



ETAP II 30.01.2021

Zadania (część I)

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 14:00

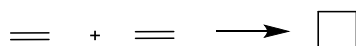
Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

PUNKTACJA KOŃCOWA: Zadania 1-4 po **25 pkt.**, zadanie 5 „laboratoryjne” **30 pkt.**
łącznie **130 pkt.**

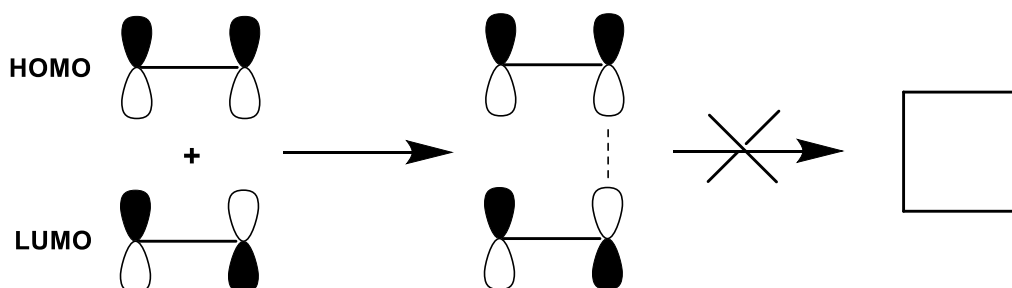
ZADANIE 1

Teoria orbitali molekularnych

Teorię orbitali molekularnych można zastosować m.in. do przewidywania przebiegu reakcji chemicznych. Jednym z najbardziej znanych przykładów jest zastosowanie tej metody do reakcji cykloaddycji, co można wyjaśnić dla hipotetycznej reakcji dwóch cząsteczek etylenu:



Mechanizm reakcji cykloaddycji zakłada, że aby mogła ona zajść, orbital 2p, z którego powstaje LUMO jednej z cząsteczek musi „pasować” do orbitalu 2p tworzącego HOMO drugiej cząsteczki, tzn. orbitale 2p muszą być skierowane do siebie częściami o tym samym znaku funkcji falowej (dodatnim lub ujemnym). Dla powyższego przykładu mamy następującą sytuację:



(gdzie czarny kolor odpowiada np. znakowi dodatniemu, a biały – ujemnemu) i reakcja ta nie zachodzi w warunkach termicznych (tzn. gdy substraty są aktywowane termicznie).

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla innych układów z podwójnymi wiązaniami.

Polecenia:

Dla cząsteczki 1,3-butadienu:

- a. (4 m.) Narysuj schematyczny wykres zawierający cztery ułożenia orbitali 2p w orbitale molekularne o najniższej energii i zaznacz obsadzenie elektronów na tych orbitalach (konfigurację elektronową).
- b. (1 m.) Narysuj dwie struktury rezonansowe.
- c. (1 m.) Podaj, czy elektrony na orbitalach p w tym układzie są zdelokalizowane i czy oczekujesz że 1,3-butadien jest aromatyczny lub antyaromatyczny.
- d. (4 m.) Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy cząsteczką 1,3-butadienu a cząsteczką etylenu (reakcja Dielsa-Aldera), której produktem jest cykloheksen.
Na podstawie tego schematu ustal i skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych.
- e. (4 m.) Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu prowadzącej do 1,5-cyklooktadienu (przez cykloaddycję [4+4]).
Na podstawie tego schematu odpowiedz, czy jest możliwe, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych
- f. (4 m.) Czy w reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu możliwy jest inny rodzaj cykloaddycji, prowadzący do innego produktu? Odpowiedź uzasadnij za pomocą schematów reakcji analogicznych do reakcji cykloaddycji dwóch cząsteczek etylenu.
- g. (1m.) Wyjaśnij czy cząsteczka 1,2-butadienu będzie miała podobny układ orbitali molekularnych i podobną reaktywność w reakcji cykloaddycji?

Rozważ dodatkowo możliwość zajścia podobnej reakcji w specyficznych warunkach, tzn.:

- h. (6 m) Załóż, że w jednej z cząsteczek etylenu nastąpiło wzbudzenie elektronu, tzn. po naświetleniu promieniami UV jeden z elektronów z podwójnie obsadzonego orbitalu o najwyższej energii „przeskoczył” na orbital o wyższej energii. Czy w takim przypadku (tzw. cykloaddycja fotochemiczna, w której substraty są aktywowane fotochemicznie, zamiast drogi termicznej) reakcja pomiędzy dwoma cząsteczkami etylenu, w której powstaje cyklobutan jest możliwa do przeprowadzenia?
Uzasadnij swoją odpowiedź za pomocą odpowiedniego schematu reakcji z orbitalami molekularnymi.

Uwaga: Na każdym schemacie reakcji z orbitalami molekularnymi pamiętaj o narysowaniu również wzoru strukturalnego produktu (schemat podany w zadaniu).

ZADANIE 2

Proste związki węgla – budowa elektronowa i właściwości

W zamkniętej ampule umieszczono stechiometryczną ilość wapnia oraz grafitu i ogrzewano w temperaturze powyżej 2000 °C w atmosferze argonu. W wyniku reakcji otrzymano krystaliczną sól **A** o strukturze wywodzącej się z chlorku sodu. W odróżnieniu od NaCl związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym ze względu na wydłużenie jednej z krawędzi komórki elementarnej, spowodowane niesferyczną budową anionu w soli **A**.

Na skalę przemysłową związek **A** wytwarzany jest w piecach elektrycznych z koksu i wapna palonego w temperaturze powyżej 2200 °C. Produkt techniczny ma barwę szarą i jest zanieczyszczony, m.in. fosforem wapnia oraz węglikiem krzemu (związek **B**). Techniczny związek **A** ulega reakcji z azotem, w wyniku której powstaje sól **C**, zawierająca w swoim składzie aniony izoelektronowe z ditlenkiem węgla(IV). Związek **C** obecnie jest używany jako nawóz sztuczny o nazwie azotniak, dostarczający do gleby azot i wapń, ale ze względu na wysoką cenę i ograniczone zastosowanie jego zużycie maleje. W przeszłości związek ten był substratem do otrzymywania amoniaku. Związek **B** jest półprzewodnikiem i jest stosowany m.in. jako materiał do wyrobu elementów grzejnych w piecach elektrycznych (tzw. sylity). Związek ten wykazuje bardzo dużą twardość zbliżoną do diamentu, dlatego stosowany jest także jako materiał szlifierski. Związek **B** występuje w kilku odmianach polimorficznych. Odmiana β , krystalizująca w układzie regularnym, ma sieć przestrzenną o strukturze blendy cynkowej (ZnS). Strukturę tę można wyprowadzić ze struktury diamentu – zastępując co drugi atom węgla atomem krzemu. Substancja **B** charakteryzuje się bardzo dużą odpornością na czynniki chemiczne i nie ulega hydrolizie.

W reakcji pomiędzy metalicznym potasem i grafitem, prowadzonej w atmosferze argonu w temperaturze około 300 °C powstaje jonowy związek **D** o barwie brązowej. Struktura związku **D** wywodzi się z heksagonalnej odmiany grafitu, w którym jony potasu rozdzielają płaskie warstwy podsieci anionowej (dlatego też nazywany jest interkalatem grafitu). Kationy potasu zlokalizowane są w warstwach równoległych do płaszczyzny sieciowej (0 0 1) i umieszczone są na wysokości 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oraz $\frac{3}{4}$ komórki elementarnej. Związek **D** krystalizuje w układzie rombowym, a na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów 2θ do 30° refleksy pochodzące od tej fazy występują dla kątów 16.56° , 21.25° , 22.47° , 24.32° i 29.56° . Na podstawie wykonanego wskaźnikowania dyfraktogramu refleksom przypisano następujące wartości ($h k l$): (0 0 4), (1 1 1), (0 2 2), (1 1 3) i (1 1 5). Interkalat **D** jest bardzo reaktywny, m.in. ulega bardzo gwałtownej reakcji z wodą, w wyniku czego powstaje bezbarwny, bezwonny gaz. Z powodu bardzo dużej reaktywności związek **D** jest wykorzystywany m.in. w syntezie organicznej. Przewodność właściwa związku **D**, podobnie jak grafitu, wykazuje znaczną anizotropię. W warstwach podsieci anionowej jest bardzo wysoka (wyższa niż w warstwach czystego grafitu) i wynosi $1,1 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 25 °C. Próbkę interkalatu **D** o masie

1,243 g poddano bardzo ostrożnej reakcji z nadmiarem wody. W wyniku zachodzącej reakcji powstały gaz zajął objętość 103 cm^3 w przeliczeniu na warunki normalne.

Polecenia:

- a.* (2 m) Podaj wzory sumaryczne związków **A** oraz **C**.
- b.* (2 m) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji hydrolizy związku **A**. Wyjaśnij jakim reagentem w tej reakcji jest woda w myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego.
- c.* (4 m) Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną anionów obecnych w strukturze związków **A** i **C**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorach elektronowych.
- d.* (4 m) Podaj jaką hybrydyzację można przypisać atomom krzemu oraz węgla w związku **B** i omów wiązania występujące w tym związku. Wymień czynniki odpowiedzialne za dużą twardość tej substancji.
- e.* (2 m) Zapisz zbilansowane równanie reakcji umożliwiającej otrzymanie amoniaku ze związku **C**.
- f.* (6 m) Omów wiązania i budowę przestrzenną heksagonalnej odmiany grafitu. Na podstawie budowy elektronowej wyjaśnij przyczyny dużej anizotropii przewodnictwa elektrycznego w graficie.
- g.* (3 m) Określ stechiometrię związku **D**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- h.* (2 m) Podaj zbilansowane równanie reakcji hydrolizy związku **D** zapisane w formie cząsteczkowej oraz określ jakim reagentem w tej reakcji jest ten związek.
- i.* (3 m) Wyjaśnij przyczynę większego przewodnictwa właściwego związku **D** w porównaniu do przewodnictwa grafitu.
- j.* (4 m) Wyznacz odległości pomiędzy warstwami anionów w strukturze związku **D** (wynik podaj w pikometrach).

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

C – 12,01; H – 1,008; O – 16,00; K – 39,10; Si – 28,09

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m=22,41\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

ZADANIE 3

Związki organiczne o właściwościach kwasowych

Tytułowe związki najbardziej kojarzą się z kwasami karboksylowymi, jednak właściwości kwasowe wykazuje także wiele innych klas związków organicznych, które nie zawierają grupy karboksylowej. Niektóre z nich odgrywają ważną rolę zarówno w układach biologicznych jak i syntezie organicznej.

Związki organiczne **A – F** wykazują właściwości kwasowe w szerokim zakresie mocy (pK_a od około 10 do -3), przy czym ich kwasowość rośnie od **A** do **F**, ale niekiedy różnice są niewielkie, tak jak pomiędzy **D** i **E**. Masa molowa najlżejszego z nich wynosi $122 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Związki **A – F** mają kilka istotnych cech wspólnych:

- Reagują z roztworem NaOH tworząc odpowiednie sole.
- Wszystkie są pochodnymi benzenu i zawierają tyle samo atomów węgla w cząsteczce.
- Z widm ^{13}C NMR wynika, że we wszystkich związkach występuje po pięć nierównocennych grup atomów węgla.
- W skład ich cząsteczek wchodzi również wodór i tlen, ten ostatni w ilości od dwóch do trzech atomów, przy czym nie występują w nich mostki tlenowe.

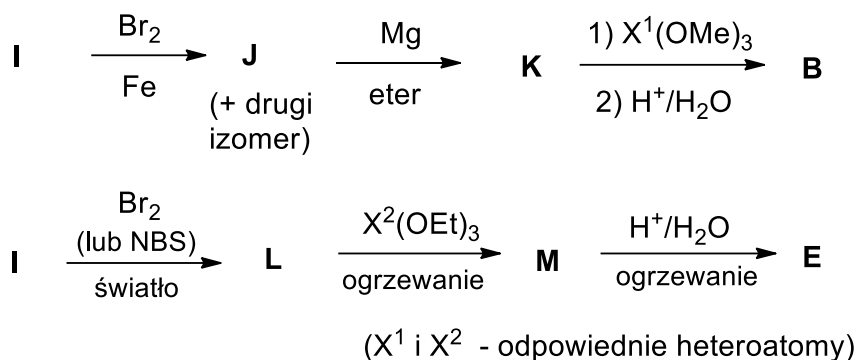
Na podstawie widm protonowych można stwierdzić, że grupy metylowe (CH_3) występują tylko w związkach **A**, **B**, **D** i **F**.

Tylko związki **A** i **C** zbudowane są z trzech pierwiastków. Pozostałe natomiast zawierają jeden atom dodatkowego pierwiastka (tzw. heteroatom), który tworzy wiązania z atomami węgla oraz tlenu. Tymi dodatkowymi pierwiastkami mogą być bor, azot, fosfor i siarka.

| Związek z heteroatomem | B | D | E | F |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Zawartość (% masowy) czwartego pierwiastka (heteroatomu) | 7,95% | 20,56% | 18,02% | 18,65% |

W wyniku ogrzewania kwasu **C** z czynnikami odwadniającymi (np. P_2O_5) powstaje związek **G**, który następnie w obecności zasady (np. Et_3N) reaguje z **A** tworząc produkt **H** o masie molowej $228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zawierający 10 pików w widmie ^{13}C NMR.

Syntezę kwasów **B - F** można przeprowadzić wychodząc z pewnego popularnego węglowodoru **I** zawierającego 91,30%_{mas} węgla. Do otrzymania związków **B** i **E** (schemat 1) użyto pochodnych typu $\text{X}(\text{OR})_3$ gdzie **X** oznacza odpowiednie heteroatomy. Ponadto wiadomo, że działając na kwas **F** np. PCl_5 , a następnie cynkiem można otrzymać związek **D**.



Schemat 1.

Polecenia:

- a.* (11 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **A – F** oraz **I**.
- b.* (18 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A – F**.
- c.* (9 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **G – M**.
- d.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu monobromowania (+ Br₂) związku **H**.
- e.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu powstałego w wyniku ogrzewania związku **H** w obecności kwasu Lewisa np. TiCl₄.
- f.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny głównego produktu nitrowania (stęż. HNO₃/H₂SO₄) estru metylowego kwasu **C**, wiedząc że produkt tej reakcji zawiera 7,73%_{mas} azotu.
- g.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji związku **B** z **J** wobec katalizatora palladowego i zasady (np. K₂CO₃).
- h.* (2 m.) Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji soli sodowej kwasu **D** ze związkiem **L**. Powstaje tam również NaBr. Produkt organiczny tej reakcji jest achiralny i nie ulega hydrolizie.
- i.* (2 m.) Podaj wzór strukturalny produktu reakcji związku **M**, do którego dodano wodorek sodu (1 mol), a następnie aldehyd benzoesowy.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0 oraz B – 10,8; N – 14,0; P – 31,0, S – 32,1 i Br – 79,9.