



---

# ETAP III 27.03.2021

## Zadania (część I)

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 14:00**

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

**PUNKTACJA KOŃCOWA:** Zadania 1-4 po **25 pkt.**, zadanie 5 „laboratoryjne” **40 pkt.**  
łącznie **140 pkt.**

### ZADANIE 1

#### *Nieorganiczne materiały dla elektroniki*

Stały tlenek pierwiastka **X** należącego do bloku *p* zmieszano z metalicznym magnezem i umieszczono w stalowym tyglu. Po zainicjowaniu reakcji poprzez ogrzanie mieszaniny dalszy, silnie egzotermiczny proces zachodził samorzutnie. Produkty schłodzone w atmosferze ochronnej (z dodatkiem wodoru) poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) w zakresie kątów  $2\theta$  do  $45^\circ$  zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz tylko jeden bardzo słaby refleks od nieznaczonej domieszki nieprzereagowanego magnezu (<2%). Refleksy występowały dla kątów  $2\theta$ : (1)  $24.18^\circ$ , (2)  $27.99^\circ$ , (3)  $36.61^\circ$ , (4)  $36.94^\circ$ , (5)  $40.00^\circ$ , (6)  $42.92^\circ$ . Stwierdzono, że obie fazy są związkami magnezu. Jeden z nich (faza **A**) ma strukturę typu NaCl, zaś drugi (faza **B**) strukturę typu antyfluorytu.

Produkty reakcji umieszczono następnie w stalowym reaktorze i ogrzewano przez kilka godzin w atmosferze suchego powietrza w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . W wyniku reakcji masa preparatu wzrosła o około 21%. Otrzymany produkt zadano wodnym roztworem HCl, następnie przemyto wodą, odsączono i wysuszono. Uzyskano nanoporowaty, krystaliczny materiał **C**. Dzięki obecności porów o średnicy ok. 4 nm znajduje on zastosowanie między innymi jako materiał anodowy w akumulatorach litowo-jonowych.

Z kolei, związek **B** jest półprzewodnikiem o małej (ok. 0,7 eV) wzbronionej przerwie energetycznej i może być stosowany do budowy generatorów termoelektrycznych. W reakcji związku **B** z kwasami, prowadzonej w warunkach beztlenowych powstaje mieszanina bardzo reaktywnych produktów, z której na linii próżniowej można wyodrębnić główny gazowy produkt, związek **D**, o gęstości

nieznacznie przewyższającej gęstość powietrza. Wydajniejszą metodą otrzymywania tego gazu ze związku **B** jest reakcja z bromkiem amonu prowadzona w środowisku ciekłego amoniaku. Związek **D** zapala się w zetknięciu z powietrzem. Wykorzystuje się go do otrzymywania pierwiastka **X** o najwyższej czystości na drodze pirolizy w temperaturach powyżej 500°C.

W reakcjach prowadzonych w wysokich temperaturach (ok. 1000°C) w atmosferze ochronnej metaliczny bar reaguje z **X** tworząc związki o zróżnicowanym składzie, strukturze i właściwościach fizycznych. Jednym z nich jest związek o wzorze sumarycznym  $BaX_2$  i właściwościach półprzewodnikowych, który może być stosowany do konstrukcji nowoczesnych, wydajnych ogniw słonecznych. W warunkach normalnych tworzy kryształy (forma I), w których można wyróżnić aniony zbudowane z 4 równocennych atomów **X**. Pod wysokim ciśnieniem w wysokich temperaturach ulega odwracalnej przemianie polimorficznej do fazy II. Forma ta charakteryzuje się obecnością makrowarstw utworzonych przez równocenne atomy **X**. Kationy baru znajdują się pomiędzy warstwami w wierzchołkach prymitywnej heksagonalnej komórki elementarnej (układ trygonalny,  $a = 4,047 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,330 \text{ \AA}$ ). Każdy z kationów ma w swoim najbliższym otoczeniu 6 atomów **X** w odległości 3,281 Å.

### **Polecenia:**

- a.* (6 m.) Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **A** i **B**.
- b.* (5 m.) Zidentyfikuj pierwiastek **X** i zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji jego tlenku z magnezem oraz reakcji zachodzącej podczas ogrzewania w atmosferze powietrza. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- c.* (3 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **B** z kwasem solnym prowadzącej do utworzenia związku **D**. Podaj wzory dwóch innych ubocznych produktów tej reakcji, niezawierających magnezu.
- d.* (2 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **B** z bromkiem amonu w ciekłym amoniaku prowadzącej do utworzenia związku **D**.
- e.* (2 m.) Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną anionów obecnych w strukturze  $BaX_2$  (odmiana I). Odpowiedź uzasadnij.
- f.* (3 m.) Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną warstwowych polianionów występujących w wysokociśnieniowej odmianie  $BaX_2$ . Odpowiedź uzasadnij.
- g.* (4 m) Narysuj komórkę elementarną kryształu  $BaX_2$  (forma II) i oblicz długość wiązań **X–X** w warstwowym polianionie.
- h.* (3 m.) Narysuj molekularną budowę elektronową oraz przestrzenną anionów obecnych w strukturze  $Ba_3X_4$ , związku powstającego na drodze stapiania  $BaX_2$  z barem. Odpowiedź uzasadnij.

## ZADANIE 2

### *Elektrochromizm polianiliny*

Związek pomiędzy potencjałem  $E$  elektrody a aktywnością (dla roztworów rozcieńczonych stężeniem) formy utlenionej (Ox) i zredukowanej (Red) substancji elektroaktywnej opisuje równanie Nernsta:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \log_{10} \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right),$$

gdzie  $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ,  $T$  – temperatura,  $F$  to ładunek 1 mola elektronów (ładunek 1 elektronu równa się  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ),  $E_0$  – potencjał standardowy.

Równanie Nernsta znajduje zastosowanie w określeniu rodzaju i ilości nośników ładunku przewodzących polimerów takich jak polianilina. W polimerach przewodzących obecność układu sprzężonych wiązań podwójnych obejmującego całą cząsteczkę jest czynnikiem umożliwiającym przewodzenie prądu elektrycznego, choć nie jest warunkiem wystarczającym. Istotne jest tzw. domieszkowanie, czyli niewielki nadmiar lub niedomiar elektronów w porównaniu z układem sprzężonych wiązań podwójnych oraz możliwość swobodnego przemieszczania się ładunków elektrycznych wzdłuż łańcucha polimeru.

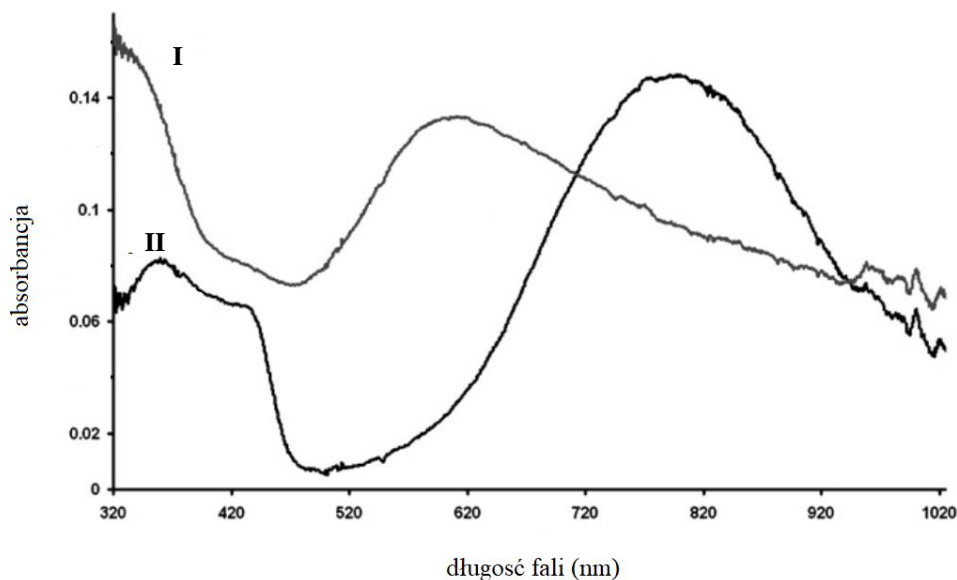
Polianilinę, w postaci soli, otrzymano przez dodanie  $1 \text{ cm}^3$  aniliny do  $250 \text{ cm}^3$  kwasu solnego o stężeniu  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ , a następnie kilku gramów nadsiarczanu potasu. Kilka kropli otrzymanego roztworu umieszczono na szklanej płytce pokrytej cienką warstwą przewodzącego prąd elektryczny tlenku indowo-cynowego. Na płytce powstała cienka zielona warstwa składająca się z formy **A** polianiliny ( $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl})_2]_n$ ). Płytkę osuszono i delikatnie umyło. Następnie umieszczono ją jako jedną z elektrod oraz elektrodę kalomelową ( $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{KCl}$ ) w naczyniu zawierającym kwas solny o stężeniu  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Zaobserwowano, że barwa warstwy polianiliny zależy od różnicy potencjałów  $\Delta E$  pomiędzy płytką z osadzonym polimerem a elektrodą kalomelową, służącą jako elektroda odniesienia o stałym potencjale. Między elektrodę z warstwą polianiliny i elektrodę kalomelową przykładano zmieniającą się różnicę potencjałów  $\Delta E$  a otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Zaobserwowano zmiany barwy warstwy polimeru i na tej podstawie przypisano polianilinie formy **A**, **B** i **C**.

Tabela 1. Barwy form polianiliny.

różnica potencjałów $\Delta E$ pomiędzy płytką z polimerem a elektrodą kalomelową (V)	barwa	forma polianiliny
0,4	zielona	<b>A</b>
-0,2	żółta	<b>B</b>
0,8	granatowa	<b>C</b>

Forma **A** polianiliny przekształca się w formę **D** o barwie niebieskiej wyłącznie pod wpływem nadmiaru kilkuprocentowego wodnego roztworu amoniaku. Przewodnictwo elektryczne formy **A** polianiliny osiąga wartości zbliżone do przewodnictwa metali i jest znacząco większe niż form **B**, **C** i **D**.

Zmianę barwy pomiędzy poszczególnymi formami można obserwować za pomocą spektroskopii UV-Vis. W wyniku pomiaru otrzymuje się zależność ilości pochłoniętego światła (absorbancji) od długości fali. Na rysunku 1 przedstawiono widma UV-Vis dla dwóch form polianiliny.



Rys. 1 Widma UV-Vis formy I i II polianiliny.

### Polecenia:

- a. (4 m.) Napisz sumaryczne równanie (w formie cząsteczkowej) otrzymywania formy **A** polianiliny, której przebieg opisano w zadaniu.
- b. (2 m.) Narysuj wzór strukturalny przewodzącej formy polianiliny **A** zakładając, że jest ona kationorodnikiem. Zaznacz wolne pary elektronowe.  
*Wskazówki:* 1) w strukturze cząsteczki są dwie nierównocenne pozycje jąder atomów azotu, 2) forma **A** jest izomerem konstytucyjnym o najmniejszej zawadzie sterycznej.
- c. (2 m.) Narysuj wzór strukturalny formy **B** polianiliny,  $([C_6H_4NH_2Cl]_4)_n$ .
- d. (2 m.) Narysuj wzór strukturalny formy **C** polianiliny wiedząc, że do jej otrzymania z formy **B** potrzebne jest przeniesienie  $4n$  elektronów.
- e. (2 m.) Narysuj wzór strukturalny formy **D** polianiliny. Zaznacz wolne pary elektronowe.
- f. (2 m.) Przyporządkuj do widm I i II przedstawionych na rys.1 odpowiednie formy polianiliny spośród form **A**, **B** i **D** (światło o długości fali  $\lambda = 420\text{--}470$  nm postrzegamy jako kolor niebieski;  $\lambda = 500\text{--}530$  nm zielony;  $\lambda = 560\text{--}600$  nm pomarańczowy;  $620\text{--}780$  nm czerwony).

- g.** (2 m.) Na podstawie informacji z zadania wskaż, w przypadku której spośród form **B** i **C** polianiliny oczekiwałbyś wyższego przewodnictwa elektrycznego. Odpowiedź uzasadnij.
- h.** (3 m.) Korzystając z podanych informacji w zadaniu wyjaśnij, dlaczego forma **A** polianiliny przewodzi znacznie lepiej prąd elektryczny niż pozostałe formy.
- i.** (2 m.) Oblicz wartość  $2,303 \frac{RT}{F}$  w temperaturze  $T = 305$  K. Wynik podaj w mV z dokładnością do 0,1 mV.
- j.** (2 m.) Zapisz reakcję połówkową (w formie jonowej) utleniania formy **B** polianiliny do formy **A**.
- k.** (5 m.) Na podstawie danych z Tabeli 2 wykonaj wykres. Zaznacz liniowy zakres zmian potencjału  $E$ , który odpowiada utlenianiu formy **B** polianiliny do formy **A**, składający się z czterech punktów. Odczytaj nachylenie. Wynik podaj w 1/mV z dokładnością do 0,001 mV<sup>-1</sup>.

Tabela 2. Zależność logarytmu stosunku ilości formy utlenionej do zredukowanej polianiliny od potencjału względem elektrody kalomelowej,  $T = 305$  K.

$\Delta E$ [V]	$\log_{10}([\text{Ox}]/[\text{Red}])$
-0,10	-1,799
0,00	-1,491
0,10	-0,985
0,15	-0,222
0,20	0,477
0,30	1,799
0,35	1,176
0,40	0,845
0,50	0,311
0,60	0,000
0,70	-0,222
0,80	-0,082
0,90	0,342

- l.** (2 m.) Korzystając z otrzymanych wyników w pkt. **k.**, oblicz średnią liczbę nośników ładunków (tzw. polaronów) przypadającą na jeden mer polianiliny. Wynik zaokrąglij do części dziesiętnych. Podaj o ile procent różni się liczba nośników ładunku otrzymana z eksperymentu od oczekiwanej na podstawie równania reakcji połówkowej.

### ZADANIE 3

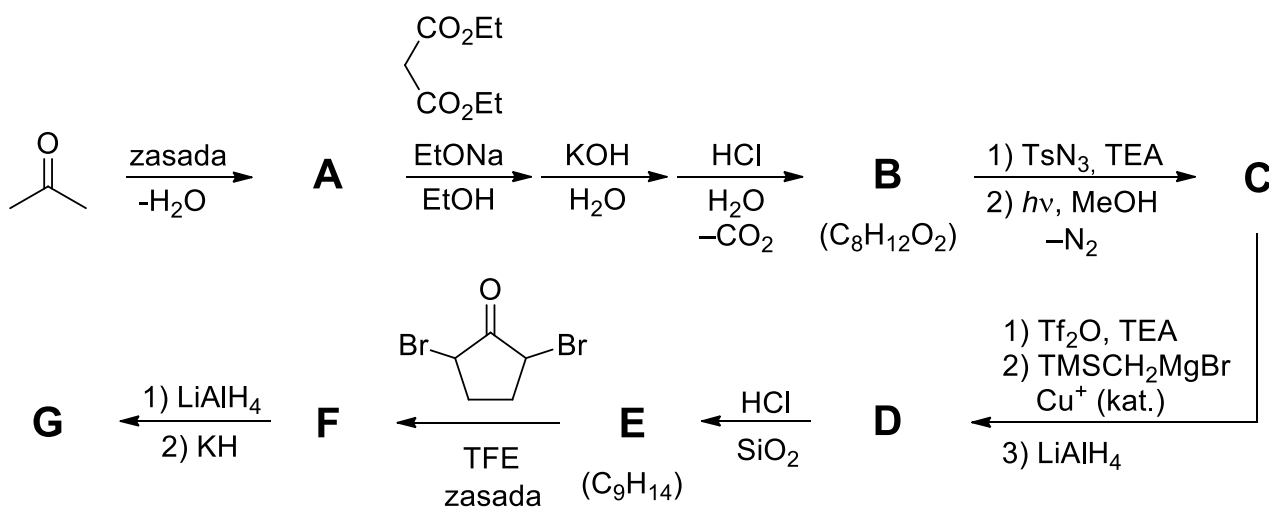
#### **Choroba srebrnych liści**

*Chondrostereum purpureum* (chrząstkoskórnik purpurowy) to gatunek grzybów należący do rodziny kielisznikowatych, odpowiedzialny za powstawanie charakterystycznych narośli (owocników) na uszkodzonych fragmentach drzew i pniakach. Wtórny objawem zakażenia jest srebrzysta barwa liści, od których pochodzi angielska nazwa choroby – silver leaf disease. Fragment syntezy seskwiterpenowego metabolitu, wyizolowanego z tego grzyba, przedstawiony jest w poniższym zadaniu.

#### **Polecenia:**

Odpowiedzi na pierwsze trzy pytania (podpunkty **a.–c.**) pomogą Ci przewidzieć produkt jednego z etapów w tej syntezie (podpunkt **d.**).

- a.** (2 m.) 2-Chlorocykloheksanon poddany działaniu zasady tworzy kwas cyklopentanokarboksylowy. Na podstawie mechanizmu tej reakcji oraz struktury związku pośredniego wyjaśnij, dlaczego w analogicznych warunkach 2-chlorocyklopentanon nie tworzy pochodnej cyklobutanu.
- b.** (4 m.) Zaobserwowano, że 2-chlorocyklopentanon w łagodnych warunkach zasadowych reaguje z furanem w procesie o mechanizmie elektrocyklicznym (uzgodnionym), za co odpowiedzialna jest pośrednia forma dipolowa, powstająca z formy bicyklicznej, typowej dla przegrupowania Faworskiego cykloalkanonów. Zaproponuj strukturę formy dipolowej rysując jej cztery struktury rezonansowe.
- c.** (3 m.) Zakładając, że we wspomnianej powyżej reakcji furan reaguje jako dien ( $4\pi$ ), narysuj struktury dwóch możliwych diastereoizomerów adduktów i wskaż, który z nich jest preferowany (reguła *endo*).
- d.** (14 m.) Podaj struktury związków **A–G** w przedstawionym fragmencie syntezy metabolitu. W przypadku związków **F** i **G** wymagane jest również przedstawienie stereochemii, np. za pomocą klinów i/lub linii przerywanych.



Dodatkowo wiadomo, że:

- żaden ze związków oznaczonych symbolami **A-G** nie zawiera atomów azotu,
- związek **B** ma budowę cykliczną, a etap cyklizacji jest przykładem reakcji Claisena,
- widma  $^{13}\text{C}$  NMR związków **B** i **E** zawierają po 5 sygnałów rezonansowych,
- w reakcji z odczynnikiem Grignarda w obecności soli miedzi (I) (drugi etap transformacji **C** → **D**) dobra grupa opuszczająca podstawiana jest nukleofilem węglowym (mechanizm addycji-eliminacji),
- związek **G** jest trójpięścieniowym nienasyconym aldehydem zawierającym w cząsteczce 14 atomów węgla,
- w syntezie **A-G** występują m.in.: dwa przegrupowania prowadzące do kontrakcji (zmniejszenia rozmiarów) pierścienia,
- Ts – grupa tosyłowa, (*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-); Tf – grupa triflowa, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-); TEA – trietyloamina (NEt<sub>3</sub>); TMS – grupa trimetylosililowa, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-; TFE – trifluoroetanol (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, rozpuszczalnik).



# ETAP III 27.03.2021

## Zadania (część II)

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 14:30 – 17:00**

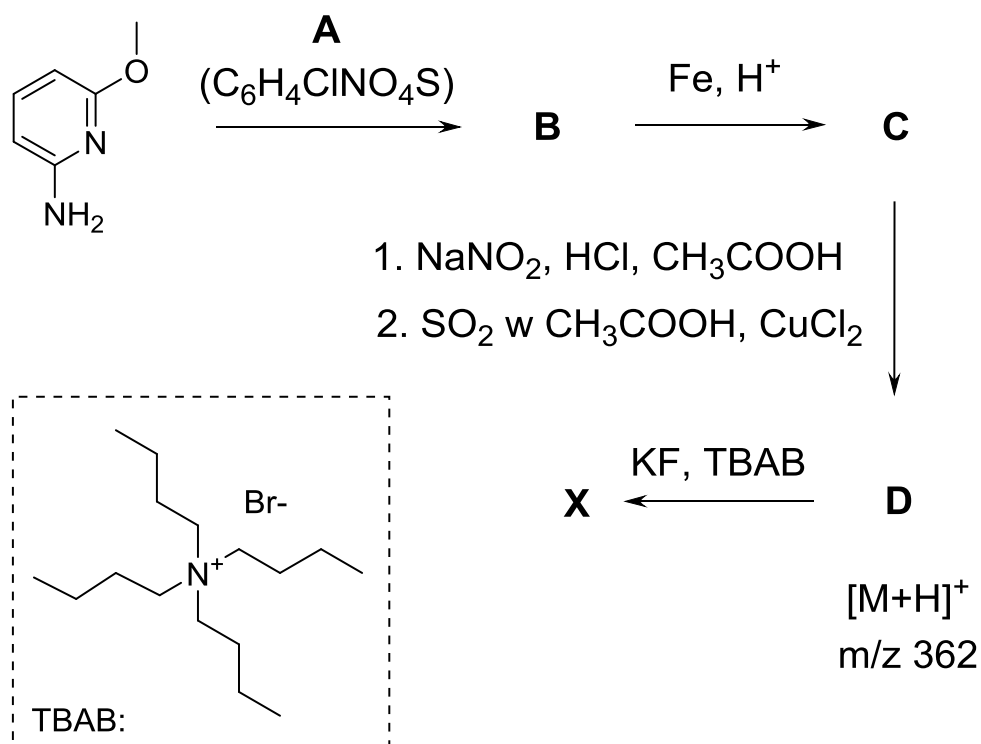
### ZADANIE 4

#### Wymiana siarkowo - fluorkowa (SuFEx) w chemii biologicznej

W 2004 zespół Barrego Sharplessa zaproponował nową reakcję bioortogonalną przydatną do tworzenia i modyfikacji związków biologicznie czynnych, tzw. Reakcję SuFEx (od ang. sulfur-fluoride exchange, czyli wymiana siarkowo-fluorkowa). Od tego czasu reakcja ta wzbudza coraz większe zainteresowanie chemików medycznych i biologicznych, szczególnie w kontekście modyfikacji dużych molekuł takich jak białka.

I. Substratami do bioortogonalnych reakcji SuFEX są związki zawierające odpowiednią grupę funkcyjną, w obrębie której występuje wiązanie siarka-fluor stabilne w środowisku wodnym, ale reaktywne względem różnego typu nukleofili. W reakcji między tymi związkami tworzy się wiązanie kowalencyjne, które jest biokompatybilne i stabilne w warunkach wodnych.

**Związek X**, który jest substratem do reakcji SuFEx otrzymano w kilkuetapowej syntezie według schematu przedstawionego poniżej:

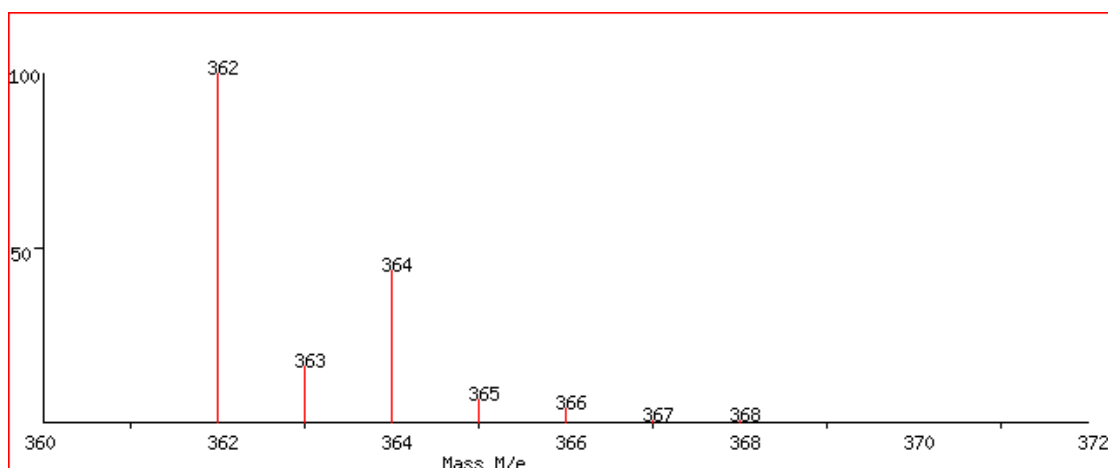




Związek **X** jest analogiem znanego związku (inhibitora) hamującego aktywność białka P. Wiadomo, że inhibitor ten kompetencyjnie wiąże się w miejscu aktywnym białka P odpowiedzialnym za wiązanie cząsteczki trifosforanu guanozyny (GTP). Hipoteza grupy badaczy zakładała, że **związek X** będzie wiązał się z białkiem P w tym samym miejscu aktywnym co inhibitor, ale zamiast oddziaływać z nim wyłącznie poprzez wiązania koordynacyjne, będzie dodatkowo tworzył z białkiem wiązanie kowalencyjne, które powstanie w wyniku reakcji SuFEx i znacząco ustabilizuje kompleks białko-inhibitor. Aby zweryfikować tę hipotezę, białko P poddano przez 60 min inkubacji ze związkiem **X**, po czym próbkę poddano analizie metodą spektrometrii mas (MALDI w warunkach denaturujących). Widmo masowe analizowanej próbki wskazało dwa główne sygnały, przy m/z 24219 oraz 24545, natomiast widmo masowe czystego białka (niepoddanego reakcji z **X**) zawierało tylko jeden sygnał, o m/z 24219. Wynik eksperymentu potwierdził utworzenie stabilnego w warunkach wodnych, kowalencyjnego wiązania pomiędzy białkiem P a związkiem **X**.

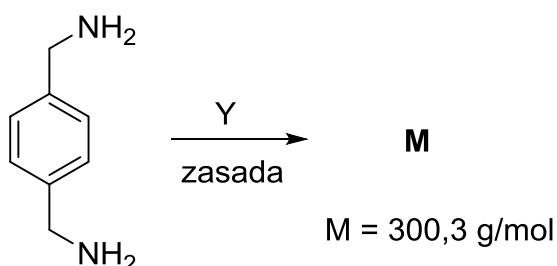
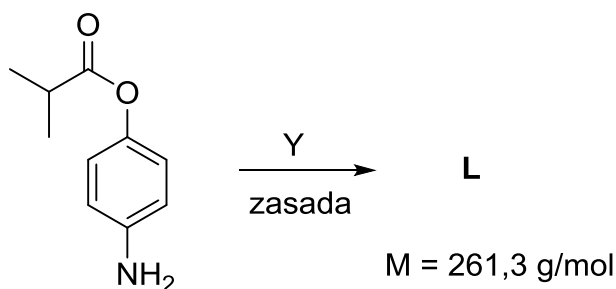
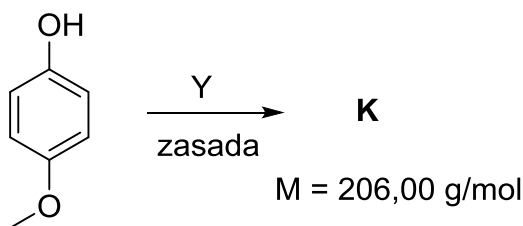
Dodatkowo wiadomo, że:

- W widmie  $^1\text{H}$  NMR **związku A** widoczne są dwa dublety, a w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR 4 sygnały.
- Profil izotopowy jonu  $[\text{M}+\text{H}]^+$  w widmie masowym **związku D**, uzyskanym metodą elektrorozpylania w trybie jonów dodatnich, wygląda następująco:



- W miejscu aktywnym białka P odpowiedzialnym za oddziaływanie z GTP w najbliższym sąsiedztwie grupy reaktywnej w związku **X** znajdują się następujące aminokwasy: fenyloalanina, tyrozyna, alanina, glutamina, glicyna, asparaginian.
  - Postęp reakcji związku **X** z białkiem P można monitorować za pomocą  $^{19}\text{F}$  NMR. W miarę postępu reakcji obserwujemy zanik sygnału przy  $\delta_{\text{F}} = 65$  ppm (1F, singlet) a pojawienie się sygnału  $\delta_{\text{F}} = -121$  ppm (1F, singlet).
- II.** Substraty do reakcji SuFEx zawierające atom fluoru można też otrzymać innymi metodami. Bardzo przydatnym do tego celu odczynnikiem jest **gaz Y**, który jest 3.52-razy cięższy od powietrza (przyjmij, że średnia masa molowa powietrza wynosi 28,97 g/mol).

Przykłady reakcji gazu **Y** z pochodnymi benzenu wskazano poniżej:



**Polecenia:**

- (10 m.) Narysuj struktury związków **A-D** oraz **X**.
- (1 m.) Podaj aminokwas, który reaguje z związkiem **X** w kieszeni wiążącej białka. Odpowiedź uzasadnij.
- (2 m.) Narysuj wzór strukturalny kowalencyjnego adduktu pomiędzy związkiem **X** a białkiem P. Wzór aminokwasu zmodyfikowanego kowalencyjnie narysuj tak, aby oba wiązania peptydowe tworzone przez ten aminokwas były w pełni ukazane. Fragment C-końcowy białka oznacz jako  $R_C$  a N-końcowy jako  $R_N$ .
- (1 m.) Zidentyfikuj indywiduum chemiczne o przesunięciu  $\delta_F$  równym -121 ppm.
- (1 m.) Podaj wzór sumaryczny gazu **Y**.
- (6 m.) Narysuj struktury związków **K**, **L**, **M**.
- (2 m.) Pochodne zawierające grupę funkcyjną analogiczną jak w związku **X** oraz grupę funkcyjną jak w związku **K** różnią się względną reaktywnością wobec tych samych nukleofili. Które z tych pochodnych wykazują większą reaktywność? Odpowiedź uzasadnij.

## ZADANIE 5 „LABORATORYJNE”

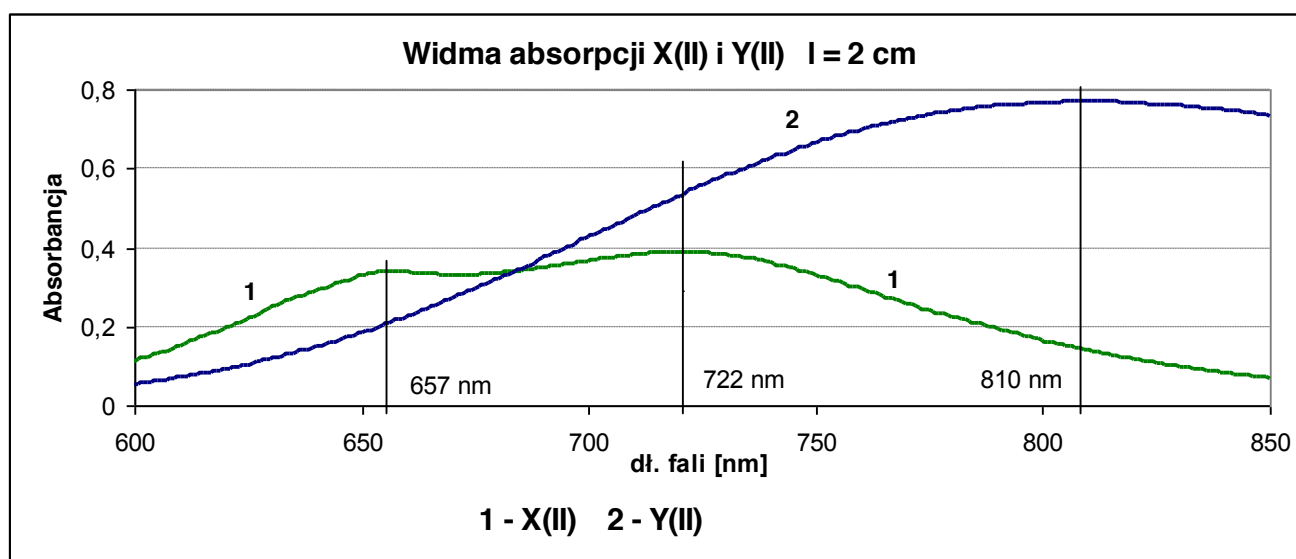
### *Analiza stopu lutowniczego*

Lutowanie to jedna z technologii łączenia metali. Jeden ze stopów do tzw. lutowania twardego zawiera w swoim składzie metale **Q**, **Y**, **X**, **Z** i **T**, które trzeba zidentyfikować na podstawie przeprowadzonych operacji. Interesuje nas pięć metali o najwyższej zawartości w stopie, pozostałe stanowią niewielkie ilości.

Próbkę stopu o masie **1,275 g** rozтворzono na gorąco w stężonym kwasie azotowym(V). Roztworzenie przeprowadzono w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym, pod wyciągiem z uwagi na wydzielanie brunatnego gazu. Po rozтворzeniu próbki zlewkę odkryto, włożono bagietkę, zawartość odparowano do połowy objętości, po czym dodano  $50 \text{ cm}^3$  wody i ogrzewano przez 30 min. W roztworze pojawiło się zmętnienie, dodano więc kawałki rozwlóknionej bibuły i ogrzewano do skoagulowania osadu. Zawartość zlewki przesączono przez sącdek średniej gęstości, przemywając biały, szlamowaty osad gorącym roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Po ostudzeniu lekko niebieskawy przesącz wraz z roztworem przemywającym przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $200,0 \text{ cm}^3$ , opisanej literą **P**, dopełniono wodą do kreski i wymieszano. Osad na sączku po wysuszeniu, spaleniu sączka i wyprażeniu do stałej masy **45,3 mg** posłużył do oznaczenia wagowego jednego ze składników stopu. Osad zawiera związek tylko jednego metalu **T** na IV stopniu utlenienia.

Z kolby **P** pobrano kilkanaście  $\text{cm}^3$  roztworu celem wykonania oznaczeń spektrofotometrycznych. Dokonano pomiaru absorpcji tego roztworu dla długości fali 657, 722 i 810 nm w kuwecie o długości drogi optycznej  $l = 2,00 \text{ cm}$ , wartości przedstawiono w karcie odpowiedzi. Na rysunku przedstawiono widma roztworów azotanu(V) **Y** i azotanu(V) **X** o stężeniach jonów metali odpowiednio 2,00 i 5,00 mg jonów metalu w  $1 \text{ cm}^3$  roztworu.

Jony metalu **Z** nie tworzą barwnych akwakompleksów. Obserwowana barwa roztworu jest barwą dopełniającą do barwy zasadniczej wskazywanej przez widmo absorpcji (odpowiednio dla **Y** jasnoniebieska-purpurowa).



Wyniki pomiarów absorbancji tych roztworów dokonanych w kuwecie o grubości  $l = 2,00$  cm przedstawia tabela:

	Długość fali, nm		
	657	722	810
$A_X$	0,3389	0,3884	0,1396
$A_Y$	0,2118	0,5408	0,7691

Wykonując następujące operacje dysponowano podanymi roztworami, odczynnikami i sprzętem laboratoryjnym:

- KSCN, roztwór o stężeniu około  $0,05$  mol/dm<sup>3</sup>,
- NaBr, roztwór mianowany o stężeniu  $0,0200$  mol/dm<sup>3</sup>,
- EDTA, roztwór mianowany o stężeniu  $0,0200$  mol/dm<sup>3</sup>,
- NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 10% roztwór,
- NaCl, 5% roztwór,
- Bufor amonowy o pH 10,
- NH<sub>3</sub>, roztwór 25%,
- Mureksyd, stały, 1% utarty z NaCl.

Stosowany sprzęt:

- kolba miarowa o pojemności  $100,0$  cm<sup>3</sup> (opisana literą **A**),
- dwie kolby stożkowe,
- pipety jednomiarowe o pojemności  $25,00$  cm<sup>3</sup> i  $10,00$  cm<sup>3</sup>,
- biureta, zlewki, cylinder miarowy, lejek ilościowy, sączki i bagietka.

Wykonano następujące operacje:

**1)** Z kolby **P** pobrano do każdej z dwóch kolb stożkowych po  $25,00$  cm<sup>3</sup> roztworu. Dodano po  $2$  cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu i miareczkowano roztworem tiocyjanianu potasu do zauważalnego pomarańczowego zabarwienia cieczy nad białym osadem. Zanotowano objętości titranta w dwóch miareczkowaniach **12,55** **12,45** cm<sup>3</sup>.

**2)** Następnie znów pobrano z kolby **P** i przeniesiono do każdej z dwóch kolb stożkowych po  $25,00$  cm<sup>3</sup> roztworu. Do każdej kolby dodano po  $10,00$  cm<sup>3</sup> mianowanego roztworu bromku sodu i po  $2$  cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu. Tak przygotowane roztwory zmiareczkowano roztworem tiocyjanianu potasu do zauważalnego pomarańczowego zabarwienia cieczy nad biało-żółtym osadem. Uzyskano objętości titranta w dwóch miareczkowaniach **8,45** i **8,55** cm<sup>3</sup>.

**3)** Do zlewki odmierzone  $25,00$  cm<sup>3</sup> roztworu z kolby **P** i dodano  $10$  cm<sup>3</sup> 5% NaCl. Wytrącony biały, serowaty osad po skoagulowaniu odsączono na sączku średniej gęstości zbierając przesącz w kolbie miarowej **A**. Osad na sączku przemyto wodą, roztwór przemywający przeniesiono do kolby **A**, uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Do dwóch kolb stożkowych bez szlifowania odmierzone po

25,00 cm<sup>3</sup> roztworu z kolby **A** i dodawano roztworu amoniaku aż do uzyskania granatowego zabarwienia. Dodano 10 cm<sup>3</sup> buforu amonowego i szczyptę mureksydu. Miareczkowano mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy roztworu z brunatno-żółtej na fioletową, co wskazuje na koniec miareczkowania. Zużyto **16,95 i 16,85** cm<sup>3</sup> titranta.

**UWAGA !** Zarówno jony X(II) jak i Y(II) można oznaczać kompleksometrycznie w buforze amonowym wobec mureksydu jako metalowskaźnika. Razem z tymi jonami odmiareczkowane są także jony Z(II) z uwagi na podobne stałe trwałości kompleksów wymienionych jonów z EDTA (Z(II) nie tworzą barwnego kompleksu z mureksydem).

**Polecenia:**

- a. (5 m.) Napisz równania reakcji roztwarzania stopu dla zidentyfikowanych metali.
- b. (4 m.) Zidentyfikuj pierwiastek **T**. W jakiej formie (napisz równanie reakcji) jest oznaczany w wagowej metodzie opisanej w treści zadania. Oblicz mnożnik analityczny i masę metalu.
- c. (15 m.) Na podstawie opisu czynności 1) i 2) przedstaw zasadę (podając równania zachodzących reakcji) oznaczenia jonów metalu **Q** w kolbie **P** uwzględniając stosowane naczynia miarowe.  
Wyprowadź wzór na liczbę milimoli i masę jonów metalu **Q**, uwzględniający objętości titranta, które są podane w treści zadania. Wykaż, że nie jest konieczna znajomość miana titranta.
- d. (3 m.) Czy w podanym sposobie oznaczania można zastąpić roztwór bromku sodu roztworem chlorku sodu? Odpowiedź uzasadnij posiłkując się tabelą rozpuszczalności.
- e. (15 m.) Zaproponuj sposób kompleksometrycznego oznaczania (po zidentyfikowaniu na podstawie obserwacji w toku analizy i widmach absorpcji) sumy milimoli jonów **X(II)**, **Y(II)** i **Z(II)** w roztworze otrzymanym po roztworzeniu stopu, wypełniając tabelkę w karcie odpowiedzi.  
Oblicz liczbę milimoli miareczkowanych jonów. Zapisz równania reakcji zachodzących w każdym etapie
- f. (8 m.) Wykorzystując wyniki pomiarów absorbancji, podane w karcie odpowiedzi (oraz widma na rysunku w treści zadania i podane wartości absorbancji) wyznacz stężenia molowe jonów **X(II)** i **Y(II)** w kolbie **P**.
- g. (10 m.) Oblicz procentową zawartość zidentyfikowanych metali w badanym stopie.

**Tabela rozpuszczalności molowej wybranych trudnorozpuszczalnych soli Q**

Substancja	Rozpuszczalność, mol/dm <sup>3</sup>	Substancja	Rozpuszczalność, mol/dm <sup>3</sup>
QCl	1,3·10 <sup>-5</sup>	QBr	7,1·10 <sup>-7</sup>
QSCN	1,0·10 <sup>-6</sup>	QI	8,9·10 <sup>-9</sup>



---

# ETAP III

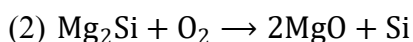
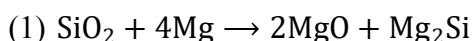
## 27.03.2021

### Rozwiązania zadań

---

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Struktury krystaliczne typu antyfluorytu, jak i chlorku sodu należą do układu regularnego i charakteryzują się siecią ściennie centrowaną  $F$ . Ze względu na wygaszenia integralne, w ich obrazach dyfrakcyjnych występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych  $(hkl)$  posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste. Stąd wskaźniki trzech pierwszych, nie wygaszonych refleksów dla faz  $A$  i  $B$  to kolejno  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  i  $(2\ 2\ 0)$ . Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać:  $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ , gdzie  $a$  oznacza parametr komórki elementarnej. Stąd stosunek kwadratów odległości międzypłaszczyznowych refleksów dla danej fazy odpowiada stosunkowi liczb wynoszących 3, 4 i 8, będących sumami kwadratów wskaźników  $hkl$ . Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  można obliczyć znając kąt dyfrakcji  $2\theta_{hkl}$  z równania Wulfa-Braggów:  $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$ , gdzie  $\lambda$  oznacza długość fali. Stąd wartości  $d$  dla kolejnych refleksów wynoszą:  $d_1 = 3,678\ \text{\AA}$ ,  $d_2 = 3,185\ \text{\AA}$ ,  $d_3 = 2,453\ \text{\AA}$ ,  $d_4 = 2,431\ \text{\AA}$ ,  $d_5 = 2,252\ \text{\AA}$ ,  $d_6 = 2,105\ \text{\AA}$ . Analizując stosunki kwadratów tych wartości można zauważyć, że:  $d_1^2/d_2^2 = 1,333 = 4/3$  i  $d_1^2/d_5^2 = 2,667 = 8/3$  oraz  $d_4^2/d_6^2 = 1,333 = 4/3$ . Na tej podstawie refleksy 1, 2 i 5 o wskaźnikach  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$  i  $(2\ 2\ 0)$  należy przypisać do jednej fazy, refleksy 4 i 6 o wskaźnikach  $(1\ 1\ 1)$  i  $(2\ 0\ 0)$  do drugiej, a refleks 3 do fazy metalicznej Mg. Obliczone wartości parametru  $a$  dla pierwszej fazy wynoszą:  $d_1\sqrt{3} = 6,370$ ;  $d_2\sqrt{4} = 6,370$ ;  $d_5\sqrt{8} = 6,370\ \text{\AA}$ . Odpowiednio, dla fazy drugiej:  $d_4\sqrt{3} = 4,211$ ;  $d_6\sqrt{4} = 4,210\ \text{\AA}$ . Liczba jonów przypadających na komórkę elementarną w strukturze antyfluorytu wynosi 12, zaś w strukturze typu NaCl jest ich tylko 8. Stanowi to wystarczającą przesłankę do przyjęcia, że parametr  $a$  komórki elementarnej fazy  $B$  jest większy i równa się  $6,370\ \text{\AA}$ , a dla fazy  $A$  wynosi  $4,210\ \text{\AA}$ .
- b. Związkiem  $A$  magnezu o strukturze typu NaCl jest tlenek tego metalu MgO. Pierwiastek X wchodzi więc w skład związku  $B$ . Ponieważ ma on strukturę antyfluorytu musi zawierać proste kationy magnezu i aniony X w stosunku 2:1, co wskazuje, że pierwiastek X występuje na  $-4$  stopniu utlenienia. Należy więc do grupy 14 układu okresowego. Właściwości związków podane w zadaniu sugerują, że jest to krzem. Można więc przyjąć, że reakcje zachodzą wg następujących równań:

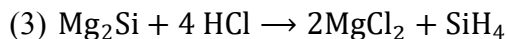


Ponieważ w produktach reakcji (1) występowała jedynie nieznaczną ilość magnezu, przyrost masy w reakcji (2) powinien być bliski wartości:

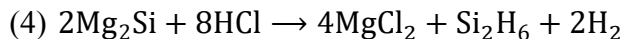
$$\Delta m_{\%} = \frac{M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{MgO}} + M_{\text{Mg}_2\text{Si}}} \cdot 100\% = \frac{32,00 \cdot 100\%}{2 \cdot 40,305 + 76,70} = 20,3\%$$

co jest zgodne z warunkami zadania. Kolejnym elementem potwierdzającym identyfikację pierwiastka X jako krzemu jest gęstość gazowego produktu reakcji związku **B** z kwasem solnym (p. podpunkt c). Natomiast trawienie produktów reakcji (2) kwasem solnym powoduje rozтворzenie MgO, co pozwala otrzymać nanoporowaty krzem – materiał **C**.

- c. W reakcji  $\text{Mg}_2\text{Si}$  z kwasami prowadzonej w warunkach beztlenowych głównym produktem jest monosilan  $\text{SiH}_4$ .

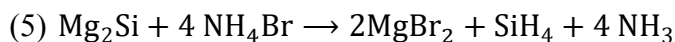


Obok niego powstaje mieszanina krzemowodorów składająca się z disilanu  $\text{Si}_2\text{H}_6$  i trisilanu  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (a nawet wyższych homologów) oraz wodór  $\text{H}_2$ , np.:

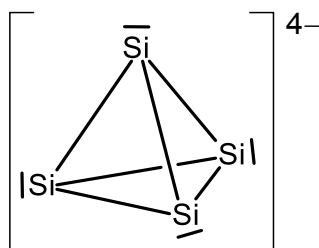


Silany są związkami gwałtownie reagującymi z tlenem. Produktami pirolizy monosilanu są wodór i czysty krzem. Masa molowa monosilanu wynosi  $32,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a więc jego gęstość będzie zbliżona do gęstości suchego powietrza (średnia masa molowa ok.  $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

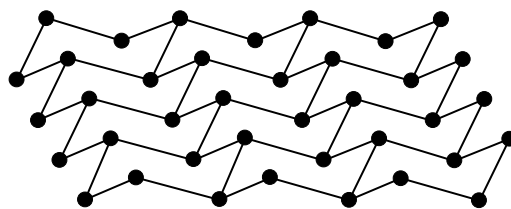
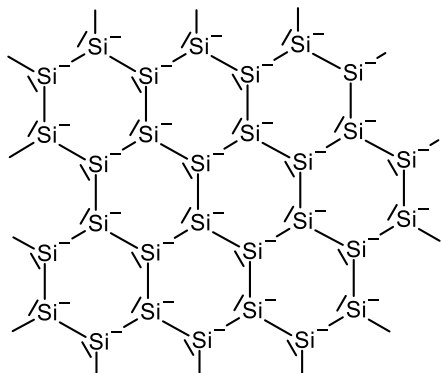
- d. Kation amonowy, podobnie jak inne kwasy, pełni w reakcji z krzemkiem rolę utleniacza:



- e. W anionie  $\text{Si}_4^{4-}$  na jeden rdzeń krzemu przypada 5 elektronów walencyjnych. Drobina jest więc izoelektronowa z cząsteczką  $\text{P}_4$  występującą w fosforze białym i ma kształt czworościanu foremnego:

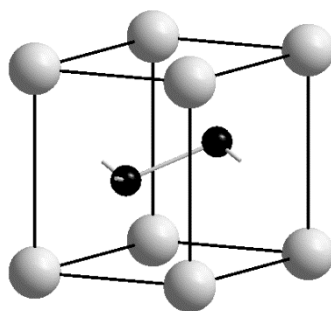


- f. Warstwa polianionu  $\infty[\text{Si}^-]$  zbudowana jest z równocennych atomów krzemu. Opis struktury krystalicznej (układ trygonalny, komórka heksagonalna) wskazuje, że tworzą one sześcioczłonowe pierścienie, podobnie jak ma to miejsce w strukturze czarnego fosforu. Obecność wolnej pary elektronowej powoduje, że krzem ma hybrydyzację  $sp^3$ , a pierścienie przyjmują konformację krzesłową:



- g. Kationy baru zlokalizowane są jedynie w wierzchołkach komórki elementarnej, więc ich liczba, a w konsekwencji liczba formalnych cząsteczek związku przypadających na jedną komórkę elementarną

wynosi 1 ( $Z = 1$ ). Tak więc w komórce elementarnej znajdują się dwa atomy krzemu w tej samej odległości od trzech kationów baru, czyli nad środkami trójkątów równobocznych podstawy komórki, ale na różnych wysokościach. Jeden na wysokości  $z$ , a drugi na wysokości  $c - z$ .



Na rysunku kolorem szarym zaznaczono jony baru, a atomy krzemu kolorem czarnym.

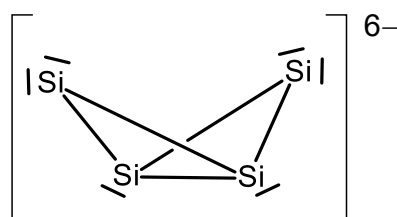
Aby obliczyć długość wiązania Si-Si należy najpierw wyznaczyć wysokość  $z$ . Można skorzystać z twierdzenia Pitagorasa dla trójkąta prostokątnego wyznaczonego przez kation baru leżący w podstawie, środek trójkąta równobocznego w podstawie oraz pozycję atomu krzemu. Przeciwprostokątna ma długość równą długości wiązania Ba-Si ( $d$ ), stąd:

$$z = \sqrt{d^2 - a^2/3} = \sqrt{3,281^2 - 4,047^2/3} = 2,303 \text{ \AA}$$

Następnie należy rozwiązać drugi trójkąt prostokątny oparty na odcinku łączącym atomy krzemu, dla którego przeciwprostokątne równe są  $a/\sqrt{3}$  i  $(c - 2z)$ . Stąd:

$$d_{\text{Si-Si}} = \sqrt{a^2/3 + (c - 2z)^2} = \sqrt{4,047^2/3 + (5,330 - 2 \cdot 2,303)^2} = 2,446 \text{ \AA}$$

- h.** Strukturę anionu  $\text{Si}_4^{6-}$  w soli  $\text{Ba}_3\text{Si}_4$  można wyprowadzić ze struktury tetraedrycznego anionu  $\text{Si}_4^{4-}$ . W wyniku przyłączenia dwóch elektronów (redukcja barem) następuje usunięcie jednego z wiązań w tetraedrze. Przy dwóch rdzeniach krzemu będą obecne po dwie wolne pary elektronowe, a przy dwóch pozostałych po jednej.



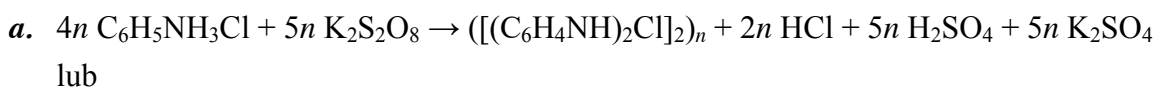
### **Punktacja:**

<b>a.</b> Za przypisanie refleksów 1, 2 i 5 do jednej fazy. Za przypisanie refleksów 4 i 6 do jednej fazy. Za wyznaczenie parametrów komórki elementarnej fazy <b>A</b> . Za wyznaczenie parametrów komórki elementarnej fazy <b>B</b> .	2 – 1 – 0 m.
	2 – 1 – 0 m.
	1 – 0 m.
	1 – 0 m.
<b>b.</b> Za identyfikację pierwiastka X i uzasadnienie. Za poprawne zapisanie reakcji tlenku X z magnezem. Za poprawne zapisanie reakcji związku <b>B</b> z tlenem. Za wykonanie odpowiednich obliczeń.	2 – 1 – 0 m.
	1 – 0 m.
	1 – 0 m.
	1 – 0 m.
<b>c.</b> Za poprawne zapisanie reakcji związku <b>B</b> z kwasem solnym. Za podanie wzorów dwóch innych ubocznych produktów reakcji.	1 – 0 m.
	2 – 1 – 0 m.

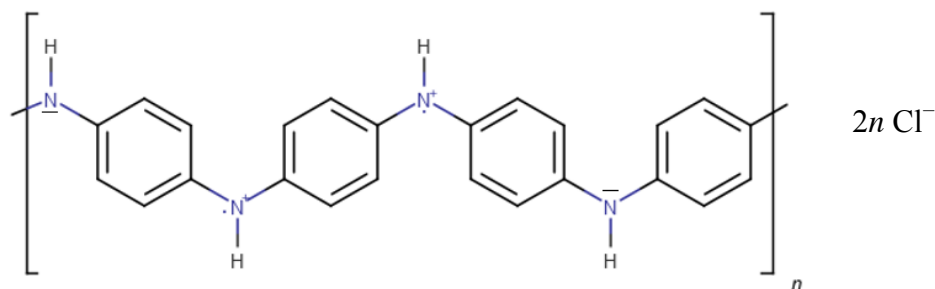


<b>d.</b> Za poprawne zapisanie reakcji związku <b>B</b> z bromkiem amonu.	2 – 1 – 0 m.
<b>e.</b> Za narysowanie wzoru elektronowego i budowy przestrzennej anionów obecnych w $BaX_2$ (I). Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>f.</b> Za narysowanie wzoru elektronowego anionów warstwowych w $BaX_2$ (II) Za rysunek przedstawiający budowę przestrzenną warstwowych anionów obecnych w $BaX_2$ (II). Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>g.</b> Za poprawne narysowanie komórki elementarnej kryształu $BaX_2$ (II). Za obliczenie długości wiązań X-X w $BaX_2$ (II).	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<b>h.</b> Za narysowanie wzoru elektronowego i budowy przestrzennej anionów obecnych w $Ba_3X_4$ . Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>28 m.</b>

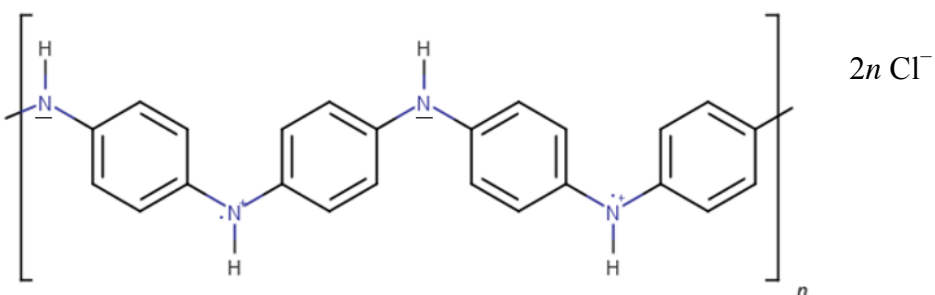
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2



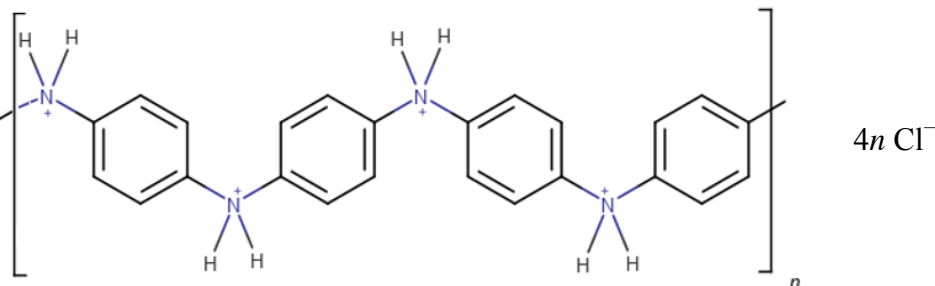
**b.**

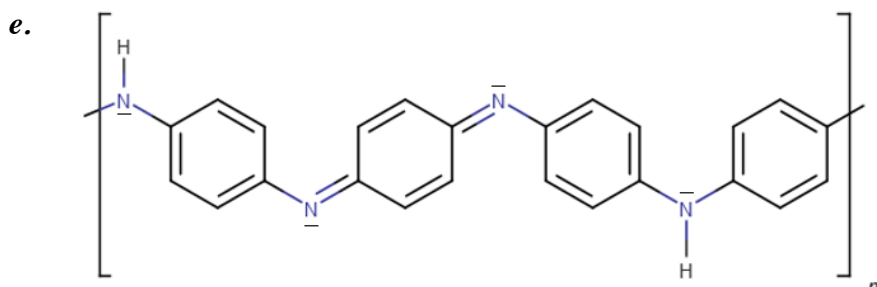
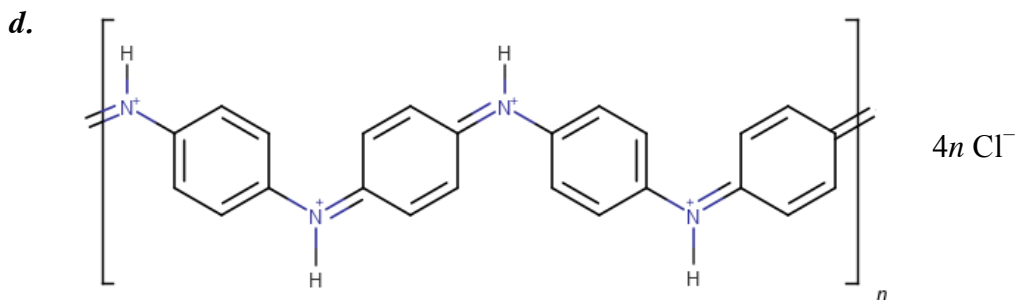


lub



**c.**





f. I – forma **D**, II – forma **A**.

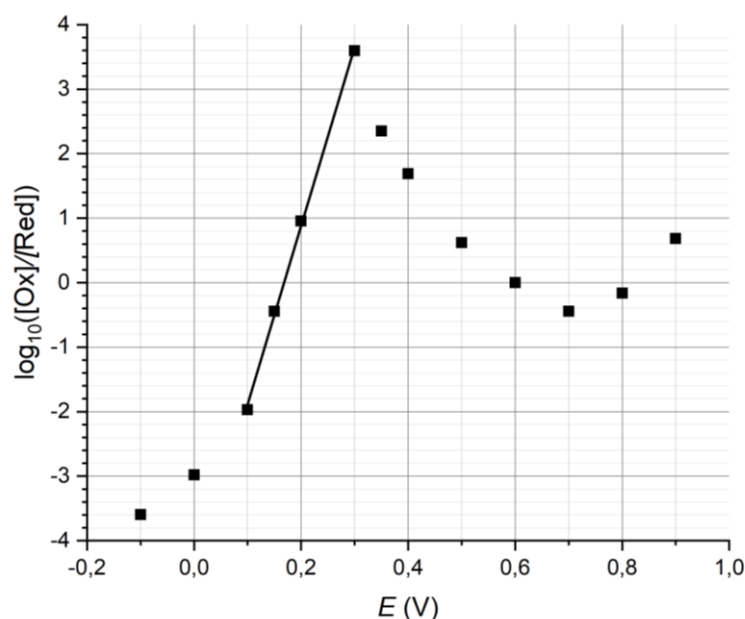
g. Forma **B** polianiliny nie ma układu wiązań podwójnych obejmującego całą cząsteczkę, więc na podstawie podanej informacji w zadaniu powinna mieć mniejsze przewodnictwo elektryczne niż forma polianiliny **C**, która ma układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę.

h. Forma **A** polianiliny ma większe przewodnictwo elektryczne niż inne formy polianiliny, ponieważ posiada (i) układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę oraz równocześnie (ii) niedomiar elektronów w porównaniu z utworzeniem układu sprzężonych wiązań podwójnych (forma **C** posiada ilość elektronów odpowiadającą utworzeniu układu sprzężonych wiązań podwójnych).

i. W temperaturze  $T = 305 \text{ K}$ ,  $2,303 \frac{RT}{F} = 60,5 \text{ mV}$ .

j.  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl})_4]_n \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})_2\text{Cl}]_n + 2n\text{Cl}^- + 4n\text{H}^+ + 2ne^-$

k.



l. Na podstawie równania Nernsta  $z = 60,5 \text{ mV} \cdot 0,028 \text{ (mV)}^{-1} = 1,694$ , czyli na jeden mer przypada średnio 1,7 nośnika ładunku. Liczba nośników ładunku otrzymana z eksperymentu jest mniejsza o 15 % od oczekiwanej na podstawie równania reakcji półokwowej.

## Punktacja:

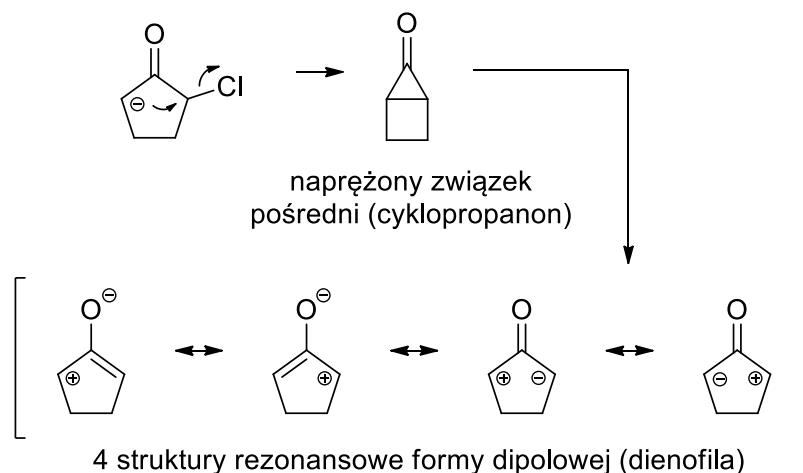
<i>a.</i> Za napisanie poprawnego równania reakcji.	4 – 0 m.
<i>b.</i> Za narysowanie poprawnego wzoru formy <b>A</b> polianiliny.	2 – 0 m.
<i>c.</i> Za narysowanie poprawnego wzoru formy <b>B</b> polianiliny.	2 – 0 m.
<i>d.</i> Za narysowanie poprawnego wzoru formy <b>C</b> polianiliny.	2 – 0 m.
<i>e.</i> Za narysowanie poprawnego wzoru formy <b>D</b> polianiliny.	2 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawne przyporządkowanie form polianiliny do widm.	2 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne wskazanie formy polianiliny o wyższym przewodnictwie elektrycznym z uzasadnieniem	2 – 0 m.
<i>h.</i> Za poprawne wyjaśnienie dlaczego forma <b>A</b> polianiliny przewodzi znacznie lepiej prąd elektryczny niż forma <b>C</b> .	3 – 0 m.
<i>i.</i> Za poprawne obliczenie współczynnika.	2 – 0 m.
<i>j.</i> Za poprawne zapisanie reakcji.	2 – 0 m.
<i>k.</i> Za narysowanie poprawnego wykresu i podanie nachylenia.	5 – 0 m.
<i>l.</i> Za poprawne obliczenie liczby nośników ładunków i procentowej rozbieżności pomiędzy eksperymentem i równaniem reakcji połówkowej.	2 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>30 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

*a.* Przekształcenie 2-chlorocykloheksanonu w kwas cyklopentanokarboksylowy jest przykładem przegrupowania Faworskiego, którego mechanizm prezentowany był w tegorocznym folderze. W przypadku pochodnej cyklopentanonu proces ten utrudniają **naprężenia** występujące w pośredniej formie bicyklicznej (cyklopropanonie), zawierającej skondensowane pierścienie trój- i czterocłonowy.

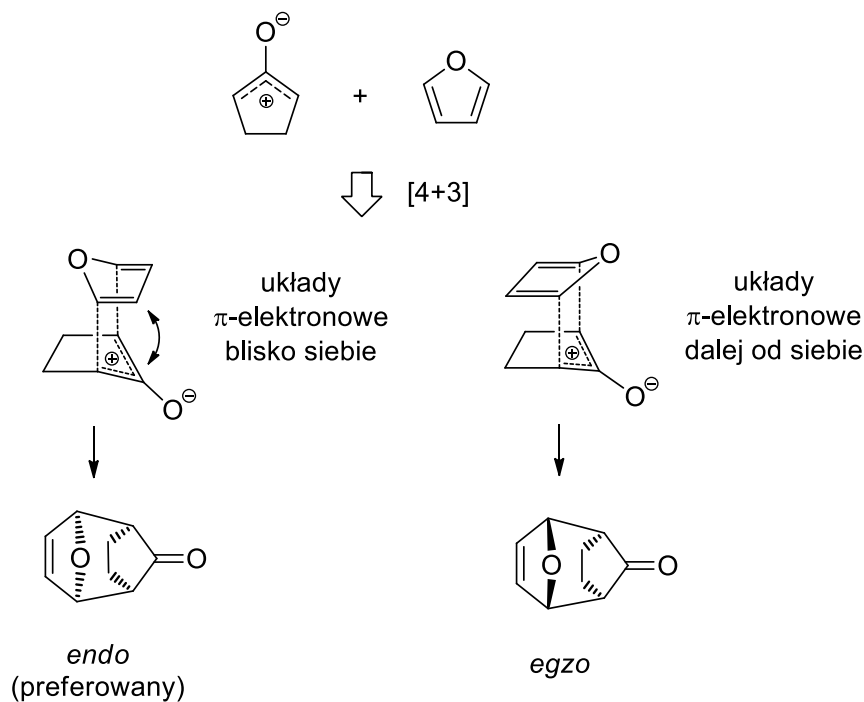
2 marki przyznajemy za wskazanie naprężeń (wysokiej energii) związku pośredniego, jako przyczyny zmiany przebiegu reakcji.

*b.* Forma dipolowa powstaje w wyniku dysrotacyjnego otwarcia naprężonego związku pośredniego (cyklopropanonu). Formalnie struktura taka jest dwurodnikiem singletowym (to określenie nie jest wymagane).



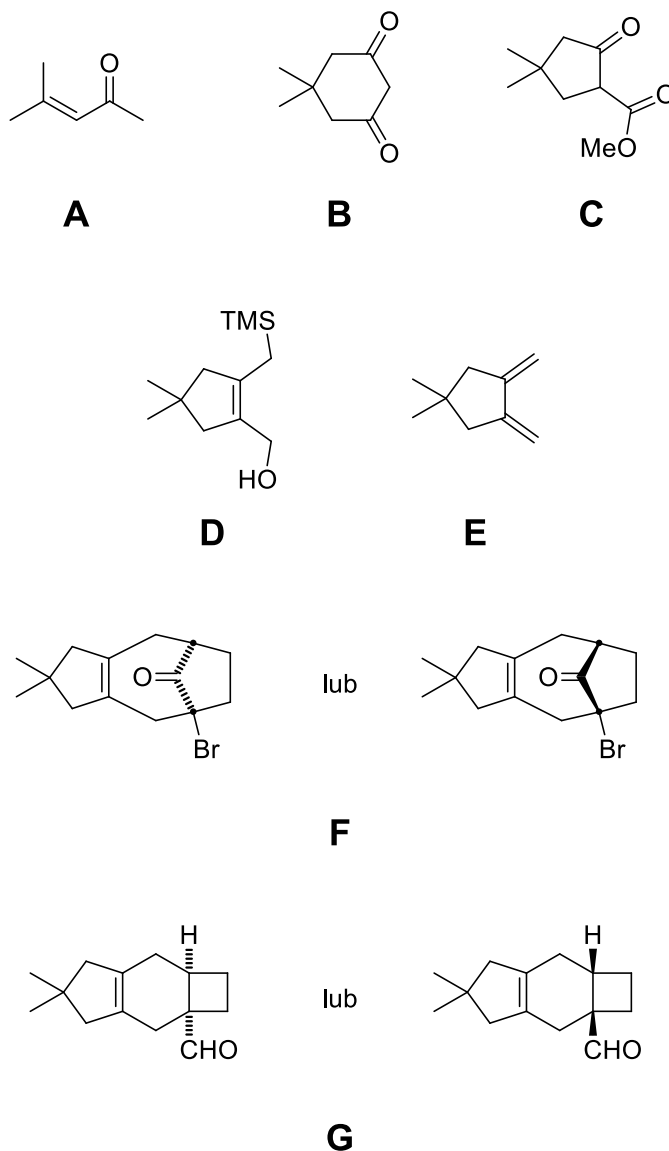
Inne formy rezonansowe nie są punktowane.

*c.* Reakcja z furanem jest przykładem cykloaddycji [4+3], w której furan pełni rolę dienu, a przejściowa forma dipolowa jest analogiem kationu allilowego (dienofilem). Możliwe jest zbliżenie reagentów na dwa sposoby, prowadzące do powstania diastereoizomerycznych adduktów.



- d. • Synteza rozpoczyna się od kondensacji aldolowej dwóch cząsteczek acetonu z utworzeniem tlenku mezytylu (4-metylopent-3-en-2-onu, związek **A**).
- Następnie anion malonianu dietylu przyłącza się na sposób Michaela (addycja sprzężona), po czym następuje podstawienie w obrębie jednej grupy estrowej terminalnym enolanem ketonu (reakcja Claisena w wariacie wewnątrzcząsteczkowym, zwana reakcją Dieckmanna) tworząc sześcioczłonowy związek cykliczny, który ulega hydrolizie i dekarboksylacji do dimedonu (5,5-dimetylocykloheksa-1,3-dionu, związek **B**, widmo  $^{13}\text{C}$  NMR zawiera 5 sygnałów rezonansowych).
  - Azydek tosyłu przenosi w pozycję pomiędzy grupami karbonyłowymi związku **B** grupę  $\text{N}_2$  tworząc diazodiketon. W wyniku naświetlania następuje pierwsze wspomniane w treści zadania przegrupowanie połączone z kontrakcją pierścienia (przegrupowanie Wolffa), którego produktem jest związek **C** (racemat). Podobna transformacja wspomniana była folderze na przykładzie homologacji Arndta-Eisterta.
  - Działanie bezwodnikiem triflowym na **C** wprowadza grupę trifluorometylosulfonową na atom tlenu formy enolowej ketonu, tworząc  $\alpha,\beta$ -nienasycony ester. Związek ten w obecności soli miedzi ulega sprzężonej addycji związku Grignarda z następczą eliminacją dobrej grupy opuszczającej OTf (addycja-eliminacja). W wyniku redukcji glinowodorkiem litu grupa estrowa redukuje się do alkoholu **D**.
  - Działanie na **D** kwasem w obecności krzemionki usuwa grupę silylową i hydroksylową w procesie eliminacji 1,4. Powstaje węglowodór **E**, którego widmo  $^{13}\text{C}$  NMR wykazuje 5 sygnałów rezonansowych. Związek ten jest dienem o „zamrożonej” konformacji *s-cis*, co umożliwia jego selektywne reagowanie w następczym procesie cykloaddycji [4+3].
  - Z 2,5-dibromocyklopentanonu w środowisku zasadowym powstaje forma dipolowa, która przyłącza się do dienu **E**. W tym przypadku (pomijając zabroniony ze względu na symetrię orbitali atak antarafacialny) może utworzyć się tylko jeden addukt **F** (w postaci racematu).
  - W ostatnim etapie, po redukcji grupy karbonyłowej związku **F**, alkohol (w postaci soli potasowej) ulega drugiemu wspomnianemu w treści zadania przegrupowaniu połączone z kontrakcją pierścienia, w wyniku

którego „odtworza się” grupa karbonylowa i odchodzi anion bromkowy. Przegrupowanie to przypomina nieco przegrupowanie quasi-Faworskiego, jednak w tym przypadku alkoholan generowany jest poprzez deprotonowanie alkoholu (a nie addycję do grupy karbonylowej). Jest to przykład przegrupowania semi-pinakolowego, a produktem jest wspomniany trójpierścieniowy, nienasycony aldehyd **G** (w postaci racematu).



Dopuszczalne są inne orientacje i projekcje, o ile odpowiadają tej samej strukturze. Wskazanie stereochemii w związku **C** jest opcjonalne. W strukturach **F** i **G** stereochemia jest wymagana – w przypadku braku wskazania, częściowego wskazania lub nieprawidłowego wskazania przyznajemy 1 markę (za sam szkielet).

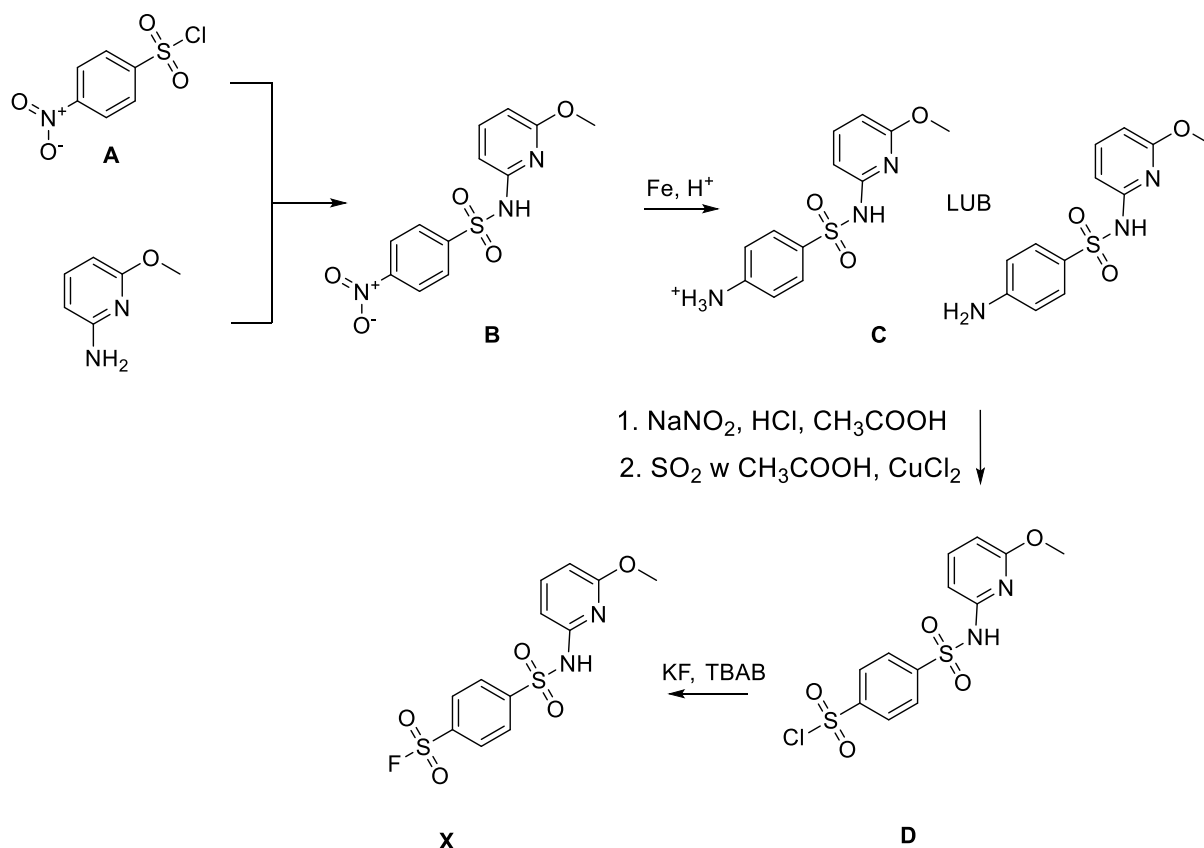
**Punktacja:**

<i>a.</i> Za podanie poprawnego wyjaśnienia.	2 m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie czterech struktur rezonansowych.	4 × 1 m.
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie struktur dwóch możliwych diastereoizomerów (w dowolnej orientacji i sposobie projekcji). Za wskazanie produktu uprzywilejowanego (nazwy <i>endo/egzo</i> nie są punktowane).	2 × 1 m. 1 m.
<i>d.</i> Za poprawne narysowanie struktur związków <b>A-G</b> .	7 × 2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>23 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

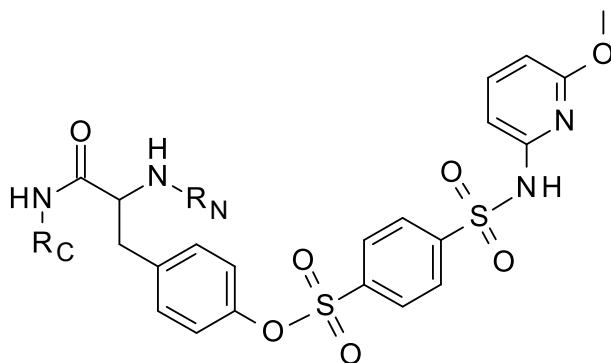
Informacje uzupełniające (niepunktowane): Barry Sharpless (ur. 1941) to jeden z wybitnych chemików, który opracował wiele niezwykle przydatnych reakcji chemicznych powszechnie stosowanych w chemii bioorganicznej. W 2001 Sharpless otrzymał nagrodę Nobla za opracowanie metod stereoselektywnego utleniania, natomiast w roku 2002 Sharpless i współpracownicy, niezależnie od Meldala, opublikowali zastosowanie katalizy jonami miedzi(I) do tworzenia pierścienia 1,2,3-triazolu – reakcji, która jest obecnie powszechnie wykorzystywana do tworzenia związków biologicznie czynnych i biokoniugatów. Jednym z najnowszych osiągnięć jego zespołu jest właśnie opracowanie reakcji SuFEx.

a.



b. Tyrozyna. Z treści zadania wynika, że aminokwas musi mieć właściwości nukleofilowe. Jedynymi aminokwasami znajdującymi się w miejscu aktywnym białka spełniającymi ten warunek są tyrozyna i asparaginian. Jedynie tyrozyna może utworzyć w wyniku reakcji produkt, który jest stabilny w warunkach wodnych.

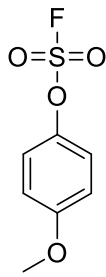
c. Struktura adduktu z białkiem P:



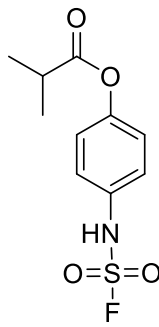
d. Jon fluorkowy ( $F^-$ )

e.  $SO_2F_2$

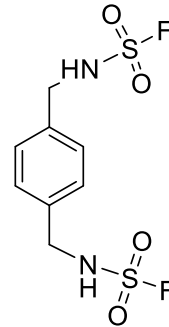
f.



K



L



M

g. Związki typu  $R-SO_2F$  (tak jak w związku **X**) wykazują większą reaktywność niż związki typu  $R-OSO_2F$  (tak jak związku **K**). Przyczyną tego jest obecność dodatkowego atomu tlenu w grupie  $OSO_2F$ , który zmniejsza elektrofilowość atomu siarki.

### Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>A-D</b> oraz <b>X</b> .	5 × 2 m.
b. Za poprawne podanie aminokwasu, który reaguje z związkiem X i uzasadnienie.	1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego adduktu.	2 m.
d. Za poprawną identyfikację.	1 m.
e. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego gazu Y.	1 m.
f. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>K, L, M</b> .	3 × 2 m.
g. Za podanie pochodnych o większej reaktywności i uzasadnienie.	2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>23 m.</b>

### Rozwiązanie zadania 5 – laboratoryjnego

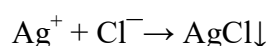
Ad a. równania reakcji zachodzących podczas roztwarzania stopu	punkty	
	REC 1	REC 2
$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$	5 m	
$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$		
$Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$		
$Ni + 4HNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$		
$Sn + 4HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Sn + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3\downarrow + 4NO\uparrow$		
Ad b. pierwiastek i jego forma oznaczany w wagowej metodzie opisanej w treści zadania	REC 1	REC 2
	4 m	
Pierwiastkiem <b>T</b> jest cyna. Po wyprażeniu do stałej masy osad kwasu cynowego(IV) przechodzi w ditlenek cyny wg równania:		
$H_2SnO_3\downarrow \xrightarrow{temp} SnO_2\downarrow + H_2O\uparrow$		
Mnożnik analityczny do przeliczenia ditlenku cyny na cynę metaliczną wynosi $\frac{M_{Sn}}{M_{SnO_2}} = 0,7877$ .		
Uzyskana masa osadu wynosi <b>45,3 mg</b> , co jest równoważne <b>35,7 mg</b> metalu.		

Ad c. Obliczenie liczby milimoli jonów Q w kolbie P, masy Q w stopie (w zaokrągleniu do 0,1 mg), równania zachodzących reakcji, wyprowadzenie wzoru							REC 1	REC 2
							15 m	
Miareczkowane jony	Objętość użytego roztworu cm <sup>3</sup>	Titrant	wskaźnik (obj. w cm <sup>3</sup> )	Substancja pomocnicza (obj.w cm <sup>3</sup> )	Objętości zużytych porcji titranta (cm <sup>3</sup> )	średnia objętość titranta cm <sup>3</sup>	Oznaczono jonów Q w kolbie P	
							mmol	mg
Ag <sup>+</sup>	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe <sup>3+</sup> (2) cyl. m.	-	V <sub>1</sub> 12,55; 12,45; biureta	V <sub>1sr</sub> 12,50	<b>5,00</b>	<b>539,4</b>
Ag <sup>+</sup>	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe <sup>3+</sup> (2) cyl. m.	NaBr (10,0) pip. jm.	V <sub>2</sub> 8,45; 8,55 biureta	V <sub>2sr</sub> 8,50		
<p>Zachodzą reakcje: <math>Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow</math>  <math>Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow</math>  <math>SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow FeSCN^{2+}</math></p> <p>Na podstawie stechiometrii reakcji można zapisać :</p> $n_{Ag^+} = n_{1KSCN} \quad n_{1KSCN} = c_{KSCN} \cdot V_{1KSCN} \text{ w } 25,00 \text{ cm}^3 \text{ roztworu z kolby P}$ $n_{Ag^+} = n_{2KSCN} + n_{NaBr} \quad n_{2KSCN} = c_{KSCN} \cdot V_{2KSCN}$ $n_{1KSCN} = n_{2KSCN} + n_{NaBr} \quad c_{KSCN} \cdot V_{1KSCN} = n_{NaBr} + c_{KSCN} \cdot V_{2KSCN}$ $c_{KSCN} \cdot (V_{1KSCN} - V_{2KSCN}) = n_{NaBr} \Rightarrow c_{KSCN} = \frac{n_{NaBr}}{V_{1KSCN} - V_{2KSCN}}$ <p>w kolbie P jest <math>n_{Ag} = 8 \cdot c_{KSCN} \cdot V_{1KSCN} = \frac{8 \cdot V_{1KSCN} \cdot n_{NaBr}}{V_{1KSCN} - V_{2KSCN}}</math> [mmol]</p> $M_{Ag} = 107,87 \text{ mg/mmol} \quad \text{masa jonów srebra w kolbie P to } \frac{107,87 \cdot 8 \cdot V_{1KSCN} \cdot n_{NaBr}}{V_{1KSCN} - V_{2KSCN}} \text{ [mg]}$								
Ad d. Możliwość zastąpienia bromku sodu chlorkiem sodu							REC 1	REC 2
							3m	
<p>Tiocyanian srebra jest trudniej rozpuszczalny niż chlorek srebra. Podczas miareczkowania mogłoby następować wypieranie jonów chlorkowych z AgCl według równania:</p> $AgCl \downarrow + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow + Cl^-$ <p>Prowadziłoby to do zawyżonego wyniku oznaczania jonów srebra. Bromek srebra jest trudniej rozpuszczalny niż tiocyanian srebra. Bromek srebra (wytrącony po dodaniu NaBr) nie ulega reakcji z titrantem.</p>								



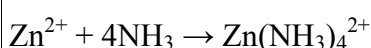
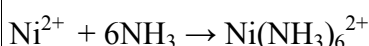
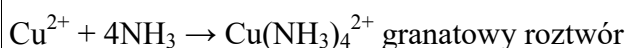
<i>Ad e. kompleksometryczne oznaczanie sumy milimoli jonów X(II), Y(II) i Z(II), równania zachodzących reakcji.</i>						REC 1	REC 1
						15m	
<i>Jony w roztworze miareczkowanym</i>	<i>Objętość pobranego roztworu z kolby P/kolby A cm<sup>3</sup></i>	<i>Titrant/ stężenie mol/dm<sup>3</sup></i>	<i>wskaźnik</i>	<i>Objętości zużytych porcji titranta cm<sup>3</sup></i>	<i>średnia objętość titranta V<sub>3</sub> cm<sup>3</sup></i>	<i>Liczba milimoli w kolbie P jonów X(II) Y(II) i Z(II) mmol</i>	
Cu(II), Ni(II) Zn(II)	z kolby P 25,00 z kolby A 25,00	EDTA 0,0200	mureksyd	16,95; 16,85	16,90	10,82	

Wytrącenie jonów srebra z 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu z kolby P za pomocą 10 cm<sup>3</sup> 5% NaCl.

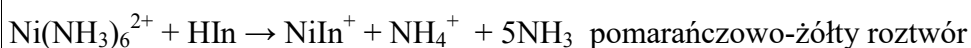


Podczas oznaczania jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II) zachodzą reakcje:

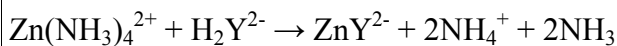
Po dodaniu amoniaku i buforu amonowego:



Po dodaniu metalowskiego wskaźnika:



Odmiareczkowanie za pomocą EDTA:



Na zmiareczkowanie 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu z kolbki A zużywa się V<sub>EDTA</sub> titranta. Po uwzględnieniu równań zachodzących reakcji można zapisać:

$$n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{Cu}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \quad \text{stąd w kolbce A} \quad n_{\text{A,Me}} = 4 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

$$\text{stąd w kolbce P} \quad n_{\text{P,Me}} = 8 \cdot n_{\text{A,Me}} = 32 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = 32 \cdot 0,02 \cdot 16,90 = 10,816 \text{ [mmol]}$$

<i>Ad f. Spektrofotometryczne wyznaczenie stężenia molowego jonów X(II) i Y(II) w kolbie P</i>		REC 1	REC 2
		8m	

Absorbancja próbki dla 657 nm, 722 nm i 810 nm to odpowiednio **0,2009; 0,4908; 0,6786**

Długość drogi optycznej to **2,00 cm**

Obliczenie molowych współczynników absorpcji i rozwiązanie układu równań

	657 nm	722 nm	810 nm	$A_{\text{sum}, 657} = A_{\text{Cu}, 657} + A_{\text{Ni}, 657}$	$A_{\text{P}, 657} = \epsilon_{\text{Cu}, 657} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 657} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$
$\epsilon_{\text{Ni}}$	1,989	2,280	0,819	$A_{\text{sum}, 722} = A_{\text{Cu}, 722} + A_{\text{Ni}, 722}$	$A_{\text{P}, 722} = \epsilon_{\text{Cu}, 722} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 722} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$
$\epsilon_{\text{Cu}}$	3,365	8,591	12,218	$A_{\text{sum}, 810} = A_{\text{Cu}, 810} + A_{\text{Ni}, 810}$	$A_{\text{P}, 810} = \epsilon_{\text{Cu}, 810} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 810} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$

$0,2009/2 = c_{Cu} \cdot 3,365 + c_{Ni} \cdot 1,989$ $0,6786/2 = c_{Cu} \cdot 12,218 + c_{Ni} \cdot 0,819$ $c_{Cu} = 0,02750 \text{ mol/dm}^3;$ $c_{Ni} = 0,00397 \text{ mol/dm}^3$	$0,4908/2 = c_{Cu} \cdot 8,591 + c_{Ni} \cdot 2,280$ $0,6786/2 = c_{Cu} \cdot 12,218 + c_{Ni} \cdot 0,819$ $c_{Cu} = 0,02750 \text{ mol/dm}^3;$ $c_{Ni} = 0,00400 \text{ mol/dm}^3$
--	--

Ad g. Obliczenie procentowej zawartości wymienionych w treści zadania metali w badanym stopie	REC 1	REC 1
	10 m	

Masa stopu to **1,275 g**.  
Liczba milimoli Cu(II) - **5,50** ; liczba milimoli Ni(II) - **0,797**  
Obliczenie liczby moli Zn(II) w kolbie **P**  $n_{Zn} = 10,816 - (5,50 + 0,797) = 4,52$  [mmol]  
 $M_{Cu} = 63,54 \text{ g/mol}$        $M_{Ni} = 58,21 \text{ g/mol}$        $M_{Zn} = 65,37 \text{ g/mol}$

Pierwiastek	Q Ag	Y Cu	X Ni	T Sn	Z Zn
ilość, mg	<b>539,4</b>	<b>349,5</b>	<b>46,4</b>	<b>35,7</b>	<b>295,5</b>
zawartość, %	<b>42,31</b>	<b>27,41%</b>	<b>3,64%</b>	<b>2,80%</b>	<b>23,18%</b>