



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 2θ do 45° zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz tylko jeden bardzo słaby refleks od nieznaczonej domieszki nieprzereagowanego magnezu ($<2\%$). Refleksy występowały dla kątów 2θ : (1) 24.18° , (2) 27.99° , (3) 36.61° , (4) 36.94° , (5) 40.00° , (6) 42.92° . 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°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.

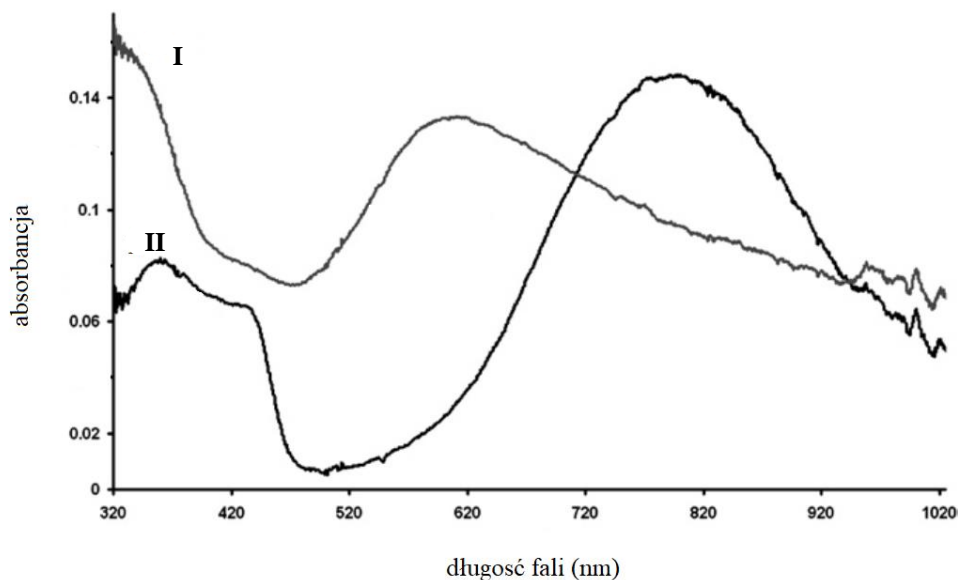
Polianilinę, w postaci soli, otrzymano przez dodanie 1 cm^3 aniliny do 250 cm^3 kwasu solnego o stężeniu $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, a następnie kilku gramów nadsiarczanu potasu. Kilka kropli otrzymanego roztworu umieszczono na szklanej płytce pokrytej cienką warstwą przewodzącego prąd elektryczny tlenku 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 ΔE 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 ΔE 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 ΔE pomiędzy płytką z polimerem a elektrodą kalomelową (V)	barwa	forma polianiliny
0,4	zielona	A
-0,2	żółta	B
0,8	granatowa	C

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 $\lambda = 420-470$ nm postrzegamy jako kolor niebieski; $\lambda = 500-530$ nm zielony; $\lambda = 560-600$ nm pomarańczowy; $620-780$ 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⁻¹.

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

ΔE [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

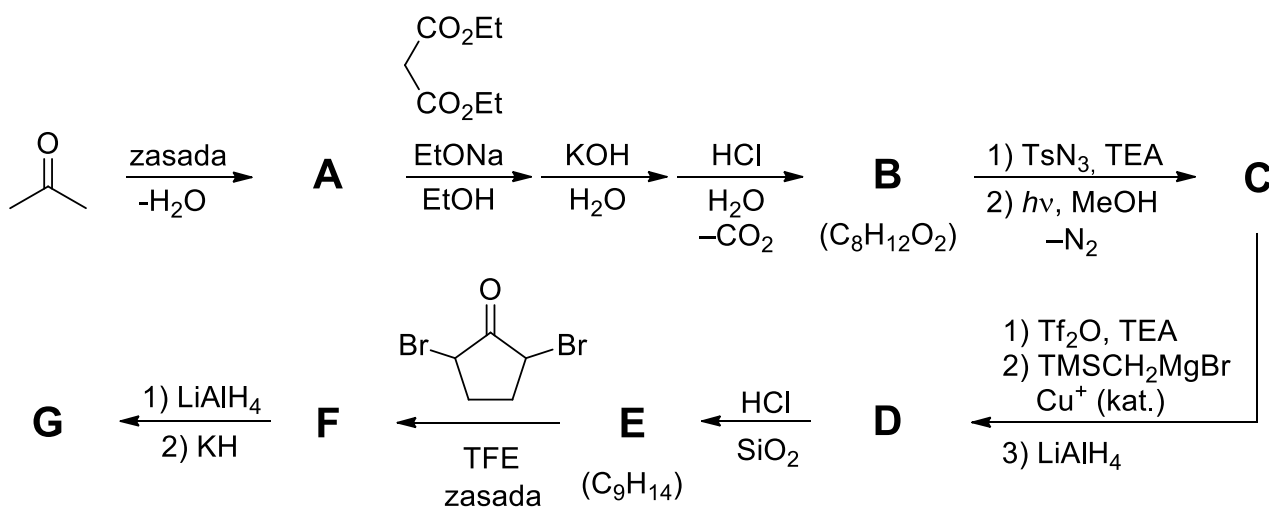
Choroba srebrnych liści

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 (4π), 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}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*-CH₃C₆H₄SO₂-); Tf – grupa triflowa, (CF₃SO₂-); TEA – trietyloamina (NEt₃); TMS – grupa trimetylosililowa, (CH₃)₃Si-; TFE – trifluoroetanol (CF₃CH₂OH, rozpuszczalnik).