyfraktogramie związku **E** odpowiada z dokładnością do $0,1^\circ$ położeniu refleksów obserwowanych dla związku **D**. Gęstość związku **E** oszacowano na $4,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Związek **E**, ze względu na wysoką trwałość termiczną i szczególną budowę elektronową znalazł zastosowanie jako materiał katodowy do konstrukcji dział elektronowych stosowanych w mikroskopii elektronowej i akceleratorach cząstek.

Polecenia:

- a.* (2 pkt.) Narysuj molekularną budowę elektronową i przestrzenną oraz opisz wiązania w związku **A**.
- b.* (1 pkt.) Napisz w formie jonowej równanie reakcji związku **B** z metanolem.
- c.* (2 pkt.) Określ wzór związku **C**. Odpowiedź potwierdź odpowiednimi obliczeniami.
- d.* (1 pkt.) Napisz w formie jonowej ogólne równanie reakcji bromowania związku **C**.
- e.* (2 pkt.) Naskicuj struktury przestrzenne wszystkich izomerów geometrycznych *cis* i *trans* występujących wśród produktów bromowania anionu soli **C**.
- f.* (2 pkt.) Narysuj molekularną budowę elektronową łańcuchowych anionów występujących w strukturze LiB . Odpowiedź uzasadnij.
- g.* (2 pkt.) Narysuj molekularną budowę elektronową warstwowych anionów występujących w strukturze MgB_2 . Odpowiedź uzasadnij.
- h.* (3 pkt.) Określ wskaźniki *hkl* refleksów na dyfraktogramie, wyznacz parametr *a* oraz objętość komórki elementarnej związku **D**.

- i. (3 pkt.) Określ zawartość komórek elementarnych w strukturach krystalicznych związków **D** i **E** oraz odległości pomiędzy sąsiednimi jonami wapnia w strukturze związku **D**. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- j. (2 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej sumaryczne równanie reakcji zachodzącej pomiędzy tlenkiem wapnia i borem.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; B – 10,81; Na – 22,99; Ca – 40,08; La – 138,91

oraz stałą Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ZADANIE 3

Przemiana fazowa i równanie Clapeyrona w substancji ciekłokrystalicznej

Pewne grupy związków organicznych mogą tworzyć fazy ciekłokrystaliczne będące czymś pośrednim między krystaliczną fazą stałą, a izotropową fazą ciekłą (stąd też często nazywane są *mezofazami*). Mezofazy pojawiają się przy ogrzewaniu substancji powyżej jej temperatury topnienia, a dalsze ogrzewanie zawsze prowadzi do powstania zwykłej fazy ciekłej, zwanej, w kontekście faz ciekłokrystalicznych, fazą izotropową (skrót: I). Fazy ciekłokrystaliczne wykazują pewien stopień uporządkowania cząsteczek, a stosunkowo najmniej uporządkowana jest tzw. faza nematyczna (krócej: nematyk lub N) występująca na skali temperatur zawsze bezpośrednio poniżej fazy izotropowej. Ogrzewanie nematyka zawsze prowadzi do przemiany do fazy izotropowej i przemiana ta jest całkowicie odwracalna.

Przeprowadzono bardzo precyzyjne pomiary objętości molowej w funkcji temperatury, w bliskim otoczeniu przemiany fazowej od nematyka do fazy izotropowej. Badano związek o nazwie 4'-n-oktylo-4-cyjanodwufenyl (oznaczany jako 8CB). Otrzymane dane opisano równaniami:

$$V_I = A \cdot \sqrt{t} + B \cdot t + C \quad \text{ i } \quad t_I = \frac{T}{T_{sp}^*} - 1 \quad \text{ dla } T \geq T_{NI}, \quad (1)$$

$$V_N = A' \cdot \sqrt{t} + B' \cdot t + C' \quad \text{ i } \quad t_N = 1 - \frac{T}{T_{sp}^{**}} \quad \text{ dla } T \leq T_{NI}, \quad (2)$$

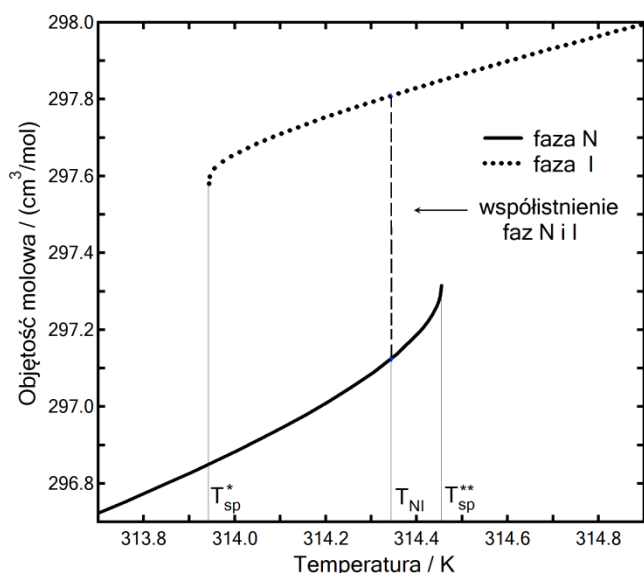
gdzie: A, A', B, B', C i C' są odpowiednio dobranymi stałymi,

t_I i t_N są odpowiednimi temperaturami zredukowanymi,

T_{sp}^* i T_{sp}^{**} są obliczonymi temperaturami spinodalnymi objaśnionymi na Rysunku 1.

Wartości stałych występujących w równaniach (1) i (2) zestawiono w Tabeli 1.

Rysunek 1. Obliczone z równań (1) i (2) krzywe zależności objętości molowej V , substancji 8CB od



temperatury T , przy ciśnieniu $p = 1,013$ bar: linie kropkowana i ciągła oznaczają zależności $V(T)$ odpowiednio, w fazach izotropowej (I) i nematycznej (N), oraz ich ekstrapolację do odpowiednich wierzchołków parabol, których odcięte odpowiadają temperaturom spinodalnym T_{sp}^* i T_{sp}^{**} ; pionowa linia przerywana oznacza współlistnienie dwóch faz, czyli przemianę fazową w temperaturze T_{NI} . Punkty pomiarowe nie zostały zaznaczone na wykresie, ponieważ leżą dokładnie na krzywych; błąd pomiaru objętości oszacowano jako $\delta V < 0,001$ cm³/mol.

Rysunek 1 jest pokazany w skali, która nie ujawnia precyzji pomiaru, ale należy pamiętać, że substancje organiczne są zawsze zanieczyszczone. Badana tutaj substancja 8CB była szczególnie starannie oczyszczona, ale mimo to równowagę dwóch faz obserwowano w przedziale temperatury ok. 20 mK (jest to wyjątkowo wąski obszar dwufazowy, potwierdzający wysoką czystość 8CB). Jednak do obliczeń konieczna jest znajomość temperatury przemiany z precyzją $\delta T = \pm 0,001$ K. W obliczeniach dopasowujących stałe w równaniach (1) i (2) do danych eksperymentalnych ustalono związek między temperaturami spinodalnymi T_{sp}^* i T_{sp}^{**} , a temperaturą przemiany fazowej T_{NI} , na podstawie którego można wyznaczyć dokładną wartość T_{NI} . Związek ten opisuje równanie:

$$\frac{T_{sp}^{**} - T_{NI}}{T_{NI} - T_{sp}^*} = \frac{11}{40} \quad (3)$$

W innym eksperymencie przeprowadzonym dla tej samej substancji wyznaczono zależność temperatury przemiany T_{NI} od ciśnienia p . Zależność tę opisuje równanie:

$$T_{NI} = a + b \cdot p \quad (4)$$

w którym: $a = 314,310$ K i $b = 0,035$ K/bar; jednostka 1 bar = 10⁵ Pa = 1000 hPa.

Niestety, z powodu nieostrożności eksperymentatora wyniki eksperymentu uległy zniszczeniu, ale zachowały się parametry równań oraz wartości $V(T)$ dla dwóch zmierzonych punktów, zapisane w Tabeli 1. Na podstawie tych danych możliwe jest obliczenie temperatur spinodalnych i temperatury przemiany niezbędnych do obliczenia dokładnych zależności $V(T)$ w obu fazach.

Tabela 1. Wartości stałych w równaniach (1) i (2) oraz wartości objętości faz nematycznej i izotropowej (kolumna 6) zmierzone w podanych w kolumnie 5 temperaturach.

1	2	3	4	5	6
faza	A, A' (cm ³ /mol)	B, B' (cm ³ /mol)	C, C' (cm ³ /mol)	T (K)	V_I, V_N (cm ³ /mol)
izotropowa	3,562	66,481	297,598	314,595	297,898
nematyczna	-8,898	-64,950	297,315	314,055	296,915

Polecenia:

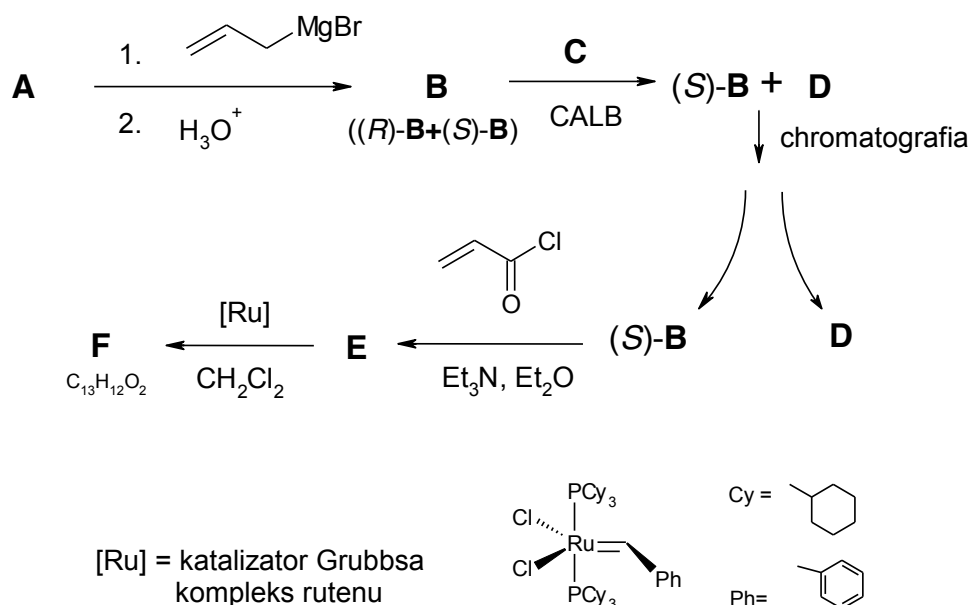
- (3 pkt.) Oblicz temperaturę spinodalną T_{sp}^* dla krzywej $V_I(T)$ opisującej fazę izotropową.
- (3 pkt.) Oblicz temperaturę spinodalną T_{sp}^{**} dla krzywej $V_N(T)$ opisującej fazę nematyczną.
- (1 pkt.) Oblicz temperaturę przemiany fazowej T_{NI} .
- (2 pkt.) Oblicz objętości molowe w temperaturze współistnienia T_{NI} , odpowiednio w fazach: izotropowej $V_I(T_{NI})$ i nematycznej $V_N(T_{NI})$.
- (5 pkt.) Oblicz zmianę objętości ΔV , towarzyszącą przemianie N→I oraz jej wartość względną. Sprawdź jaki jest stosunek tej względnej zmiany do względnej zmiany objętości przy topnieniu lodu, wiedząc, że gęstości lodu i wody w temperaturze 0 °C wynoszą, odpowiednio: $\rho_{lód} = 0,9167 \text{ g/cm}^3$ i $\rho_{woda} = 0,9998 \text{ g/cm}^3$. Należy pamiętać, że zawsze obliczamy zmiany w tym samym kierunku, czyli np. względem fazy występującej w niższej temperaturze.
- (2 pkt.) Z zależności temperatury przemiany od ciśnienia $T_{NI}(p)$, oblicz nachylenie krzywej współistnienia faz, $p(T)$, które definiujemy jako $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{NI}$.
- (4 pkt.) Oblicz zmiany entropii ΔS i entalpii ΔH dla przemiany od fazy nematycznej do izotropowej oraz oszacuj względny błąd tak oznaczonej wielkości ΔH , wiedząc, że z dokładnych pomiarów kalorymetrycznych wynika wartość $\Delta H_{kal} = 612 \pm 5 \text{ J/mol}$.

ZADANIE 4

Związki pochodzenia roślinnego o właściwościach przeciwnowotworowych

Z roślin należących do rodzaju *Goniothalamus*, występujących w Azji Południowo-Wschodniej, wyizolowano wiele substancji wykazujących ważne właściwości biologiczne. Do związków wykazujących właściwości przeciwnowotworowe należy (*R*)-goniotalamina i jej syntetyczny analog (*S*)-goniotalamina. Synteza (*S*)-goniotalaminy jest wieloetapowa, a substratem w pierwszej reakcji

jest związek **A**, który można otrzymać w reakcji aldehydu benzoesowego z aldehydem octowym w środowisku zasadowym (zawartość węgla w **A** wynosi 81,8%). W następnym etapie syntezy związek **A** poddaje się reakcji z bromkiem allilomagnezowym uzyskując, po następnej hydrolizie, produkt **B** w formie mieszaniny racemicznej (*R*)-**B** + (*S*)-**B**. Aby wydzielić potrzebny do dalszej syntezy enancjomer (*S*), przeprowadza się reakcję transestryfikacji **B** z estrem **C** w obecności katalizatora - enzymu lipazy CALB (*Candida antarctica* lipase B). Enzym ten wykazuje enancjoselektywność w stosunku do optycznie czynnych alkoholi drugorzędowych i katalizuje transestryfikację wyłącznie alkoholu o konfiguracji (*R*). W wyniku transestryfikacji otrzymuje się mieszaninę **D** i (*S*)-**B**. Mieszaninę rozdziela się chromatograficznie i uzyskany związek (*S*)-**B** poddaje się reakcji z chlorkiem kwasu akrylowego otrzymując związek **E**. W wyniku ogrzewania **E** z katalizatorem Grubbsa powstaje związek **F** (*S*-goniotalamina) o wzorze sumarycznym $C_{13}H_{12}O_2$.



Rys. 1 Schemat syntezy (*S*)-goniotalaminy

Polecenia:

- (2 pkt.) Przedstaw wzór szkieletowy związku **A** (z uwzględnieniem stereochemii) wiedząc, że w reakcji otrzymywania tego związku powstaje trwalszy izomer.
- (2 pkt.) Przedstaw wzory szkieletowe przykładowych czterech związków o masie cząsteczkowej nieprzekraczającej wartości 150 g/mol, które mogą powstać w reakcjach konkurencyjnych towarzyszących tej syntezie.
- (2 pkt.) Przedstaw wzór szkieletowy związku **B** (bez uwzględniania stereochemii).
- (3 pkt.) Przedstaw wzór szkieletowy związku **C**, wiedząc, że jego masa cząsteczkowa wynosi 86 g/mol, a widmo zawiera sygnały: ^1H NMR 1,97 ppm, 4,40 ppm, 4,68 ppm, 7,13 ppm.

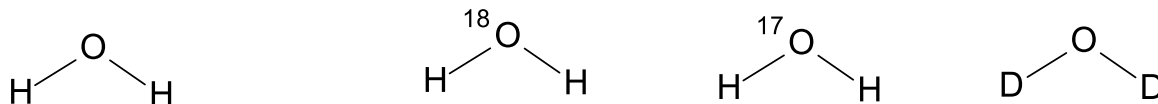
- d. (6 pkt.)* Przedstaw wzory szkieletowe związków **D**, **E**, **F** z uwzględnieniem stereochemii.
- e. (1 pkt.)* Jeden z możliwych sposobów wyjaśnienia mechanizmu reakcji katalizatora Grubbsa z olefinami zakłada oddysocjowanie grupy -PCy_3 i powstanie pochodnej rutenacyklobutanu. Przedstaw strukturę związku pośredniego (pochodnej rutenacyklobutanu), który może powstać w wyniku oddziaływania katalizatora Grubbsa z alkenem R-CH=CH_2 (bez uwzględniania stereochemii).
- f. (1 pkt.)* We wzorze związku **F** ponumeruj atomy tworzące szkielet cząsteczki, zgodnie regułami tworzenia nazw związków organicznych IUPAC. Który lokant będzie miał węgiel stereogeniczny?
- g. (2 pkt.)* Związek **F** poddano reakcji z nadmiarem OsO_4 , związek pośredni rozłożono i otrzymano produkt w formie mieszaniny diastereoizomerów. Ile diastereoizomerów powstaje w tej reakcji? Przedstaw wzór jednego z nich.
- h. (1 pkt.)* Przedstaw wzór szkieletowy związku **G**, który powstaje w wyniku reakcji (*S*)-gonitalaminy z H_2 w obecności Pd-C (10%), w etanolu, w temperaturze pokojowej.

ZADANIE 5

Znakowane izotopowo nukleotydy

Związki naturalne znakowane izotopami nieradioaktywnymi są powszechnie wykorzystywane m.in. w badaniu mechanizmów reakcji biochemicznych oraz w oznaczeniach ilościowych za pomocą spektrometrii mas. Cząsteczki tego samego związku chemicznego mogą być względem siebie izotopologami (jeśli różnią się składem izotopowym) lub izotopomerami (jeśli mają ten sam skład izotopowy, ale różnią się rozmieszczeniem poszczególnych izotopów cząsteczce). Znakowanie izotopowe polega najczęściej na regio-, a nawet stereoselektywnej syntezie chemicznej wybranego izotopomeru lub izotopologu danej cząsteczki.

Syntezy wielu znakowanych izotopowo związków naturalnych można dokonać używając handlowo dostępnych izotopologów wody (Rys. 1).



Rys. 1. Woda i jej izotopologi.

Poniższy przykład ilustruje wykorzystanie izotopologów wody do znakowania izotopowego nukleotydów oraz zastosowanie takich związków w badaniu mechanizmów procesów biochemicznych.

Potraktowanie adenozyiny (Rys. 2) niewielkim nadmiarem POCl_3 w obniżonej temperaturze, prowadzi do uzyskania nietrwałej pochodnej **A1**, która poddana hydrolizie daje związek **B1** jako jedyny produkt organiczny. Gdy do hydrolizy związku **A1** użyto równomolowej mieszaniny zwykłej wody i jej izotopologu i2 ($\text{H}_2\text{O-i2}$), powstała mieszanina związków **B1**, **B2** i **B3**. Mieszaninę związków **B1**, **B2** i **B3** wydzielono z mieszaniny reakcyjnej, odparowano do sucha, rozpuszczono w zwykłej wodzie i poddano analizie metodą spektrometrii mas z jonizacją typu elektrorozpylanie, MS ESI(-). Zaobserwowano występowanie trzech głównych sygnałów o m/z 346, 348 oraz 350, o względnej intensywności odpowiednio 1:2:1. Gdy do hydrolizy związku **A1** użyto równomolowej mieszaniny zwykłej wody i jej izotopologu i1 ($\text{H}_2\text{O-i1}$), a następnie postępowano dokładnie w ten sam sposób jak poprzednio, w widmie mas zaobserwowano trzy sygnały o intensywnościach względnych 1:2:1, ale o wartościach m/z odpowiednio 346, 347 i 348. Natomiast, gdy w analogicznym eksperymencie zastosowano równomolową mieszaninę $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O-i3}$, zaobserwowano jedynie sygnał o m/z 346.

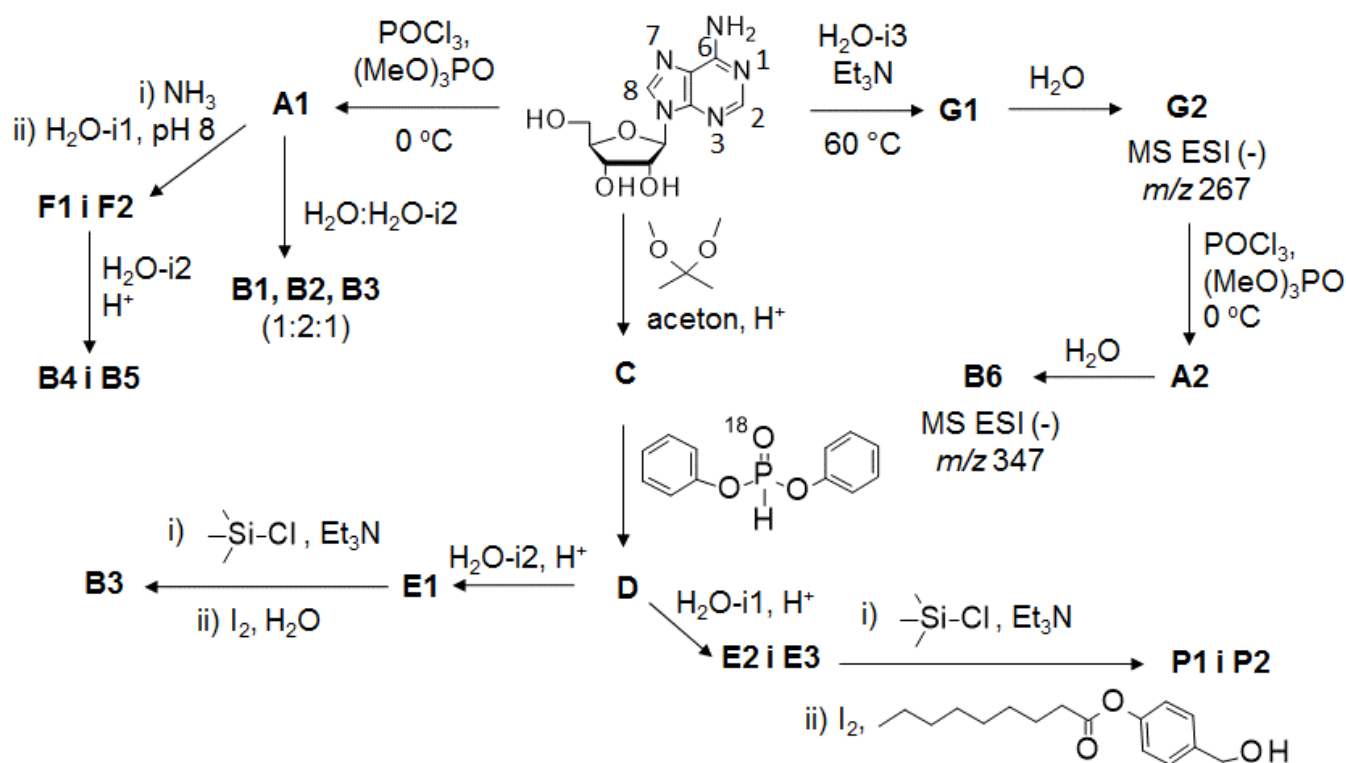
Jeśli pochodną **A1** potraktuje się najpierw gazowym amoniakiem, a następnie podda hydrolizie za pomocą $\text{H}_2\text{O-i1}$ w warunkach lekko zasadowych, to otrzymuje się mieszaninę związków **F1** i **F2**. Mieszanina ta poddana hydrolizie za pomocą $\text{H}_2\text{O-i2}$ w warunkach kwaśnych tworzy mieszaninę **B4** i **B5** oraz jon nieorganiczny.

Ogrzewanie adenozyiny przez kilka godzin w obecności $\text{H}_2\text{O-i3}$ i trietyloaminy, a następnie odparowanie mieszaniny reakcyjnej do sucha prowadzi do otrzymania związku **G1**. Gdy próbkę związku **G1** rozpuszczono w suchym acetonitrylu i poddano analizie MS ESI(-), zaobserwowano głównie sygnał o m/z 271. Związek **G1** rozpuszczono w zwykłej wodzie, odparowano do sucha, proces ten powtórzono trzykrotnie otrzymując związek **G2**. W widmie mas, dla związku **G2** otrzymano sygnał o m/z 267. Reakcja związku **G2** z POCl_3 w warunkach analogicznych jak dla adenozyiny prowadzi do pochodnej **A2**, a następcza hydroliza prowadzi do związku **B6**.

Czysty związek **B3** można również otrzymać w wyniku kilkustopniowej syntezy. W tym celu adenozyinę poddaje się najpierw reakcji z 2,2-dimetoksypropanem w acetonie w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora, a następnie produkt **C** poddaje się reakcji z fosfonianem difenyłu znakowanym izotopem ^{18}O otrzymując związek **D**. Związek **D** w reakcji z $\text{H}_2\text{O-i2}$ w warunkach kwaśnych tworzy pochodną **E1**, która następnie w reakcji utleniania za pomocą mieszaniny jodu i zwykłej wody w obecności chlorku trimetylosililowego prowadzi do związku **B3** jako niemal wyłącznego produktu. Związek **D** w reakcji z $\text{H}_2\text{O-i1}$ w warunkach kwaśnych tworzy mieszaninę związków **E2** i **E3**. Mieszanina ta reaguje z estrem (4-hydroksymetylo)fenylovym

kwasy nonanowego w obecności chlorku trimetylosililowego oraz jodu prowadzą do mieszaniny związków **P1** i **P2**.

P1 oraz **P2** to pronukleotydy, czyli związki, które wnikają do komórki, a po wnikięciu, w wyniku reakcji chemicznych lub enzymatycznych, ulegają przekształceniu w nukleotydy. Ustalono, że czysty związek **P1** w komórce, w wyniku procesu dwuetapowego, ulega stereospecyficznemu przekształceniu w nukleotyd **B4**. Najpierw enzym *esteraza lipidowa* hydrolizuje **P1** do pochodnej **R1**, a następnie *enzym X* hydrolizuje **R1** do związku **B4**. Wiadomo, że związek **F1** również ulega hydrolizie przez *enzym X* do związku **B4**.



Rys. 2. Synteza związków **A-P**. We wzorze adenosyny pokazano również numerację atomów w obrębie pierścienia puryny.

Informacje dodatkowe:

- Związki **B1** i **F1** to izobary, co oznacza, że mają one tę samą nominalną masę cząsteczkową, ale różny wzór sumaryczny.
- Potraktowanie związków **B1** oraz **B6** wodą bromową, prowadzi do dokładnie tego samego (niepodstawionego izotopowo) produktu, będącego pochodną 8-bromoadenosyny.
- Związki **F1** i **B4** mają w cząsteczkach stereogeniczny atom fosforu o konfiguracji *S*.

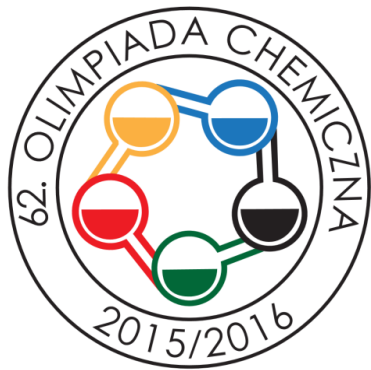
- W widmie ^{31}P NMR soli sodowej związku **E1** rozpuszczonej w D_2O widoczny jest dublet o dużej stałej sprzężenia ($\delta = +8$ ppm, $J = 640$ Hz).
- *esteraza lipidowa* chemoselektywnie hydrolizuje grupy estrowe, nawet w obecności estrów fosforanowych.

Polecenia:

- (1 pkt.) Przypisz izotopologom $\text{H}_2\text{O-i1}$, $\text{H}_2\text{O-i2}$ oraz $\text{H}_2\text{O-i3}$ wzory izotopologów wody przedstawionych na Rys. 1.
- (3 pkt.) Podaj wzory strukturalne związków **B1**, **B2** i **B3**.
- (2 pkt.) Podaj struktury związków **F1** oraz **B4** (bez uwzględniania stereochemii atomu fosforu).
- (3 pkt.) Podaj struktury związków **G1**, **G2** oraz **B6**.
- (2 pkt.) Podaj struktury związków **C** i **D**.
- (2 pkt.) Podaj strukturę związku **E1** oraz wyjaśnij dlaczego na widmie ^{31}P NMR jego sygnał jest dubletem.
- (1 pkt.) Podaj strukturę związku **P1** nie uwzględniając stereochemii atomu P.
- (3 pkt.) Podaj struktury związków **F1**, **F2** i **B4** z uwzględnieniem stereochemii atomu P.
- (2 pkt.) Podaj strukturę związku **P1** z uwzględnieniem stereochemii atomu P i oznacz jego konfigurację absolutną. Według jakiego mechanizmu prawdopodobnie przebiega reakcja katalizowana przez enzym **X**?
- (1 pkt.) Wyjaśnij dlaczego związki **F1** i **F2** nie są pronukleotydami, mimo że ulegają hydrolizie przez enzym **X**.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut

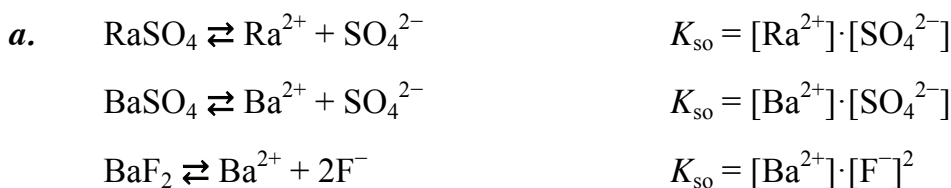


ETAP III

02.04.2016

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



b. Po wytrąceniu osadu siarczanu(VI) baru ustaliła się równowaga chemiczna opisana równaniem:

$$K_{\text{so}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Oznacza to, że stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworze nad osadem wynosiło:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{so}}(\text{BaSO}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

Po podstawieniu $K_{\text{so}}(\text{BaSO}_4) = x$, otrzymujemy:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{x}{0,40} \text{ mol/dm}^3$$

Bierzemy 10 cm^3 tego roztworu. Obliczamy liczbę moli SO_4^{2-} w tej próbce:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = c \cdot V = \frac{x}{0,40} \cdot 0,01 = 0,025 \cdot x \text{ moli}$$

Po dodaniu 46 cm^3 roztworu azotanu(V) ołowiu(II), stężenie $[\text{SO}_4^{2-}]$ wynosiło:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{n}{V} = \frac{0,025 \cdot x}{0,056} = \frac{25}{56} \cdot x \text{ mol/dm}^3$$

natomiast stężenie jonów Ra^{2+} wynosiło:

$$[\text{Ra}^{2+}] = \frac{n}{V} = \frac{0,046}{0,056} = \frac{46}{56} \text{ mol/dm}^3$$

W momencie rozpoczęcia strącania osadu RaSO_4 ustala się równowaga chemiczna opisana równaniem:

$$K_{\text{so}}(\text{RaSO}_4) = [\text{Ra}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

podstawiając odpowiednie wartości otrzymujemy:

$$10^{-10,44} = (46/56) \cdot (25/56) \cdot x$$

$$K_{so}(\text{BaSO}_4) = x = 9,9 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_{so}(\text{BaSO}_4) = 10,0$$

c. Dysocjacja kwasu HF:



opisana jest stałą równowagi K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Jeśli więc stężenie analityczne kwasu wynosi c , to możemy przepisać powyższe równanie jako:

$$K_a = \frac{[\text{F}^-]^2}{c - [\text{F}^-]}$$

Po przekształceniu otrzymujemy:

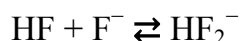
$$[\text{F}^-]^2 + K_a \cdot [\text{F}^-] - K_a \cdot c = 0$$

Po podstawieniu danych:

$$[\text{F}^-]^2 + 10^{-3,20} \cdot [\text{F}^-] - 10^{-3,20} \cdot 0,17 = 0$$

$$[\text{F}^-] = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

W roztworze ustala się jednak także druga równowaga:



opisana stałą równowagi K_2 :

$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}] \cdot [\text{F}^-]}$$

Zakładamy początkowo, że równowaga ta nie zmienia w sposób istotny dotychczasowych stężeń, czyli $[\text{F}^-] = 0,010 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HF}] = 0,170 - 0,010 = 0,160 \text{ mol/dm}^3$. Po podstawieniu wymienionych stężeń do powyższego wyrażenia na stałą równowagi K_2 , otrzymamy $[\text{HF}_2^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, co uzasadnia przyjęte założenie o znikomym wpływie reakcji tworzenia HF_2^- .

Równowagowe stężenie jonów F^- w roztworze będzie więc równe różnicy stężenia jonów F^- wynikającego z równowagi pierwszej ($[\text{F}^-]_1 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$) oraz stężenia jonów F^- , które zostaną zużyte do wytworzenia jonu HF_2^- . Różnicę tę oznaczmy jako $[\text{F}^-]_2$.

$$[\text{F}^-]_2 = [\text{F}^-]_1 - [\text{HF}_2^-] = 0,010 - 4 \cdot 10^{-4} = 0,0096 \text{ mol/dm}^3.$$

W momencie rozpoczęcia strącania osadu BaF_2 występuje równowaga chemiczna opisana równaniem:

$$K_{so}(\text{BaF}_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]_2^2$$

Oznacza to, że stężenie jonów Ba^{2+} w roztworze wynosi:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{\text{so}}(\text{BaF}_2)}{[\text{F}^-]_2^2} = \frac{10^{-5,80}}{0,0096^2} = 0,0172 \text{ mol/dm}^3$$

Roztwór ten jest także w równowadze z osadem BaSO_4 , który strącił się wcześniej. Ma więc miejsce równocześnie równowaga chemiczna opisana równaniem:

$$\begin{aligned} K_{\text{so}}(\text{BaSO}_4) &= [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \\ K_{\text{so}}(\text{BaSO}_4) &= 0,0172 \cdot 6,0 \cdot 10^{-9} = 1,03 \cdot 10^{-10} \\ pK_{\text{so}} &= 9,99 \end{aligned}$$

(Dysocjację kwasu HF opisaną stałą K_a oraz tworzenie jonu HF_2^- , opisaną stałą K_2 można rozpatrywać bez żadnych przybliżeń. Dokładne rozwiązanie problemu, (bez założeń o znikomym wpływie drugiej stałej), prowadzi do równania trzeciego stopnia ze względu na stężenie jonów F^- . Obliczone w taki sposób $[\text{F}^-]_2$ ma bardzo podobną wartość do tej obliczonej wyżej i odpowiada praktycznie identycznej wartości pK_{so} siarczynu(VI) baru.)

Możliwe przyczyny błędu obliczenia wartości pK_{so} to błędy wynikające z zastosowania w obliczeniach stężeń, a nie aktywności (w szczególności dla doświadczenia II, gdzie dla dużego stężeniu kwasu HF siła jonowa roztworu jest wysoka). Założenie o znikomym wpływie stałej K_2 może być również przyczyną błędów. Błędy mogą także wynikać z zaokrągleń obliczonych wartości.

Wpływ równowagi kwasu HF opisaną stałą K_2 na dysocjację tego kwasu i obliczenie wartości $pK_{\text{so}}(\text{BaSO}_4)$ jest w tym przypadku znikomy. Duży wpływ na stężenie jonów $[\text{F}^-]$ równowaga ta miałaby wyłącznie przy bardzo wysokim stężeniu analitycznym kwasu HF.

d. Autodysocjację kwasu HF można zapisać jako:



Z rozważań w punkcie c) wiemy, że kwas HF dysocjuje zgodnie z reakcją $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ opisaną stałą równowagi $K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-] / [\text{HF}] = 10^{-3,20}$. Korzystając z obliczeń w punkcie c) możemy założyć, że $[\text{HF}] = 0,160 \text{ mol/dm}^3$. Możemy również założyć, że aby autodysocjacja nie miała wpływu na stan równowagi dysocjacji HF, stężenie formy $[\text{HF}_2^-]$ i formy $[\text{H}_2\text{F}^+]$ musi wynosić co najwyżej $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ (wtedy $[\text{HF}] = 0,160 - 0,0001 = 0,1599 \approx 0,160 \text{ mol/dm}^3$). Przy takim założeniu:

$$K_{a2} = \frac{[\text{HF}_2^-] \cdot [\text{H}_2\text{F}^+]}{[\text{HF}]^3} = \frac{0,0001^2}{0,1599^3} = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

(Tak samo punktowane jest każde inne sensowne założenie dotyczące maksymalnego stężenia form $[\text{HF}_2^-]$ oraz $[\text{H}_2\text{F}^+]$ wynikające z tych wartości, np. $[\text{HF}_2^-] = 1\%$ wartości $[\text{HF}]$ lub podobne, oraz oszacowanie K_{a2} zrobione na podstawie tej wartości).

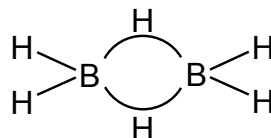
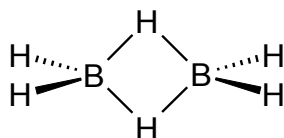
W rzeczywistości stała autodysocjacji K_{a2} kwasu HF jest równa $8,0 \cdot 10^{-12}$.

Punktacja:

a. Za podanie równań reakcji. Za podanie wzorów na K_{so} .	3×0,25 pkt = 0,75 pkt. 3×0,25 pkt = 0,75 pkt.
b. Za obliczenie $pK_{so}(\text{BaSO}_4)$.	5 pkt.
c. Za obliczenie $pK_{so}(\text{BaSO}_4)$. Za podanie możliwych przyczyn błędów. Za podanie wpływu stałej K_2 .	7 pkt. 2×0,5 pkt = 1 pkt. 1 pkt.
d. Za napisanie reakcji autodysocjacji kwasu HF. Za oszacowanie K_{a2} .	1,5 pkt. 3 pkt.
RAZEM	20 pkt.

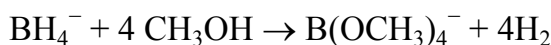
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** W reakcji pomiędzy NaH i BF_3 powstaje najprostszy boran (borowodór) B_2H_6 , który w warunkach normalnych jest gazem. W cząsteczce diboranu B_2H_6 występują dwa atomy boru o liczbie koordynacyjnej 4 z ligandami wodorkowymi. Połączone są poprzez mostkowe wiązania trójcentryczno-dwuelektronowe B–H–B, zwane wiązaniami z deficytem elektronów, charakterystyczne dla wielu związków boru. Pozostałe wiązania B–H są typowymi wiązaniami σ utworzonymi przez pary elektronów walencyjnych (wiązania dwucentryczne-dwuelektronowe). Cząsteczkę tworzą dwie zdeformowane tetraedryczne jednostki BH_4 połączone wspólną krawędzią:



Budowa elektronowa

- b.** Diboran reaguje z NaH przyłączając anion wodorkowy i powstaje tetrahydroboran sodu, NaBH_4 . Anion BH_4^- ma silne właściwości redukujące. W reakcji z nadmiarem metanolu wydzielą wodór zgodnie z równaniem:



- c.** Reakcja pomiędzy diboranem a NaBH_4 pozwala na otrzymanie szeregu trwałych klatkowych anionów zwanych kloso-boranami o ogólnym wzorze $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$. Zawartość sodu w odpowiednich solach $\text{Na}_2\text{B}_n\text{H}_n$ wynosi:

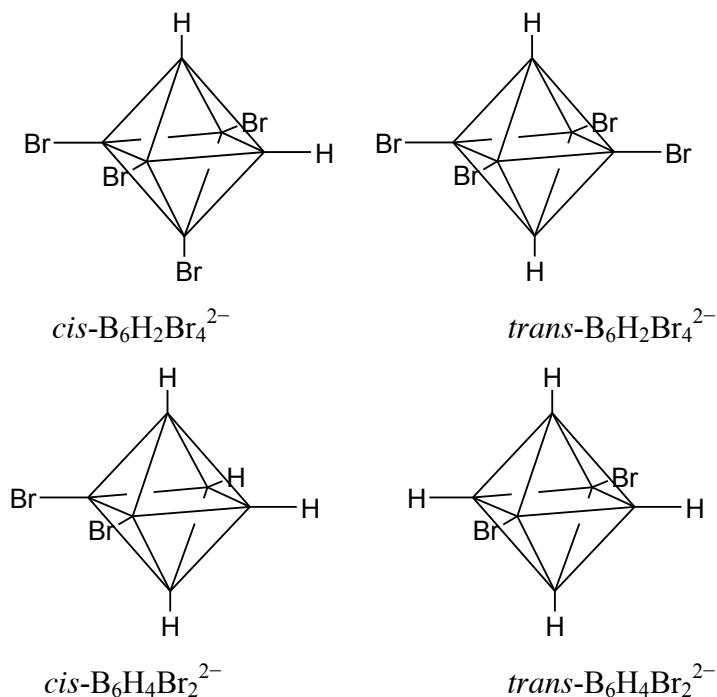
$$c_{\text{Na}} = \frac{2M_{\text{Na}}}{2M_{\text{Na}} + nM_{\text{BH}}} 100\%, \text{ stąd } n = \frac{2M_{\text{Na}}(100\% - c_{\text{Na}})}{M_{\text{BH}}c_{\text{Na}}}.$$

Podstawiając wartość $c_{\text{Na}} = 39,3\%$ dla soli **C** otrzymujemy $n = 6,01$. Solą **C** jest więc heksahydrokloso-heksaboran sodu o wzorze $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$, zawierający symetryczny anion o kształcie oktaedru.

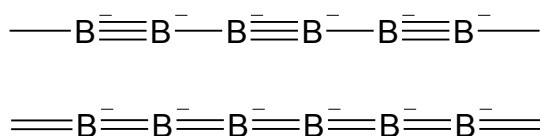
- d.** Reakcja bromowania anionu kloso-borowego $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ zachodzi w środowisku zasadowym zgodnie z równaniem:



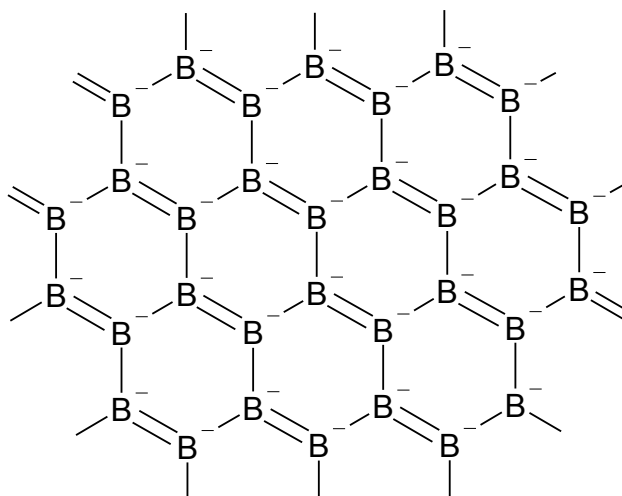
- e. Spośród wszystkich produktów bromowania izomery *cis* i *trans* tworzą tetrabromo- i dibromopochodne anionu:



- f. Aniony B^- obecne w sieci krystalicznej LiB są izoelektronowe z atomami węgla C^0 . Budowa łańcuchowa wskazuje, że atomy boru będą ze sobą połączone wiązaniami wielokrotnymi, tak jak atomy węgla w hipotetycznej odmianie alotropowej tego pierwiastka zwanej karbinem. Można więc przyjąć, że w polianionie B^- występują naprzemiennie pojedyncze i potrójne wiązania albo układ skumulowanych wiązań podwójnych:



- g. Odmienna sytuacja występuje w MgB_2 . Jak wynika z treści zadania, płaskie warstwy polianionu B^- będą miały budowę analogiczną do heksagonalnych warstw obecnych w strukturze grafitu, czyli warstw grafenu.



- h.** Odległości d_{hkl} pomiędzy płaszczyznami sieciowymi ($h k l$) w kryształach należących do układu regularnego można wyznaczyć korzystając z tzw. równania kwadratowego:

$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$, gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej. Kąt dyfrakcji 2θ pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą” związany jest z odległością międzypłaszczyznową równaniem Wulfa-Braggów:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \text{ gdzie } \lambda \text{ oznacza długość fali.}$$

W przypadku sieci prymitywnej w obrazie dyfrakcyjnym nie występują wygaszenia integralne wynikające z centrowania sieci. Można więc łatwo wyznaczyć wskaźniki pierwszych trzech refleksów na dyfraktogramie: są to kolejno refleksy (1 0 0), (1 1 0), i (1 1 1). Wynika stąd, że:

$$d_{100} = \frac{1,5406}{2 \sin(21,39/2)} = 4,1508 \text{ \AA}; \quad d_{110} = 2,9351 \text{ \AA} \text{ i } d_{111} = 2,3964 \text{ \AA}.$$

Obliczone na tej podstawie wartości parametru a są zgodne i wynoszą odpowiednio:

$$a = d_{100} = 4,151 \text{ \AA}, \quad a = \sqrt{2} \cdot d_{110} = 4,151 \text{ \AA} \text{ i } a = \sqrt{3} \cdot d_{111} = 4,151 \text{ \AA}.$$

Objętość komórki elementarnej związku **D** wynosi: $V_D = a^3 = 71,53 \text{ \AA}^3$.

- i.** Izostukturalność borków wapnia i lantanu wskazuje, że można dla nich przyjąć ogólny wzór w postaci MB_x , gdzie odpowiednio $M = \text{Ca}$ lub La . Z położenia refleksów na dyfraktogramach wynika, że objętość komórek elementarnych tych faz jest w przybliżeniu równa. Gęstość związków można obliczyć na podstawie zależności:

$$\rho_{MB_x} = \frac{Z \cdot M_{MB_x}}{N_A \cdot V_D}, \text{ gdzie } Z \text{ oznacza liczbę cząsteczek } MB_x, \text{ przypadających na komórkę elementarną. Stąd:}$$

$$Z(M_{\text{LaB}_x} - M_{\text{CaB}_x}) \approx N_A V_D (\rho_{\text{LaB}_x} - \rho_{\text{CaB}_x}) = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 71,53 \cdot 10^{-24} \cdot 2,26 \approx 97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

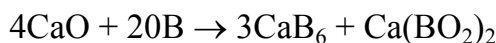
Otrzymana wartość odpowiada w przybliżeniu różnicy mas molowych lantanu i wapnia ($98,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) z czego wynika, że $Z = 1$. Odpowiednio:

$$M_{\text{CaB}_x} = N_A V_D \rho_{\text{CaB}_x} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 71,53 \cdot 10^{-24} \cdot 2,44 \approx 105 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{oraz } x = \frac{M_{\text{CaB}_x} - M_{\text{Ca}}}{M_{\text{B}}} = \frac{105 - 40,08}{10,81} \approx 6,0$$

Stąd wynika, że związek **D** ma wzór CaB_6 a związek **E** wzór LaB_6 . W obu przypadkach komórki elementarne zawierają jedną cząsteczkę związku. Ponieważ jeden jon wapniowy przypada na jedną komórkę elementarną, odległości pomiędzy jonami są równe parametrowi a sieci krystalicznej, czyli $4,151 \text{ \AA}$.

- j.** Reakcja prowadząca do utworzenia borku i oksoboranu wapnia jest reakcją *redoks* dysproporcjonowania boru, zachodzącą pod wpływem silnie zasadowego tlenku wapnia:



Punktacja:

a. Za narysowanie struktury elektronowej i przestrzennej związku A . Za podanie opisu wiązań w cząsteczce związku A .	1 pkt. 1 pkt.
b. Za napisanie w formie jonowej równania reakcji związku B z metanolem.	1 pkt.
c. Za podanie wzoru związku C . Za przedstawienie odpowiednich obliczeń.	1 pkt. 1 pkt.
d. Za napisanie w formie jonowej ogólnego równania reakcji bromowania.	1 pkt.
e. Za narysowanie dwóch izomerów <i>cis</i> i dwóch izomerów <i>trans</i> .	2 pkt.
f. Za podanie budowy elektronowej łańcuchowych anionów B^- i uzasadnienie odpowiedzi.	2 pkt.
g. Za podanie budowy elektronowej warstwowych anionów B^- i uzasadnienie odpowiedzi.	2 pkt.
h. Za określenie wskaźników <i>hkl</i> refleksów na dyfraktogramie. Za obliczenie parametru <i>a</i> oraz objętości komórki elementarnej związku D .	1 pkt. 2 pkt.
i. Za wyznaczenie zawartości komórek elementarnych związków D i E i odpowiednie obliczenia. Za podanie odległości pomiędzy jonami wapnia w kryształ związku D .	2 pkt. 1 pkt.
j. Za podanie równania reakcji boru z tlenkiem wapnia.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.** Podstawiając do równania (1) parametry i dane dla jednego punktu w fazie izotropowej z Tabeli 1 możemy rozwiązać to równanie wyznaczając temperaturę spinodalną T_{sp}^* . Po oznaczeniu temperatury zredukowanej dla podanego punktu jako t_1 równanie przyjmuje postać:

$$3,562 \cdot \sqrt{t_1} + 66,481 \cdot t + 297,598 = 297,898.$$

Przekształcamy równanie podstawiając równocześnie $\sqrt{t_1} = x$,

$$66,481 \cdot x^2 + 3,562 \cdot x - 0,300 = 0$$

Rozwiązujemy równanie kwadratowe licząc kolejno:

$$\Delta = 3,562^2 + 4 \cdot 66,481 \cdot 0,300 = 92,4650$$

$$\sqrt{\Delta} = 9,616 ; \quad x = \frac{-3,562 \pm 9,616}{2 \cdot 66,481} = 0,04553$$

(drugi pierwiastek jest ujemny, więc nie ma sensu fizycznego).

Po odwróceniu podstawienia otrzymujemy:

$$t_1 = x^2 = 0,002073$$

Z definicji temperatury zredukowanej obliczamy T_{sp}^* , jako:

$$T_{sp}^* = T/(t_1 + 1) = \frac{314,595 \text{ K}}{1,002073} = 313,944 \text{ K}$$

- b.** W ten sam sposób jak w poleceniu **a.** rozwiązujemy równanie (2) z parametrami i danymi dla jednego punktu w fazie nematycznej z Tabeli 1, wyznaczając temperaturę spinodalną T_{sp}^{**} . Po oznaczeniu temperatury zredukowanej dla podanego punktu jako t_2 równanie przyjmuje postać:

Przekształcamy równanie podstawiając równocześnie $\sqrt{t_2} = y$:

$$-64,950 \cdot y^2 - 8,898 \cdot y + 0,400 = 0$$

Rozwiązujemy równanie kwadratowe licząc kolejno:

$$\Delta = (-8,898)^2 + 4 \cdot 64,950 \cdot 0,400 = 183,0944,$$

$$\sqrt{\Delta} = 13,531; \quad y = \frac{8,898 - 13,531}{-2 \cdot 64,950} = 0,035666 \text{ (drugi pierwiastek jest ujemny,}$$

więc nie ma sensu fizycznego).

Po odwróceniu podstawienia otrzymujemy:

$$t_2 = y^2 = 0,001272.$$

Z definicji temperatury zredukowanej obliczamy T_{sp}^{**} , jako:

$$T_{sp}^{**} = T / (1 - t_2) = \frac{314,055 \text{ K}}{0,998728} = 314,455 \text{ K}.$$

c. Przekształcamy odpowiednio równanie (3) i obliczamy T_{NI} :

$$T_{NI} = \frac{40 \cdot T_{sp}^{**} + 11 \cdot T_{sp}^*}{51} = 314,345 \text{ K}.$$

d. Objętość molową fazy izotropowej w temperaturze współistnienia, $V_I(T_{NI})$, obliczamy z równania (1) zaczynając od obliczenia zredukowanej przez T_{sp}^* temperatury przemiany, t_I :

$$t_I = \frac{T_{NI}}{T_{sp}^*} - 1 = \frac{314,345}{313,944} - 1 = 0,001277$$

Po podstawieniu powyższej wartości t_I do równania (1) z odpowiednimi współczynnikami z Tabeli 1 otrzymujemy wartość: $V_I(T_{NI}) = 297,810 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Objętość molową fazy nematycznej w temperaturze współistnienia, $V_N(T_{NI})$, obliczamy z równania (2) zaczynając od obliczenia zredukowanej przez T_{sp}^{**} temperatury przemiany, t_N :

$$t_N = 1 - \frac{T_{NI}}{T_{sp}^{**}} = 1 - \frac{314,345}{314,455} = 0,000350$$

i po podstawieniu tej wartości do równania (2) z odpowiednimi współczynnikami z Tabeli 1 otrzymujemy wartość: $V_N(T_{NI}) = 297,126 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

e. Skok objętości przy przemianie fazowej $N \rightarrow I$, $\Delta V(T_{NI}) = V_I(T_{NI}) - V_N(T_{NI}) = 0,684 \text{ cm}^3/\text{mol}$, a zmiana względna to $\Delta V(T_{NI})/V_N(T_{NI}) = 0,0023$ czyli 0,23%.

W przypadku wody mamy dane gęstości wody i lodu, więc, żeby policzyć względną zmianę odwrotności gęstości (nie ma znaczenia, czy weźmiemy do obliczeń objętości 1 g substancji czy 1 mola):

$$\frac{\Delta V_{\text{topn}}}{V_{\text{lód}}} = \left(\frac{1}{\rho_{\text{woda}}} - \frac{1}{\rho_{\text{lód}}} \right) / \frac{1}{\rho_{\text{lód}}} = \frac{\rho_{\text{lód}} - \rho_{\text{woda}}}{\rho_{\text{woda}}} = -0,0831, \text{ czyli } -8,31\%.$$

Znak minus wynika z anomalnych własności wody, z powodu których gęstość fazy stałej jest mniejsza niż gęstość fazy ciekłej. Stosunek względnych zmian objętości przy tych dwóch

przemianach fazowych to $-0,23/8,31 = -0,0277$, czyli co do wartości absolutnej skok gęstości lub objętości przy topnieniu lodu jest $|1/(-0,0277)| \approx 36$ razy większy.

- f. Zależność temperatury przemiany od ciśnienia opisana równaniem (4) jest linią prostą, a więc współczynnik, $b = \Delta T_{\text{NI}}/\Delta p$, jest nachyleniem tej prostej i jest równy odwrotności nachylenia krzywej współistnienia $p(T)$, które zwykle zapisujemy jako $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{NI}}$.

Zatem $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{NI}} = \frac{1}{b} = 28,6 \text{ bar/K}$.

- g. Z równania Clapeyrona dla przemian fazowych:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{NI}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_{\text{NI}}},$$

wyznaczyć zmianę entropii molowej przy przemianie fazowej N→I i obliczamy:

$$\Delta S = \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{\text{NI}} \cdot \Delta V = 28,6 \cdot \frac{10^5 \cdot \text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \cdot 0,684 \cdot \frac{10^{-6} \text{m}^3}{\text{mol}} = 1,96 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

Zmiana entalpii molowej wynosi:

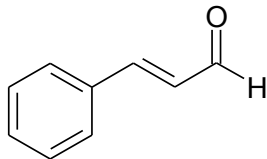
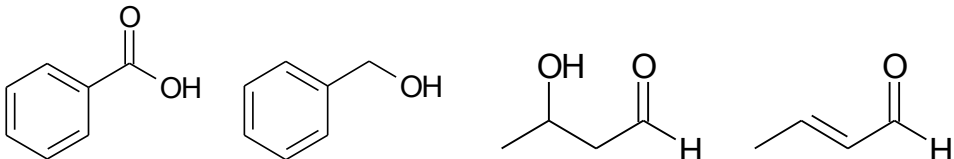
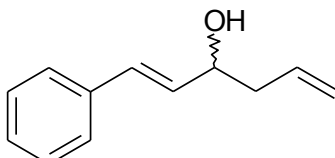
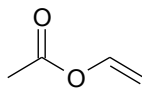
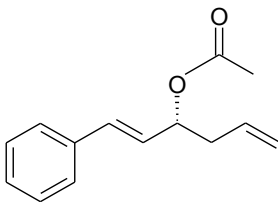
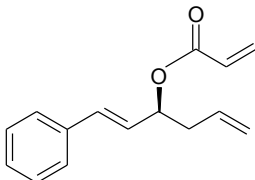
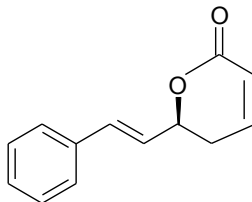
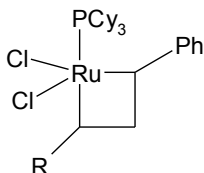
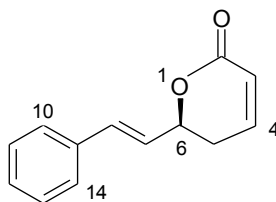
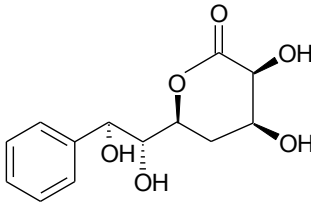
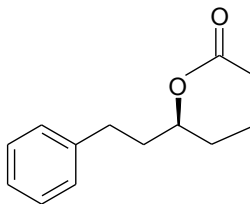
$$\Delta H = T_{\text{NI}} \cdot \Delta S = 616 \text{ J/mol}$$

Wielkość ta różni się od wyznaczonej przez Jana Thoena [Phys. Rev. A **26**, 2886-2905 (1982)] dokładnej wartości $(612 \pm 5) \text{ J/mol}$ o 4 J/mol , czyli błąd obliczonej z pomiarów objętości wartości ΔH mieści się w granicach oszacowanego błędu pomiaru kalorymetrycznego. Błąd względny wynosi $0,0065$ czyli ok. $0,65\%$.

Punktacja:

a. Za obliczenie temperatury spinodalnej T_{sp}^* dla krzywej $V_I(T)$ opisującej fazę izotropową.	3 pkt.
b. Za obliczenie temperatury spinodalnej T_{sp}^{**} dla krzywej $V_N(T)$ opisującej fazę nematyczną.	3 pkt.
c. Za obliczenie temperatury przemiany fazowej T_{NI} .	1 pkt.
d. Za obliczenie objętości molowej w temperaturze współistnienia T_{NI} , odpowiednio w fazach: izotropowej $V_I(T_{\text{NI}})$ i nematycznej $V_N(T_{\text{NI}})$.	$2 \times 1 \text{ pkt} = 2 \text{ pkt.}$
e. Za obliczenie zmiany objętości ΔV , towarzyszącą przemianie N→I oraz obliczenie jej wartości względnej. Za obliczenie względnej zmiany gęstości lub objętości przy topnieniu lodu. Za obliczenie stosunku względnych zmian objętości/gęstości przy przemianie N→I i przy topnieniu lodu.	2 pkt. 2 pkt. 1 pkt.
f. Za obliczenie nachylenia krzywej współistnienia faz.	2 pkt.
g. Za obliczenie zmiany entropii ΔS . Za obliczenie zmiany entalpii ΔH oraz za oszacowanie względnego błędu ΔH .	2 pkt. 2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

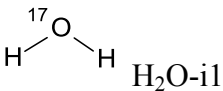
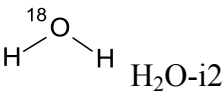
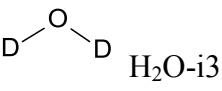
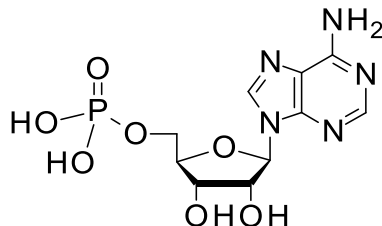
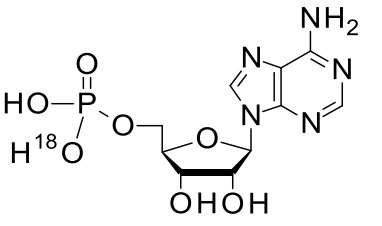
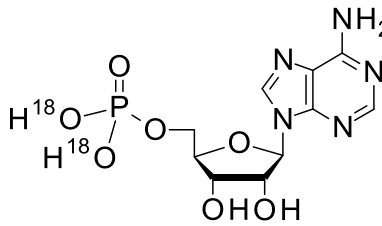
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

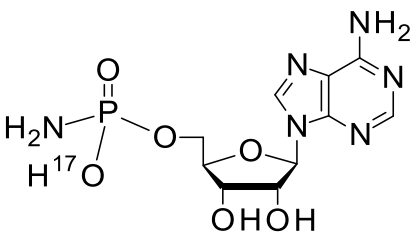
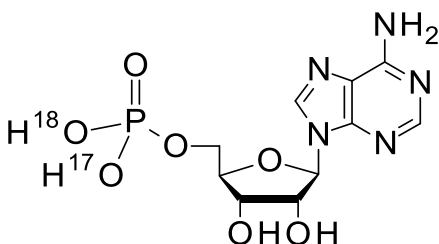
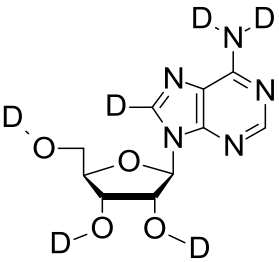
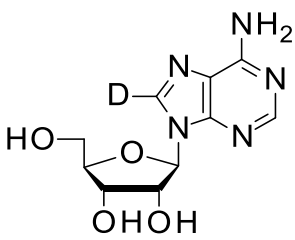
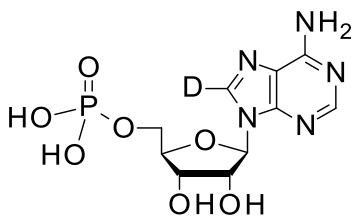
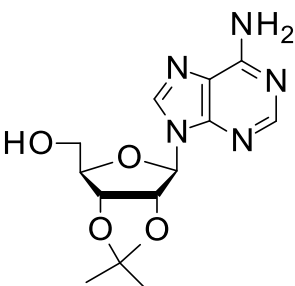
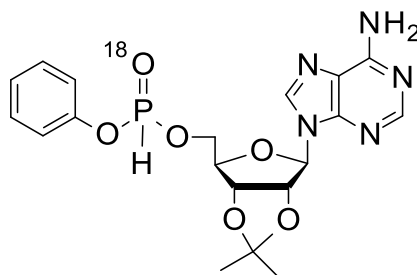
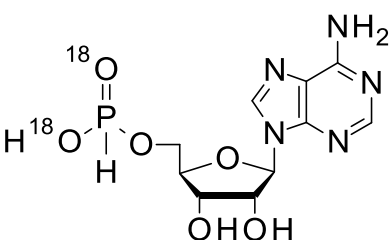
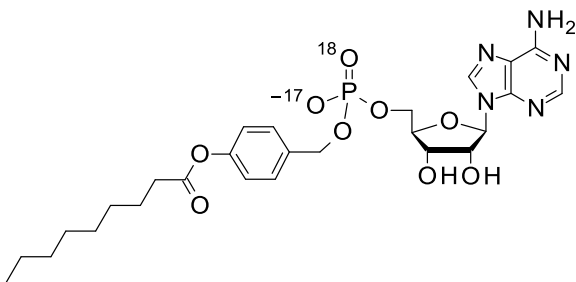
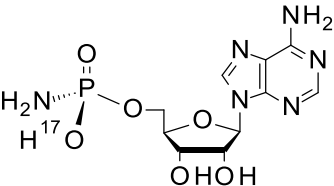
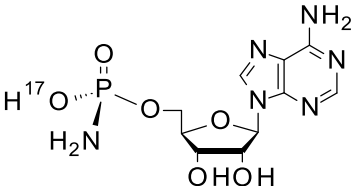
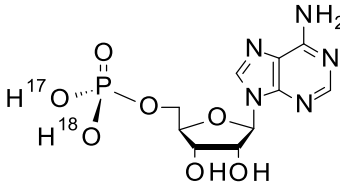
a. Związek A 	Wzory przykładowych produktów ubocznych 		
b. Związek B 	c. Związek C 		
d. Związek D 	d. Związek E 	d. Związek F 	
e. 		f.  Centrum stereogeniczne to C6	
g.  Powstaną 4 diastereoizomery		h. 	

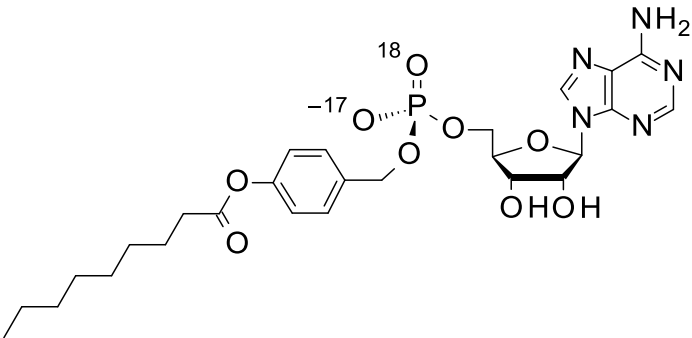
Punktacja:

a. Za przedstawienie wzoru szkieletowego związku A z uwzględnieniem stereochemii. Za przedstawienie wzorów szkieletowych przykładowych produktów ubocznych, spełniających warunki zadania.	2 pkt. 4×0,5 pkt.= 2 pkt.
b. Za przedstawienie wzoru szkieletowego związku B (bez uwzględniania stereochemii).	2 pkt.
c. Za przedstawienie wzoru szkieletowego związku C .	3 pkt.
d. Za przedstawienie wzorów szkieletowych związków D, E, F z uwzględnieniem stereochemii.	3×2 pkt.= 6 pkt.
e. Za przedstawienie struktury związku pośredniego (pochodnej rutenacyklobutanu).	1 pkt.
f. Za określenie lokantu węgla stereogenicznego.	1 pkt.
g. Za określenie liczby diastereoizomerów. Za przedstawienie wzoru szkieletowego jednego z diastereoizomerów.	1 pkt. 1 pkt.
h. Za przedstawienie wzoru szkieletowego związku G .	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. 	a. 	a. 
b. Związek B1 	b. Związek B2 	b. Związek B3 

c. Związek F1		c. Związek B4
		
d. Związek G1	d. Związek G2	d. Związek B6
		
e. Związek C		e. Związek D
		
f. Związek E1		g. Związek P1
 Sygnal związku E1 jest dubletem ze względu na sprzężenie przez jedno wiązanie z jądrem ^1H.		
h. Związek F1 (konfiguracja S_P)	h. Związek F2 (konfiguracja R_P)	h. Związek B4 (konfiguracja S_P)
		

<i>i.</i> Związek P1 konfiguracja R_P  Reakcja przebiega z inwersją konfiguracji absolutnej na atomie fosforu, a więc prawdopodobnie według mechanizmu zbliżonego do S_N2.	<i>j.</i> Związki F1 i F2 są zbyt polarne, dlatego nie wnikają do komórki, więc nie są pronukleotydami.
--	---

Punktacja:

<i>a.</i> Za przypisanie izotopologom H ₂ O-i1, H ₂ O-i2 oraz H ₂ O-i3 wzorów izotopologów wody.	1 pkt.
<i>b.</i> Za podanie wzorów strukturalnych związków B1 , B2 i B3 .	3×1 pkt.=3 pkt.
<i>c.</i> Za podanie struktury związków F1 oraz B4 (bez uwzględniania stereochemii atomu fosforu).	2×1 pkt.=2 pkt.
<i>d.</i> Za podanie struktury związków G1 , G2 oraz B6 .	3×1 pkt.=3 pkt.
<i>e.</i> Za podanie struktury związków C i D .	2×1 pkt.=2 pkt.
<i>f.</i> Za podanie struktury związku E1. Za wyjaśnienie dlaczego na widmie ³¹ P NMR jego sygnał jest dubletem.	1 pkt. 1 pkt.
<i>g.</i> Za podanie struktury związku P1 (nie uwzględniając stereochemii atomu P).	1 pkt.
<i>h.</i> Za podanie struktur związków F1 , F2 i B4 z uwzględnieniem stereochemii atomu P.	3×1 pkt.=3 pkt.
<i>i.</i> Za podanie struktury związku P1 z uwzględnieniem stereochemii atomu P i oznaczenie jego konfiguracji absolutnej. Za określenie mechanizmu reakcji katalizowanej przez enzym X.	1 pkt. 1 pkt.
<i>j.</i> Za wyjaśnienie dlaczego związki F1 i F2 nie są pronukleotydami mimo, że ulegają hydrolizie przez enzym X.	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

