



PROSIMY O BARDZO UWAGNĄ LEKTURĘ PONIŻSZEGO TEKSTU

INFORMACJA DLA UCZNIÓW PRZYGOTOWUJĄCYCH SIĘ DO UDZIAŁU W 69. OLIMPIADZIE CHEMICZNEJ

W zawodach olimpijskich mogą brać udział uczniowie wszystkich szkół ponadpodstawowych, w tym techników chemicznych, a także uczniowie klas szkół podstawowych. **Udział w zawodach oznacza zaakceptowanie Regulaminu Olimpiady i wymaga zarejestrowania się na stronie internetowej www.olchem.edu.pl do dnia 21.10.2022 r.** Kwalifikacja do zawodów w etapie wstępnym polega na obowiązkowym rozwiązaniu zadań, zawartych w części A niniejszego Informatora i przekazaniu pisemnych rozwiązań nauczycielowi do zatwierdzenia. Prace te muszą być podpisane imieniem i nazwiskiem zawodnika. Należy także podać swój numer telefonu i adres e-mail. Pozytywnie ocenione prace nauczyciele przesyłają następnie do odpowiednich Komitetów Okręgowych, do dnia 28.10.2022 r.

Startujących w zawodach (I etap) obowiązywać będzie znajomość chemicznej analizy jakościowej i całego materiału objętego programem klas liceum ogólnokształcącego z rozszerzonym programem chemii, niezależnie od profilu klasy, do której uczęszcza zawodnik, ze szczególnym uwzględnieniem tematyki sygnalizowanej w zadaniach w części A folderu. Od uczestników wyższych etapów (II i III) wymagana jest także znajomość podstaw analizy ilościowej, elektrochemii, kinetyki, termodynamiki chemicznej, analizy spektralnej UV-VIS, IR, NMR, emisyjnej spektrometrii atomowej, spektroskopii mas oraz podstaw analizy rentgenograficznej kryształów w stopniu sygnalizowanym w zadaniach części B niniejszego folderu.

Zawodnicy wszystkich etapów powinni także wykazywać się znajomością nazewnictwa chemicznego (systematycznego i zwyczajowego) oraz umiejętnością zapisu równań reakcji chemicznych, także w postaci jonowej. W swoich pracach uczniowie powinni zwracać uwagę na poprawność języka oraz zwięzłość wypowiedzi. Z własnych kalkulatorów można korzystać tylko w trakcie zawodów I etapu.

ZALECANA LITERATURA

- 1) Podręczniki CHEMII i BIOLOGII do LO. (zakres rozszerzony) wydane po 2000;
- 2) „Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych”, PWN, Warszawa 2014;
- 3) Bielański A., „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN, Warszawa 2002 lub 2005;
- 4) McMurry J., „Chemia organiczna”, PWN, Warszawa 2012;
- 5) Morrison R.T., Boyd R.N., „Chemia organiczna”, PWN Warszawa 2013;
- 6) Atkins P. W., „Podstawy chemii fizycznej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002;
- 7) Galus Z. (red.), „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej”, PWN Warszawa 2005;
- 8) Hulanicki A., „Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej”, PWN Warszawa 1992;
- 9) Polskie Towarzystwo Chemiczne, „Nomenklatura związków nieorganicznych”, Ossolineum 1988;
- 10) Szmaj Z., Lipiec T., „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”, PZWL, Warszawa 1988;
- 11) Woliński J., Terpiński J., „Organiczna analiza jakościowa”, Warszawa 1985;
- 12) Vogel A. „Preparatyka Organiczna”, Rozdział VII, WNT, Warszawa 1984 lub 2006;
- 13) Berg J.M., Stryer L., Tymoczko J.L., „Biochemia”, PWN 2011;
- 14) Filipowicz B., Więckowski W. „Biochemia”, t. 1,2 PWN 1990;
- 15) „Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań z chemii ogólnej i analitycznej nieorganicznej”, Praca zbiorowa pod red. Śliwy A., Wydanie II, PWN, Warszawa 1987;
- 16) Minczewski J., Marczenko Z., „Chemia Analityczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001, 2005;
- 17) Kołodziejczyk A., „Naturalne Związki Organiczne”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2012;
- 18) Pigoń K., Ruziewicz Z., „Chemia Fizyczna”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2005;
- 19) Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P., „Chemia organiczna”, WNT, 2010;
- 20) Szczepaniak W. „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- 21) Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- 22) „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, Praca zbiorowa pod red. Zielińskiego W. i Rajcy A., WNT, Warszawa 1995.
- 23) Jones L., Atkins P., Leroy L., „Chemia ogólna”, 2020, Wydawnictwo Naukowe PWN
- 24) Housecroft E., Sharpe A.G. “Inorganic Chemistry” (wydanie 4 + późniejsze) Pearson, Prentice Hall, 2012. Opcjonalny rekomendowany podręcznik..

Krótką informacją o 68. Olimpiadzie Chemicznej

W I etapie 68. Olimpiady Chemicznej uczestniczyło 748 uczniów. Największą liczbę punktów – 98,55 (na 100 pkt. możliwych do zdobycia) uzyskał: **Michał Lipiec**, uczeń 2 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie.

W II etapie wzięło udział 224 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) i jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt). Najwyższą lokatę z wynikiem 115,21 pkt. uzyskał **Michał Lipiec**, uczeń 2 klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie.

Do III etapu Olimpiady przystąpiło 92 uczniów. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych (100 pkt.) oraz dwa zadania laboratoryjne (60 pkt.). Najlepszy wynik – 145,30 pkt. uzyskał **Roman Buksak**, uczeń 3 klasy II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I w Szczecinie. Komitet Główny Olimpiady Chemicznej przyznał tytuły Laureatów 29 uczestnikom III etapu, a 7 zawodników zostało wyróżnionych. 11 czerwca 2022 roku odbyło się uroczyste zakończenie 68. Olimpiady Chemicznej.

Zwycięzcą 68. Olimpiady Chemicznej został:

ROMAN BUKSAK

z 3 klasy II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I w Szczecinie

nauczyciel: mgr Teresa Kołogrecka-Bajek

Lista Laureatów i Wyróżnionych 68. Olimpiady Chemicznej

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	Buksak	Roman	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
2	Lipiec	Michał	2	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
3	Sukiennik	Adam	3	Publiczne Liceum Ogólnokształcące Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
4	Illinicz Zeydel	Karol	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk
5	Skubis	Piotr	3	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska dr Andrzej Wolan
6	Duch	Dominik	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego	Bochnia	mgr Ewa Kawula
7	Wróblewski	Mateusz	3	III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin lic. Wojciech Jankowski
8	Twarowski	Stefan	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	Tomasz Motyczyński mgr Agnieszka Kuś
9	Dzielak	Hubert	3	Zespół Szkół Ogólnokształcących Nr 2	Białystok	mgr Joanna Teul dr hab. Izabela Dobrzyńska
10	Dąbrowska	Karolina	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Robert Ambroziak
11	Biegański	Mikołaj	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr. Anna Kończyk
12	Żelewska	Zofia	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk mgr Agata Jagielska
13	Tokarska	Julia	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
14	Kawka	Aleksandra	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Lublin	mgr Piotr Jakubiec
15	Szpak	Maciej	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk

16	Olbrys	Piotr	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. . Stanisława Staszica	Warszawa	mgr. inż. Agnieszka Kuś Jakub Narodowicz
17	Kiszka	Mikołaj	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Bohaterów Porytowego Wzgórza	Janów Lubelski	mgr Piotr Jakubiec
18	Różański	Szymon	3	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska dr Andrzej Wolan
19	Masternak	Jakub	3	Zespół Szkół Nr 2	Opatów	mgr Barbara Szczechura mgr Mikołaj Zgorzelak
20	Szymczyk	Bartłomiej	2	I Liceum Ogólnokształcące im. B. Chrobrego	Piotrków Tryb.	mgr Ewa Suska
21	Multan	Maciej	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk dr Joanna Krzeszczakowska
22	Ochocka	Pola	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. . Stanisława Staszica	Warszawa	Jakub Narodowicz mgr inż. Agnieszka Kuś
23	Pizoń	Aleksander	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Walerego Wróblewskiego	Gliwice	mgr. inż. Małgorzata Konieczna dr Arkadiusz Owczarek
24	Cisek	Filip	3	I Liceum Ogólnokształcące im. im. Mikołaja Kopernika	Krosno	mgr Kamil Serafin
25	Zantowicz	Wiktor	3	III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Justyna Raulin lic. Wojciech Jankowski
26	Kieres	Zuzanna	3	Liceum Ogólnokształcące im. Św. Jadwigi Królowej	Kielce	dr Agnieszka Puchała mgr Jadwiga Cyrson
27	Dąbrowski	Dawid	3	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk
28	Nowakowski	Maksymilian	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. . Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
29	Arski	Piotr	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Adama Mickiewicza	Białystok	dr hab. Izabela Dobrzyńska

Zawodnicy wyróżnieni

1	Reczek	Wojciech	3	Katolickie Centrum Edukacyjne Caritas Archidiecezji Krakowskiej	Kraków	dr Agnieszka Kowalewska
2	Siąkała	Kacper	4	Zespół Szkół Nr 6 im. Króla Jana III Sobieskiego	Jastrzębie-Zdrój	mgr Jerzy Maduzia mgr Edyta Kozielska
3	Warda	Mikołaj	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Wiesława Kimizuka
4	Woszczyk	Maciej	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Łódź	mgr inż. Maciej Sienkiewicz dr inż. Justyna Staluska
5	Krajnik	Jakub	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego	Gdańsk	mgr Piotr Mazur
6	Rubelowski	Michał	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Cypriana Kamila Norwida	Bydgoszcz	dr Mariusz Dąbrowski
7	Jurczak	Jakub	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś

Skład reprezentacji na 54. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Chinach

Olimpiada odbędzie się w trybie zdalnym

1. Michał Lipiec	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków
2 Adam Sukiennik	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej	Łódź
3. Roman Buksak	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin
4. Dominik Duch	I Liceum Ogólnokształcące im. Króla Kazimierza Wielkiego	Bochnia

Krótką informacją o 53. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej

53. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), zorganizowana przez ośrodki akademickie z regionu Kansai (Japonia), odbyła się w dniach 23 lipca – 2 sierpnia 2021 r. Wzięło w niej udział 309 zawodników z 79 krajów. Zawody przeprowadzono zdalnie w dniu 28 lipca 2021 r.

W skład polskiej reprezentacji wchodził:

1. **Bruno Skoczeń** z XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 4. miejsca 67. Olimpiady Chemicznej oraz finalista (28. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej (nauczyciel: mgr inż. Agnieszka Kuś)
2. **Michał Lipiec** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie, laureat 3. miejsca 67. Olimpiady Chemicznej oraz finalista (3. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej, Zdobywca brązowego medalu w 52 IChO (nauczyciele: dr Wojciech Przybylski, mgr Iwona Król, Tomasz Ślusarczyk);
3. **Adam Sukiennik** z Publicznego LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi, laureat 5. miejsca 67. Olimpiady Chemicznej, finalista (2. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej oraz laureat 14. miejsca 65. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz, dr Krzysztof Klimaszewski);
4. **Jakub Kwiatkowski** z Uniwersyteckiego LO w Toruniu, laureat 5. miejsca 67. Olimpiady Chemicznej oraz finalista (17. miejsce) 66. Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan).

Opiekunami naszej reprezentacji (i zarazem – członkami Międzynarodowego Jury) było dwoje pracowników naukowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: **prof. dr hab. Marek Orlik** (przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej) i **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik** (wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego), a obserwatorem naukowym był dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii UW. Zawodnicy rozwiązywali 9 zadań teoretycznych. Pierwsze miejsce w klasyfikacji indywidualnej zdobył Shu Yang (Chiny). Na następnych trzech pozycjach ułokowali się również zawodnicy z Chin.

Wszyscy nasi zawodnicy zdobyli medale:

1. **Michał Lipiec** – **srebrny** medal (39. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Bruno Skoczeń** – **srebrny** medal (64. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Jakub Kwiatkowski** – **srebrny** medal (99. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Adam Sukiennik** – **brązowy** medal (154. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

ZADANIE A1

Słabe kwasy

Stopień dysocjacji (α) słabych kwasów zależy od ich stężenia analitycznego (czyli sumarycznego stężenia wszystkich form danego kwasu).

Polecenia:

Oblicz stopień dysocjacji oraz pH roztworów podanych kwasów o stężeniach $c_1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz $c_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:

- a. kwas octowy ($pK_a = 4,76$)
- b. kwas szczawiowy ($pK_{a1} = 1,27$, $pK_{a2} = 4,28$)

Podaj, jakie warunki powinny być spełnione, aby można było stosować odpowiednie przybliżenia.

ZADANIE A2

Fosforany(V)

Próbkę metalicznego magnezu o masie 413 mg rozтворzono w kwasie solnym o stężeniu $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a powstały roztwór zobojętniono 20,0 ml roztworem amoniaku o stężeniu $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (stechiometryczną ilością potrzebną do zobojętnienia nadmiaru kwasu) i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 100 cm^3 , uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Do dwóch zlewek przeniesiono po 25 cm^3 otrzymanego roztworu, dodano po 20 cm^3 amoniaku o stężeniu $13 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a do zlewki pierwszej dodatkowo 4,6 g stałego chlorku amonu. Następnie do obu zlewek wkroplono po 20 cm^3 roztworu wodorofosforanu(V) diamonu o stężeniu $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, co spowodowało wytrącenie białych osadów fosforanów(V), które oddzielono, przemyto i wysuszono w temperaturze pokojowej. Produktem reakcji w zlewce pierwszej była sześciowodna sól **A**, natomiast ze zlewki drugiej wydzielono uwodnioną sól **B** o masie 0,577 g. Wydzielone kryształy przeniesiono (w całości) do tygli i wyprażono w temperaturze 1000°C w atmosferze powietrza. Produktem rozkładu termicznego soli **A** był związek **C**, a ze związku **B** powstała sól **D**. Ich masy wyniosły odpowiednio 0,473 g i 0,372 g. Produkty gazowe powstające podczas prażenia tych soli przepuszczono przez płuczki z wodą, a po zakończeniu rozkładu, do roztworów dodano po kilka kropel fenoloftaleiny. Roztwór z pierwszej płuczki (nasycanej produktami gazowymi powstającymi w wyniku rozkładu soli **A**) zabarwił się na różowo, w odróżnieniu od drugiej płuczki, w której roztwór był bezbarwny, również po dodaniu fenoloftaleiny.

Polecenia:

- a. Podaj wzór związku **A**.
- b. Podaj równania reakcji zachodzących podczas prażenia związku **A** w temperaturze 1000°C .
- c. Potwierdź wzór związku **C** przedstawiając stosowne obliczenia.
- d. Wyjaśnij, dlaczego roztwór uzyskany w wyniku nasycania wody produktami gazowymi powstałymi podczas rozkładu soli **A** przyjmuje barwę malinową. Podaj równanie reakcji równowagowej, która wyjaśni odczyn tego roztworu.

- e. Oblicz stopień uwodnienia związku **B** i podaj jego wzór sumaryczny.
- f. Oblicz pH roztworu w zlewce, z której wytrąciła się sól **A**.
- g. Wyjaśnij dlaczego podczas strącania jonów Mg^{2+} w postaci soli **A** istotne jest utrzymywanie właściwego odczynu roztworu.
- h. Narysuj budowę przestrzenną anionów w solach **C** oraz **D**.

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

H – 1,008, O – 16,00, N – 14,01, Mg – 24,30, P – 30,97, Cl – 35,45

$\text{p}K_{\text{b}}(\text{NH}_3) = 4,75$, $K_{\text{w}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$

ZADANIE A3

Najgęstszy gaz obserwowany w warunkach pokojowych

Substancje chemiczne - pierwiastki i ich związki - charakteryzowane są przez wiele parametrów fizykochemicznych. Związkiem, który w temperaturze powyżej $17,5^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1 atmosfery jest gazem i ma największą znaną w tych warunkach gęstość jest heksafluorek wolframu(VI). Jego gęstość w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara równa się $12,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Gaz ten jest około 11 razy gęstszy od powietrza. Związek ten można otrzymać w podwyższonej temperaturze, w wyniku bezpośredniej reakcji pomiędzy metalicznym wolframem a fluorem. Jest on nietrwały i w kontakcie z wodą ulega reakcji rozkładu do stałych związków: WOF_4 i WO_3 .

W tabeli podane są wartości standardowych entalpii tworzenia wybranych związków w temperaturze 25°C :

Wzór związku	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{WF}_{6(\text{g})}$	–1722
$\text{WO}_{3(\text{s})}$	–843
$\text{WOF}_{4(\text{s})}$	–1407
$\text{HF}_{(\text{g})}$	–273
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$	–286

Polecenia:

- a. Napisz równania reakcji:
 - i. otrzymywania WF_6 z pierwiastków;
 - ii. rozkładu WF_6 do WOF_4 pod wpływem wody;
 - iii. rozkładu WF_6 do WO_3 pod wpływem wody;
- b. Oblicz efekty energetyczne związane z procesami opisanymi równaniami z pkt. **a.** (i.; ii. oraz iii). w temperaturze 25°C .
- c. Oblicz, ile cm^3 gazowego fluoru (w przeliczeniu na temperaturę 25°C i ciśnienie 1 bar) potrzebne jest do tego, aby reakcja przebiegła całkowicie z 25 mg metalicznego wolframu.
- d. Jaką objętość (w m^3) zajmuje 1 mol gazowego WF_6 w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 1 MPa?

Do zamkniętego pojemnika o objętości $25,00\text{ cm}^3$ i w którym znajdował się początkowo tylko hel pod ciśnieniem $3,0\text{ bar}$ ów wprowadzono $0,03\text{ mola}$ WF_6 . Układ utrzymywano w stałej temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$.

- e.** Oblicz, ile mg wody należy wprowadzić do tego układu celem całkowitego rozkładu wymienionego związku do WO_3 . Przyjmij, że powstający tlenek wolframu(VI) nie reaguje z fluorowodorem.
- f.** i. Jakie było początkowe ciśnienie (w kPa) panujące w zbiorniku (wynikające z obecności $\text{He}+\text{WF}_6$). ii. Ile wynosiło ciśnienie po zakończeniu reakcji opisanej w pkt. **e.**? Wynik podaj w MPa.

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe. Gęstość WO_3 równa się $7,16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Wartości mas atomowych odpowiednich pierwiastków i stałych fizycznych zaczerpnij z tablic fizykochemicznych.

ZADANIE A4

Węglowodory i bromopochodne

I Związek **A** to węglowodór o wzorze sumarycznym C_8H_{10} . Wiadomo że nie reaguje z HBr , natomiast w wyniku rodnikowego bromowania (1 mol Br_2 , światło) możliwe jest powstanie tylko jednego produktu **A1** o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$. Reaguje również z bromem w obecności żelaza co prowadzi również do jednego możliwego produktu **A2** o tym samym wzorze sumarycznym co **A1**. Żaden z wymienionych związków nie jest chiralny.

II Związek **B** to węglowodór o wzorze sumarycznym C_7H_{14} . Nie reaguje z HBr , natomiast w wyniku rodnikowego bromowania (1 mol Br_2 , światło) możliwe jest powstanie tylko trzech produktów **B1**, **B2** i **B3** o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$, z których **B1** i **B2** są związkami chiralnymi. W wyniku eliminacji HBr ze związku **B1** mogą powstać dwa produkty o wzorze C_7H_{12} , natomiast z **B2** powstaje tylko jeden produkt.

III Węglowodory **C** i **D** mają wzór sumarycznym C_6H_{12} . Wiadomo że związki te reagują z HBr i bromem bez udziału światła. W wyniku tych reakcji z **C** powstają wyłącznie produkty, które **nie** są chiralne. Natomiast z **D** powstają chiralne bromopochodne jako mieszaniny diastereoizomerów (również produkt addycji HBr).

Uwaga: W celu uproszczenia rozważań przyjmij dodatkowe założenia: Nie uwzględniaj związków, które zawierają małe pierścienie: trójczołonowe oraz czteroczłonowe (tj. cyklopropany i cyklobutany), jeśli będzie taka możliwość. W reakcjach z udziałem węglowodorów nie uwzględniaj również ewentualnych/możliwych przegrupowań.

Informacja pomocnicza: w reakcji cykloheksenu z Br_2 powstaje tylko jeden diastereoizomer.

Polecenia:

- a.** Podaj wzory strukturalne związków **A**, **A1**, **A2**, **B**, **B1**, **B2**, **B3**.
- b.** Podaj wszystkie możliwe wzory strukturalne związków **C** i **D**, które spełniają warunki zadania.

ZADANIE A5

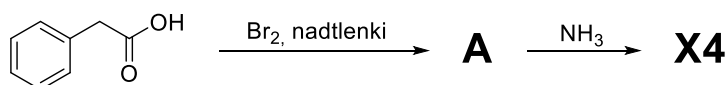
Nienaturalne aminokwasy

Syntetyczne oligopeptydy są dobrymi kandydatami na inhibitory proteaz (enzymów hydrolizujących wiązania peptydowe w peptydach i białkach). Mogą mieć zastosowanie terapeutyczne w zwalczaniu wielu chorób, m.in. wywoływanych przez wirusy. Zaprojektowanie wysoce selektywnych inhibitorów wymaga jednak poszerzenia biblioteki aminokwasów o ich nienaturalne analogi, aby zwiększyć różnorodność tych bloków budulcowych.

Aminokwasy **X1** i **X2** są izomerami alaniny, niemającymi w cząsteczkach centrów stereogenicznych. Aminokwas **X1** tworzy z ninhydryną roztwór o zabarwieniu fioletowym, natomiast aminokwas **X2** - o zabarwieniu żółtym.

Aminokwas **X3** składa się z 54,94%_{mas} węgla, 10,68%_{mas} azotu, 24,39%_{mas} tlenu oraz z wodoru, posiada czwartorzędowy atom węgla β .

Aminokwas **X4** w postaci mieszaniny racemicznej można otrzymać z kwasu fenyllooctowego na drodze dwuetapowej syntezy:



Polecenia:

- Na podstawie podanych informacji zaproponuj struktury aminokwasów **X1–X4**.
- Narysuj wzór czteropeptydu o sekwencji **X1-X3-X2-X4**

**UWAGA: ZAWODNICY PRZYGOTOWUJĄCY SIĘ DO FINAŁU OLIMPIADY POWINNI PRZECZYTAĆ
ZAMIESZCZONE NA KOŃCU MATERIAŁY**

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

ZADANIE B1

Słabe i mocne kwasy

Równowaga chemiczna to stan układu chemicznego, w którym makroskopowo nie zachodzą żadne zmiany. Prawo równowagi chemicznej (lub prawo działania mas) określa, że iloczyn ułamków molowych wszystkich reagentów podniesionych do potęgi równej ich współczynnikom stechiometrycznym (dodatnim dla produktów, których ilość w reakcji rośnie i ujemnym dla substratów, których ubywa) jest w danej temperaturze stały i równy **stałej równowagi K**. Stałą równowagi można wyznaczyć doświadczalnie lub obliczyć teoretycznie dla każdej reakcji, w tym m.in. dla dysocjacji zarówno słabych jak i mocnych kwasów.

Polecenia:

Wiedząc, że ujemne logarytmy ze stałych dysocjacji dla kwasów uważanych zwyczajowo za mocne wynoszą:

HNO_3 : $\text{p}K_a = -1,6$ HCl : $\text{p}K_a = -5,9$ H_2SO_4 : $\text{p}K_{a1} = -3,0$ $\text{p}K_{a2} = 2,0$

- a.** Oblicz, jakie błędy bezwzględne i względne popełniamy przy obliczaniu pH dla wodnych roztworów tych kwasów (każdego z osobna) o stężeniu $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ zakładając, że w roztworze zachodzi całkowita dysocjacja tych kwasów.
- b.** Oblicz stopnie dysocjacji podanych w podpunkcie **a.** roztworów tych kwasów.

ZADANIE B2

Platynowce

Platynowce, ze względu na liczne zastosowania ich kompleksów w katalizie, stanowią jedną z najbardziej pożądanych grup pierwiastków. Dla wszystkich pierwiastków tej grupy możemy wyróżnić związki w postaci prostych soli jako uniwersalne prekursorów do otrzymywania licznych związków koordynacyjnych. Jednym z takich prekursorów jest związek **A**, $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zawierający 40,4% wagowych chloru, który otrzymuje się w wyniku rozpuszczenia tlenku popularnego platynowca, M_2O_3 w HCl . W wyniku reakcji prekursora **A** z stężonym roztworem amoniaku w etanolu otrzymuje się jeden oktaedryczny kompleks pierwiastka **M** w postaci soli chlorkowej, związek **B**. Ten sam prekursor w mieszaninie z trifenylofosfiną wobec formaldehydu jako reduktora tworzy natomiast obojętny kompleks **C** o masie molowej $M_c = 690,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, zawierający w swej strukturze jako ligandy, dwie cząsteczki trifenylofosfiny, ligand **L1** i anion chlorkowy, rozmieszczone w konfiguracji *trans*. Dalsza reakcja kompleksu **C** wobec NaBH_4 w mieszaninie z trifenylofosfiną, prowadzi do jednej struktury - kompleksu **D** o masie molowej $M_D = 918,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, w którym anion chlorkowy został zastąpiony ligandem **L2**. Otrzymany kompleks **D** jest popularnym kompleksem wykorzystywanym jako katalizator w przemysłowej reakcji hydroformylowania olefin.

Polecenia:

- Zidentyfikuj na podstawie odpowiednich obliczeń pierwiastek **M**.
- Podaj wzór związku **B** i narysuj strukturę oktaedrycznego kationu.
- Podaj konfigurację elektronową kationu M^{3+} oraz typ hybrydyzacji występujący dla oktaedrycznego kationu.
- Zidentyfikuj na podstawie odpowiednich obliczeń ligand **L1**.
- Narysuj izomery *cis* i *trans* kompleksu **C**.
- Omów wiązanie metal-ligand **L1**.
- Zidentyfikuj na podstawie odpowiednich obliczeń ligand **L2**.
- Narysuj strukturę kompleksu **D**.
- Podaj równanie reakcji otrzymywania kompleksu **D**.
- Podaj główne produkty hydroformylowania 1-pentenu.

Uwaga: W strukturach kompleksów istotne jest przedstawienie geometrii kompleksu i rozmieszczenie ligandów bez konieczności podawania pełnych struktur ligandów.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H – 1,008; C – 12,01; O – 15,99; P – 30,973; Cl – 35,45; Ru – 101,07; Rh – 102,9; Pd – 106,42; Os – 190,23; Ir – 192,22; Pt – 195,08.

ZADANIE B3

Związki kompleksowe metali przejściowych

Pierwiastki bloku *d* tworzą wiele związków na różnych stopniach utlenienia. Jest to możliwe dzięki temu, że elektrony walencyjne lokują się na orbitalach *d*, w przypadku których maksimum prawdopodobieństwa znalezienia elektronów znajduje się stosunkowo blisko jądra. Pewien pierwiastek **X** pierwszej serii bloku *d* występuje w warunkach normalnych w postaci srebrzystoszarego metalu i tworzy szereg związków chemicznych na różnych stopniach utlenienia charakteryzujących się różnymi barwami. Związki tego pierwiastka na najwyższym stopniu utlenienia są rakotwórcze.

Uwodniona sól **A** zbudowana jest z inertnych, kationów kompleksowych zawierających pierwiastek **X** na +3 stopniu utlenienia, które są izomerami *trans*, i zawiera 19,5 %_{mas} tego pierwiastka. Kationy te zawierają jedno centrum koordynacji i sześć ligandów. Po rozpuszczeniu soli **A** w wodzie i otrzymano zielony roztwór, z którego po dodaniu roztworu azotanu(V) srebra wytrąca się biały osad, który pod wpływem działania światła fioletowieje. Roztwory soli **A** powoli zmieniają stopniowo barwę na niebiesko-zieloną i ostatecznie fioletową.

Polecenia:

- Zidentyfikuj pierwiastek **X**.
- Podaj wzór sumaryczny związku **A** i napisz, z jakich drobin jest on zbudowany. Odpowiedź uzasadnij na drodze odpowiednich obliczeń.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną kationów wchodzących w skład związku **A**. W przypadku szkicowania i omawiania budowy przestrzennej możesz pominąć atomy wodoru.

d. Zapisz wzory elektronowe Lewisa oraz naszkicuj i omów budowę przestrzenną kationów odpowiedzialnych z niebiesko-zieloną i fioletową barwę starych roztworów soli **A**.

Do roztworu soli **A** dodano w nadmiarze wodorotlenek sodu, co doprowadziło do otrzymania ciemnozielonego roztworu. Następnie do tego roztworu dodano nadtlenek wodoru i otrzymano żółty roztwór zawierający aniony **B**.

e. Podaj wzór sumaryczny oraz elektronowy Lewisa anionów **B**. Naszkicuj i opisz budowę przestrzenną tych jonów.

f. Podaj rozszczepienie orbitali *d* (1) w anionach **B** oraz (2) w kationach odpowiedzialnych za fioletową barwę starych roztworów soli **A**. Zaznacz obsadzenie orbitali przez elektrony w tych drobinach.

g. Zapisz zbilansowane równania reakcji chemicznych w formie jonowej prowadzące od roztworu soli **A** do roztworu zawierającego aniony **B**.

8,8 g związku **A** rozpuszczono w 100 cm³ wody. Następnie dodano roztwór 4,0 g wodorotlenku sodu i szybko wymieszano. Otrzymany osad odsączono, zmieszano z nadmiarem lodowatego kwasu octowego i ogrzewano do całkowitego roztworzenia. Otrzymano zielony roztwór, który powoli odparowano do sucha. Otrzymaną zieloną maź roztworzono w rozcieńczonym kwasie solnym (0,5 mol dm⁻³) i ponownie odparowano do sucha, a otrzymany proszek dwukrotnie rekrytalizowano z wody. Otrzymano 7,9 g związku **C**, który jest zbudowany między innymi z (1) trójcentrycznych kationów, w którym kationy pierwiastka **X** wykazują sprzężenie antyferromagnetyczne oraz (2) prostych anionów nieorganicznych. Kationy pierwiastka **X** wykazują liczbę koordynacyjną 6 i są połączone z centralnym ligandem tlenkowym, wykazującym koordynację trójkątną, z dwukleszczowymi ligandami organicznymi i cząsteczkami wody uzupełniającymi sferę koordynacyjną kationów **X**. Związek **C** zawiera 19,9 %_{mas} węgla, 5,0%_{mas} wodoru i 4,9%_{mas} chloru.

h. Określ wzór sumaryczny związku **C** i wskaż, z jakich drobin jest on zbudowany. Odpowiedź uzasadnij za pomocą obliczeń.

i. Oblicz wydajność otrzymywania związku **C**.

j. Naszkicuj budowę przestrzenną kationów zawartych w związku **C**. Możesz pominąć atomy wodoru.

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

H – 1,008; C – 12,01; N – 14,01; O – 16,00; F – 19,00; Na – 22,99; Cl – 35,45; Sc – 44,96; Ti – 47,87; V – 50,94; Cr – 52,00; Mn – 54,95; Fe – 55,85; Co – 58,93; Ni – 58,69; Cu – 63,55; Zn – 65,38; Br – 79,90; I – 126,9.

Zadanie B4

Źródło zasilania sond kosmicznych

Czy zastanawialiście się kiedyś jak zasilane są sondy kosmiczne, które wysyła człowiek do odległych zakątków Układu Słonecznego? Przecież ilość energii elektrycznej pozyskanej z wykorzystaniem paneli słonecznych szybko maleje wraz z oddalaniem się od naszej gwiazdy. Zastosowanie ogniw galwanicznych, bez możliwości ich efektywnego ładowania, jest ograniczona. Odpowiedzią na to pytanie jest wykorzystanie zjawiska promieniotwórczości. Sondy (np. Voyager, Cassini) jako źródła prądu wykorzystują radioizotopowe układy termoelektryczne, w których energia emitowana podczas rozpadów promieniotwórczych zamieniana jest na energię elektryczną.

Izotopem, który jest wykorzystywany w sondach kosmicznych jest alfa promieniotwórczy izotop plutonu-238 o okresie półtrwania równym 88,7 lat. W wyniku rozpadów promieniotwórczych jąder tego izotopu możliwe jest uzyskanie mocy elektrycznej o wartości 38 mW/1g Pu-238. Jej wartość zależy wprost proporcjonalnie od aktywności wspomnianego radioizotopu. Pluton-238 otrzymywany jest w wyniku naświetlania tarcz wykonanych z neptunu-237 ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ lat) neutronami w reaktorze. Powstający w tym procesie krótko żyjący ^{238}Np ($T_{1/2} = 2,1$ dnia) ulega przemianie beta minus właśnie do ^{238}Pu .

Równanie reakcji redukcji	E° / V
$\text{PuO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$	0,936
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,031
$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$	1,047

Polecenia:

- Napisz schemat przemian obrazujących otrzymywanie plutonu-238 z neptunu-237 i równanie rozpadu promieniotwórczego jąder plutonu-238.
- Oblicz wartość potencjału standardowego dla układu $\text{PuO}_2^{2+} / \text{Pu}^{3+}$ (wzgl. potencjału standardowej elektrody wodorowej).
- Skonstruowano ogniwo o schemacie:



dla którego:

$$p_{\text{H}_2} = 0,7 \text{ bara}, \quad \text{pH} = 1, \quad c_{\text{Pu}^{3+}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}; \quad c_{\text{Pu}^{4+}} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

oblicz jego SEM w temperaturze 15 °C.

- Oblicz wartość mocy związanej z rozpadami promieniotwórczymi ^{238}Pu , która przypada na 1 g PuO_2 po 15 latach od momentu wystrzelenia sondy?
- Pluton wykazuje silne właściwości toksyczne. Dlatego też bada się jego oddziaływanie z wieloma związkami.
 - Zapisz równanie reakcji zachodzącej w roztworze wodnym pomiędzy jonami plutonu(IV) (o niewielkim stężeniu, na poziomie kilku, kilkunastu $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a cząsteczkami glukozy.
 - Nazwij powstający związek organiczny z pkt. **e.(i.)**.

Przyjmij, że współczynniki aktywności jonów w roztworach oraz aktywność wody są równe 1 a gazy zachowują się jak układy doskonałe. Wartości mas atomowych potrzebnych pierwiastków i ich izotopów oraz stałych fizykochemicznych zaczerpnij z tablic fizykochemicznych.

ZADANIE B5

Adsorpcja

Jednym ze sposobów pozbywania się niebezpiecznych substancji z roztworów jest zastosowanie materiałów adsorpcyjnych. Można je opisywać stosując różnego rodzaju modele - izotermę adsorpcji.

Badano adsorpcję kofeiny na materiale węglowym. W tym celu 200 mg tego materiału adsorpcyjnego wprowadzano do próbek zawierających po 20 cm³ roztworu jednego z popularnych napoi o różnym stężeniu kofeiny. Jej stężenie badano spektrofotometrycznie dla długości fali 272 nm.

Absorbancja (A) jest proporcjonalna do stężenia substancji (c) w roztworze zgodnie z równaniem 1:

$$A = a \cdot c \cdot l \quad (\text{równanie 1})$$

gdzie: a oraz l oznaczają odpowiednio: masowy współczynnik absorpcji oraz długość drogi optycznej.

Przed rozpoczęciem pomiarów właściwości sorpcyjnych badanych materiałów sporządzono krzywą kalibracyjną (Tabela 1):

Tabela 1 . Wartość absorbancji zmierzonej dla $\lambda=272$ nm roztworów zawierających różne stężenia kofeiny.

$c_{\text{kofeiny}} / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,012	0,042	0,073	0,100
Absorbancja	0,141	0,531	0,882	1,231

Następnie zbadano właściwości sorpcyjne materiałów węglowych, a otrzymane wyniki zestawione w Tabeli 2:

Tabela 2. Wartości stężenia kofeiny w roztworach: początkowe (c_0) i po (c_e) ustaleniu się równowagi w badanych układach.

$c_0 / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,21	0,42	0,62	0,90
$c_e / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,03	0,07	0,13	0,22

Opisano je stosując równanie izotermę wg równania 2:

$$\frac{1}{c_0 - c_e} = B + C \cdot \frac{1}{c_e} \quad (\text{równanie 2})$$

gdzie: c_0 to stężenie początkowe kofeiny w roztworze a c_e to jej stężenie po ustaleniu się równowagi w roztworze nad materiałem węglowym. B i C są stałymi.

Uwaga: Powyższe zadanie ma być rozwiązane z wykorzystaniem kalkulatora naukowego, gdyż na III etapie olimpiady może pojawić się zadanie, w którym trzeba będzie skorzystać z tego typu analizy.

Polecenia:

- Absorbancja jest wielkością bezwymiarową. Podaj wymiar iloczynu wielkości: $a \cdot l$ przyjmując, że stężenie podane jest w $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- Analizując wszystkie dane zawarte w Tabeli 1 i wykorzystując metodę regresji liniowej, za pomocą kalkulatora, wyznacz iloczyn $a \cdot l$. Wynik podaj z 4 cyframi znaczącymi.
- Podaj wartość obliczonego współczynnika determinacji, (tzw. R^2) dla analizy wykonanej w pkt. **b**.

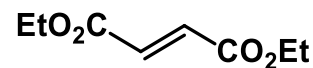
- d. Wykorzystując równanie 2 sporządź tabelę z dwiema kolumnami (kolumna X i kolumna Y), w których znajdują się przeliczone wszystkie wartości zaczerpnięte z Tabeli 2 tak, aby można było sporządzić wykres opisywany równaniem: $Y = d \cdot X + b$, gdzie d i b są stałymi.
- e. Wykorzystując metodę regresji liniowej, oblicz wartości współczynników B i C znajdujących się w równaniu izoterm adsorpcji (równanie 2). Podaj wymiary tych współczynników.

ZADANIE B6

Węglowodory nienasycone i cykloaddycje

Węglowodory **A**, **B**, **C** i **D** zawierają 88,24%_{mas.} węgla i mają tę samą masę molową. Wszystkie ulegają reakcji ozonolizy tworząc co najmniej dwa produkty. W wyniku pełnego uwodornienia **A**, **B** i **C** na katalizatorze palladowym powstaje ten sam produkt zawierający 83,33%_{mas.} węgla. Uwodornienie **D** w tych samych warunkach prowadzi do węglowodoru zawierającego 85,71%_{mas.} węgla. Spośród wymienionych węglowodorów tylko związek **B** jest chiralny, ale nie zawiera on asymetrycznego atomu węgla (centrum stereogenicznego).

Związek **A** w wyniku ogrzewania z fumaranem dietylu (rysunek) prowadzi do powstania dwóch chiralnych produktów **A1** i **A1'**, które są względem siebie diastereoizomerami. W wyniku ozonolizy (O_3) **A1** i **A1'**, zakończonej dodaniem siarczku dimetylu (reduktora), powstają dwa chiralne produkty **A2** i **A2'** o masie molowej 272 g·mol⁻¹.



fumaran dietylu

Związek **B** ogrzewany z fumaranem dietylu (160 °C, probówka ciśnieniowa) również ulega reakcji cykloaddycji prowadząc do czterech chiralnych produktów (**B1**, **B1'**, **B1''**, **B1'''**), w których grupy estrowe są w położeniu *trans*. Wynika to ze stereospecyficznego przebiegu takich reakcji i konfiguracji użytego diestru (*E*). Dodatkowo wiadomo, że związki **B1** oraz **A1** różnią się wielkością pierścienia. W wyniku ozonolizy czterech cykloadduktów otrzymanych z **B** powstają dwa diastereoizomeryczne produkty **B2** i **B2'** o masie molowej 228 g·mol⁻¹ oraz inny związek małowczątkowy. Ponadto wiadomo że na widmie ¹³C NMR węglowodoru **B** widoczne są trzy sygnały, natomiast w widmie ¹H NMR znajdują się dwa multiplety.

Związek **C** ulega cykloaddycji z azydkiem benzylu (PhCH₂N₃), katalizowanej najczęściej solami miedzi, tworząc dwa achiralne produkty **C1** i **C2**, przy czym regioizomer **C1**, w którym podstawniki są bardziej oddalone od siebie, powstaje w zdecydowanej przewadze. Cykloaddukty te zawierają pierścień heteroaromatyczny. Ponadto wiadomo że węglowódor **C** ulega deprotonowaniu pod wpływem silnych zasad np. LDA (diizopropylamidek litu), *n*BuLi.

Związek **D** w obecności chloroformu oraz *t*BuOK tworzy achiralny cykloaddukt **D1** zawierający 47,02%_{mas.} chloru. W reakcji ozonolizy węglowodoru **D**, zakończonej dodaniem siarczku dimetylu, jednym z produktów jest związek **D2** o masie molowej 70 g·mol⁻¹.

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

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0, N – 14,0 i Cl – 35,5.

Polecenia:

- Ustal wzór sumaryczny węglowodorów **A**, **B**, **C** i **D**.
- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **C1**, **C2**, **D1**, **D2**.
- Podaj strukturę nietrwałego, pierwotnego produktu cykloaddycji O_3 do **D**.

- d. Do związku **D2** dodano odczynnik wygenerowany w reakcji **C** z *n*BuLi. Podaj produkt tej reakcji.
- e. Podaj strukturę głównego produktu reakcji **A2** lub **A2'** katalizowanej zasadą np. piperydyną. Masa molowa tego produktu wynosi 254 g·mol⁻¹.

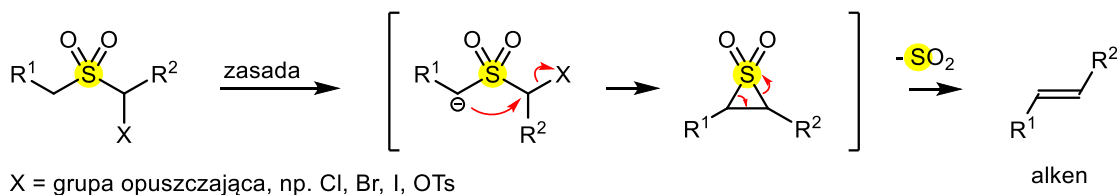
ZADANIE B7

Synteza organiczna z wykorzystaniem związków siarki

Choć związki siarki kojarzą się zwykle z nieprzyjemnym zapachem, niezrażeni tym chemicy od lat wykorzystują je do przeprowadzania transformacji w syntezie organicznej. W poniższym zadaniu przedstawione zostały dwa typy przekształceń o mechanizmie nukleofilowym, w których uczestniczą związki siarkoorganiczne.

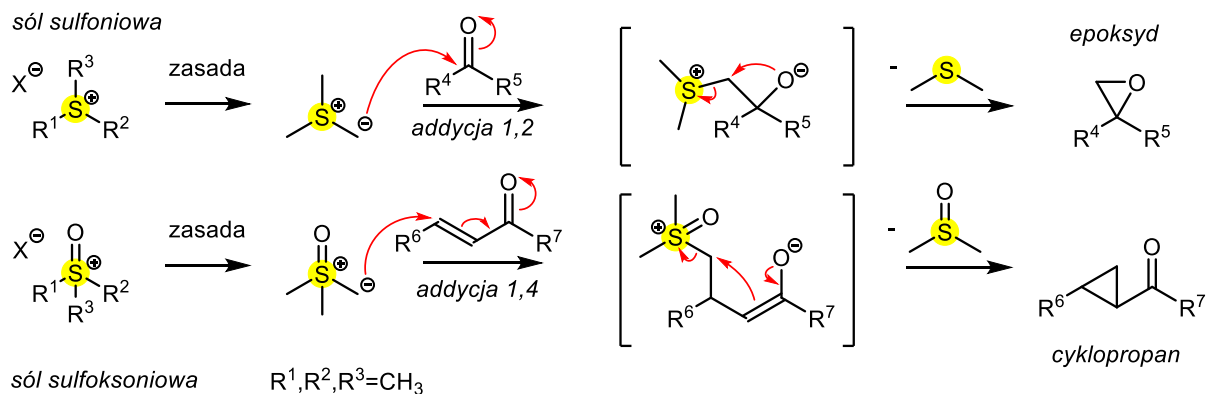
Reakcja Ramberga-Bäcklunda

Reakcja ta przekształca sulfony zawierające grupę opuszczającą w alkeny, a związkami pośrednimi są ditlenki tiiranu. Choć brzmi to skomplikowanie, mechanizm ten obejmuje dobrze znane podstawienie typu S_N2 na atomie węgla, a następnie ekstruzję dwutlenku siarki z trójcłonowego pierścienia (przebiegającą nawet w ujemnych temperaturach).



Reakcje ylidów sulfoniowych i sulfoksoniowych

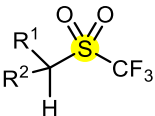
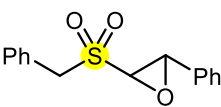
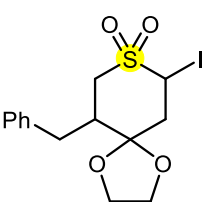
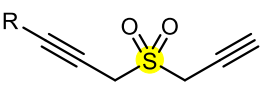
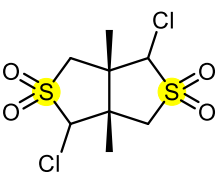
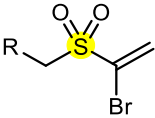
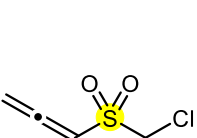
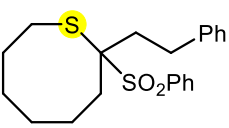
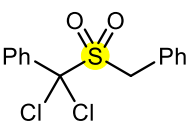
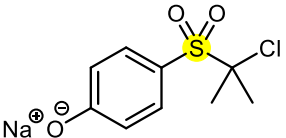
Sole sulfoniowe i sulfoksoniowe są produktami alkilowania organicznych siarczków i sulfotlenków. Ich szczególną cechą jest stabilizacja karboanionu na sąsiadującym atomie węgla, oraz reagowanie, w reakcjach podstawienia nukleofilowego typu S_N2, w charakterze grup opuszczających. Jedna grupa funkcyjna pełni zatem dwie role, co pozwala realizować unikalne przekształcenia.

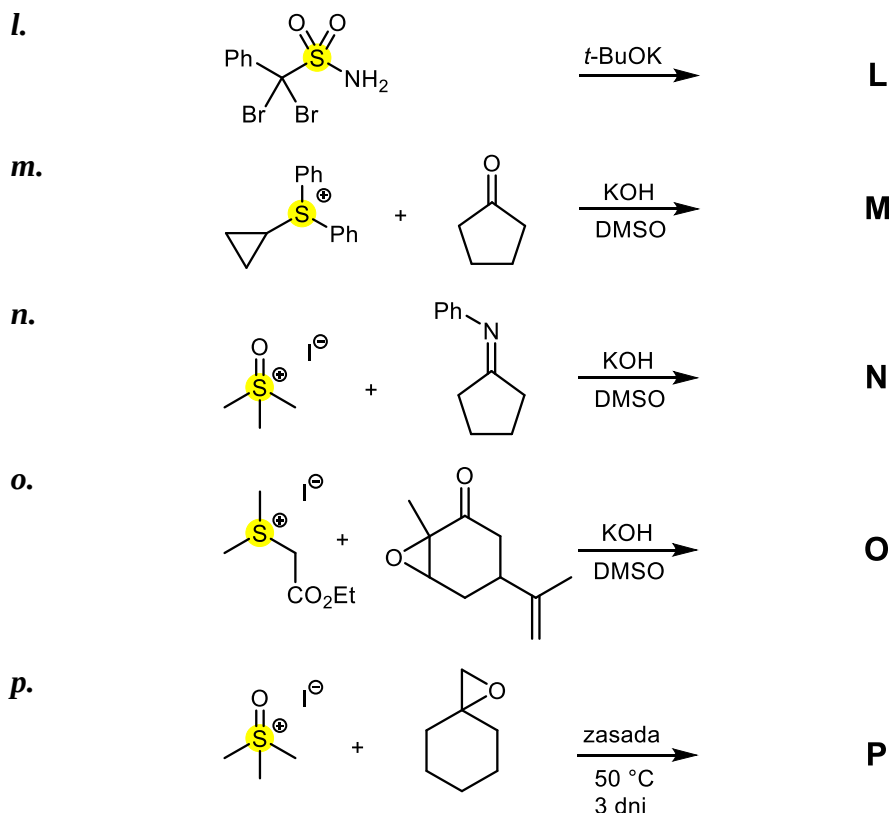


Różnice w przebiegu reakcji obu typów soli obserwuje się głównie dla α,β -nienasyconych związków karbonylowych (znane są jednak wyjątki).

Polecenie:

Zaproponuj produkty następujących reakcji:

- a.**  $\xrightarrow[\text{THF, temp.}]{\text{MeMgBr}}$ **A**
- b.**  $\xrightarrow[\text{THF, rt}]{\text{LiHMDS}}$ **B**
- c.**  $\xrightarrow[\text{THF, -78 } ^\circ\text{C}]{t\text{-BuOK}}$ **C**
- d.**  $\xrightarrow[\text{KOH}]{\text{CBr}_2\text{F}_2}$ **D**
- e.**  $\xrightarrow{t\text{-BuOK}}$ **E**
- f.**  $\xrightarrow{\text{PhSNa}}$ **F**
- g.**  $\xrightarrow[2) \text{ } t\text{-BuOK, THF, } 0\text{ } ^\circ\text{C}]{1) \text{ 1-methylcyclohexene}}$ **G**
- h.**  $\xrightarrow[2) \text{ } t\text{-BuOK, THF, rt}]{1) \text{ utleniacz}}$ **H**
- i.**  $\xrightarrow[2) \text{ zasada}]{1) \text{ } h\nu}$ **I**
- j.**  $\xrightarrow[2) \text{ temp.}]{1) \text{ zasada}}$ **J**
- k.**  $\xrightarrow{153\text{ } ^\circ\text{C}}$ **K**



Wskazówki:

W punkcie **a.** związek Grignarda działa jednocześnie jako zasada i kwas Lewisa,

W punkcie **b.** LiHMDS to bis(trimetylosililo)amidek litu, który działa jako zasada,

W punkcie **c.** następuje kontrakcja (zmniejszenie rozmiarów), a w punkcie **p.** ekspansja (powiększenie rozmiarów) pierścienia,

W punkcie **d.** dibromodifluorometan jest formalnym donorem kationu bromoniowego (Br^+),

W punkcie **f.** należy uwzględnić elektronoakceptorowe właściwości grupy SO_2 , oraz (na drugim etapie reakcji) równowagowanie kwasowo-zasadowe po obu stronach tej grupy (w pozycjach α i α'),

W punkcie **g.** pierwszym etapem jest reakcja Dielsa-Aldera, a reaguje w niej wiązanie $\text{C}=\text{C}$ sulfonu, które jest uboższe elektronowo,

W punkcie **i.** w pierwszym etapie, o mechanizmie rodnikowym, następuje przyłączenie atomu bromu do wyżej podstawionego atomu węgla wiązania $\text{C}=\text{C}$, a reszty $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Br}$ - do niżej rzędownego atomu węgla; w drugim etapie kolejno zużywają się dwa równoważniki zasady,

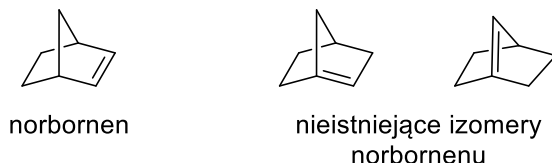
W punkcie **k.** następuje rzadko spotykany proces podstawienia atomu chloru przy trzeciorzędowym atomie węgla, co wynika z wewnątrzcząsteczkowego charakteru reakcji. Analogiczną sytuację odnajdziemy także w punktach **a.**, **h.**, **j.** oraz **l.**,

Pierścień epoksydu (oksiranu) nie otwiera się w procesie **o.**

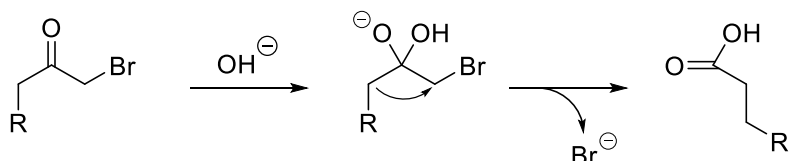
ZADANIE B8

Związki policykliczne

Reguła Bredta mówi, że w układach policyklicznych wiązanie podwójne nie może występować przy węzłowym atomie węgla. Na przykład, norbornen występuje jedynie jako izomer z dwupodstawionym wiązaniem podwójnym, natomiast nie da się otrzymać izomerów z trzema podstawnikami przy wiązaniu podwójnym:

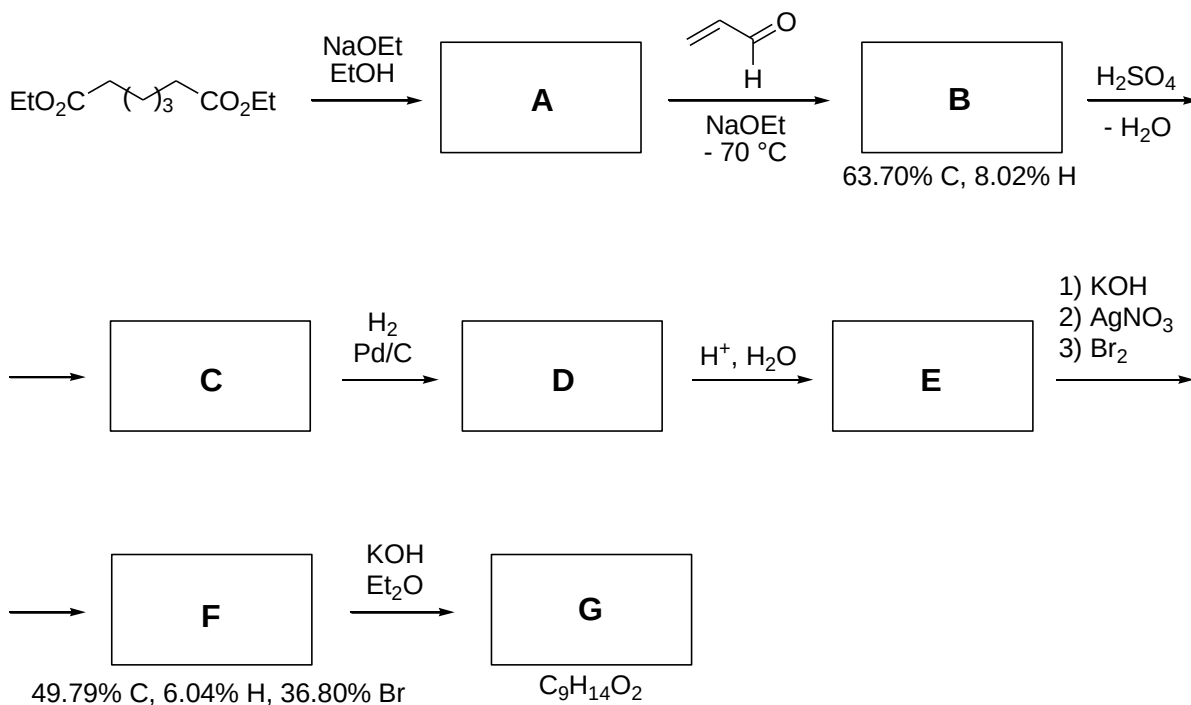


α -Haloketony w obecności zasad ulegają reakcji przegrupowania Faworskiego bądź quasi-przegrupowania Faworskiego. Mechanizm tego drugiego procesu z udziałem α -bromoketonu oraz wodorotlenku jako zasady przedstawiony jest poniżej:



Polecenie:

a. Zaproponuj wzory strukturalne związków **A** – **G** w poniższej syntezie, wykorzystując powyższe informacje, podany skład związków **B** i **F** oraz wzór sumaryczny związku **G**, a także wiedząc, że wszystkie związki **C**–**G** są bicykliczne. Przekształcenie związku **B** w **C** jest przykładem kondensacji aldolowej katalizowanej kwasem Brønsteda.



Masy molowe (w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C – 12.011, H – 1.008, O – 15.999

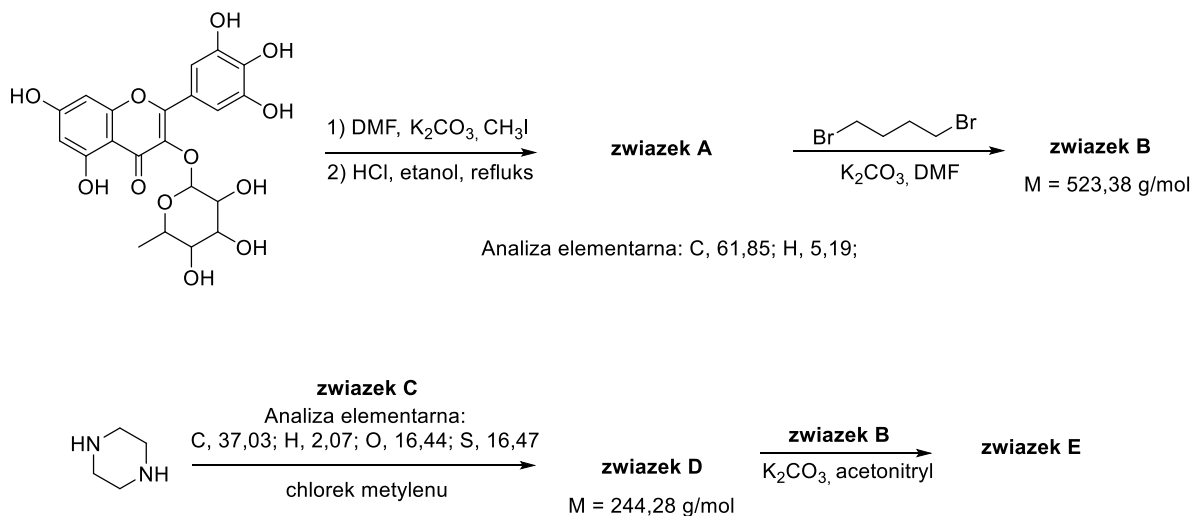
ZADANIE B9

Przeciwbakteryjna pochodna mirycetyny

Flawonoidy to związki naturalnie występujące w materiale roślinnym, m.in. owocach, warzywach i ziołach. Pochodne flawonoidów mogą wykazywać także aktywność przeciwbakteryjną.

Mirycetyna jest znanym przedstawicielem flawonoidów. Poniżej przedstawiono syntezę pochodnej mirycetyny, związku **E**, która wykazuje aktywność przeciwko bakterii *Xanthomonas oryzaepv*, wywołującej zarazę ryżową.

Materiałem wyjściowym do syntezy związku **E** jest monosacharydowa pochodna mirycetyny przedstawiona na Rys. 1. Z pochodnej tej w wyniku kilkietapowych przekształceń otrzymuje się związek **B**, który jest jednym z dwóch kluczowych substratów do syntezy związku **E**. Drugim kluczowym substratem jest związek **D**, który otrzymuje się w wyniku reakcji piperazyny ze związkiem **C** (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza związku **E**.

Informacje dodatkowe:

- Związek **A** zawiera 61,85% wagowych węgla, 5,19% wodoru oraz tlen.
- Związek **C** zawiera 37,03% wagowych węgla, 2,07% wodoru, 16,44% tlenu, 16,47% siarki oraz dwa inne pierwiastki. Oba te pierwiastki należą do grupy chlorowców, jeden z nich (**X**) w spektroskopii NMR wykazuje właściwości podobne do wodoru, natomiast drugi (**Y**) posiada dwa stabilne izotopy o abundancji większej niż 10%. W cząsteczce związku **C**, atomy każdego z tych pierwiastków występują tylko raz.
- W widmie ^1H NMR związku **C** odsprzęganym od jąder **X** zaobserwujemy wyłącznie dwa dublety (δ 7,82, $J = 7,9$ Hz oraz δ 7,65, $J = 7,9$ Hz)
- Związek **B** również zawiera atom chlorowca, ale innego niż **X** i **Y**
- Masa molowa związku **D** wynosi $244,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Polecenia:

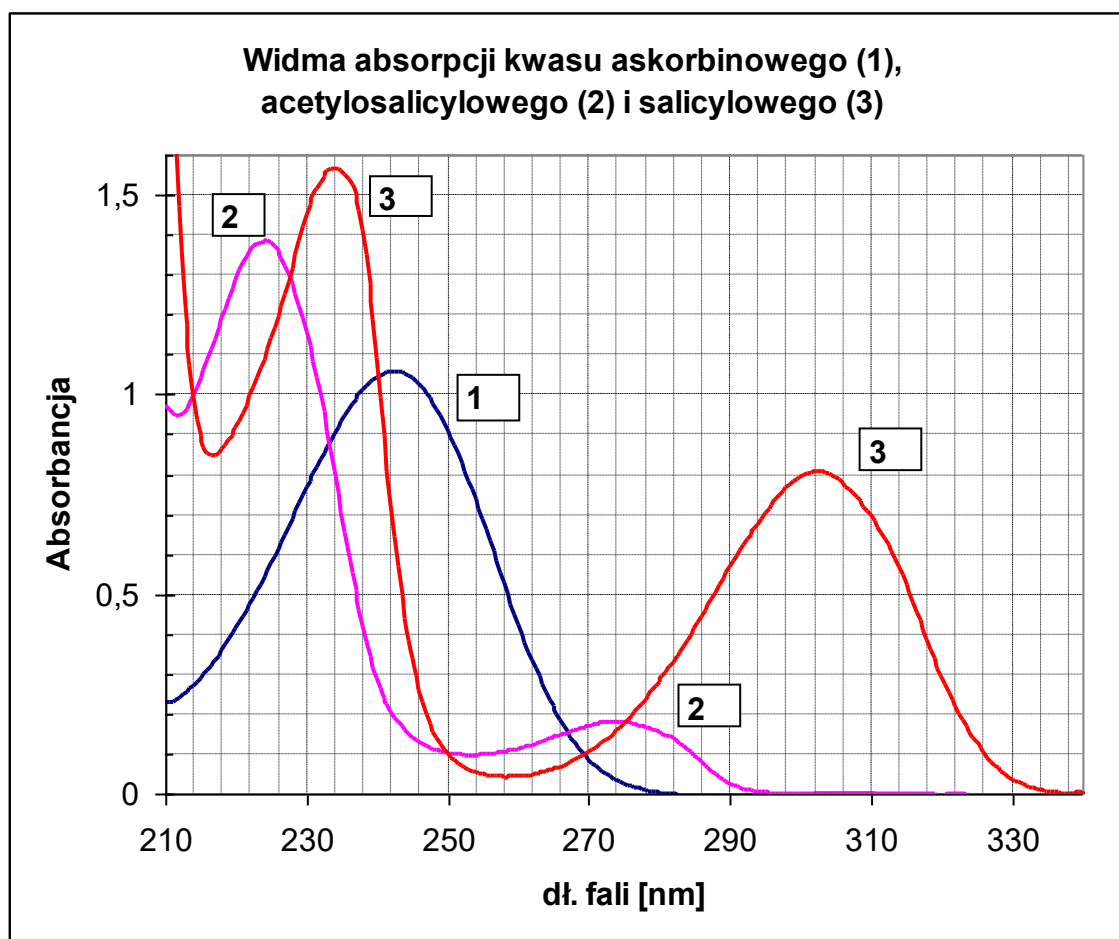
- Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **E**.
- Ile sygnałów zaobserwujemy w widmie X NMR związku **D** nieodsprzęganym od protonów? Uzasadnij odpowiedź.
- W reakcji prowadzącej do związku **D** ważne jest zastosowanie odpowiednich proporcji, w których reagują ze sobą piperazyna i związek **C**. Jaki produkt uboczny może powstać jeśli proporcje te nie będą dobrane odpowiednio?

ZADANIE B10

Spektrofotometryczne oznaczanie kwasów w mieszaninie

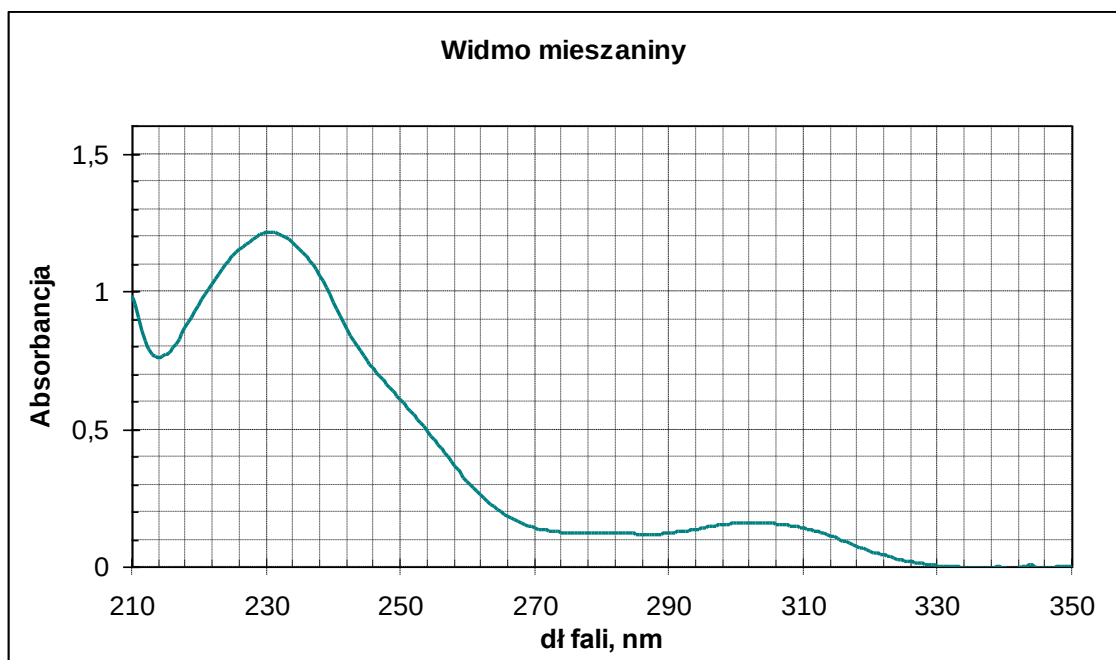
Oznaczanie kilku składników w mieszaninie to przykład zagadnienia związanego z analizą wieloskładnikową. Spektrofotometria, z uwagi na to, że sygnał analityczny jest wielkością addytywną, spełnia wymogi metody użytecznej do rozwiązywania tego problemu.

Na rysunku przedstawiono widma absorpcji w obszarze ultrafioletu trzech kwasów: askorbinowego, acetylosalicylowego i salicylowego. Substancje te mogą występować jednocześnie w lekach np. Polopiryna C, przy czym obecność kwasu salicylowego związana jest z rozkładem kwasu acetylosalicylowego. Zarejestrowane widma absorpcji wykonano dla roztworów kwasów w metanolu, stężenia każdego kwasu to $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pomiarów dokonano w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 10,0 mm.



Na kolejnym rysunku pokazano widmo absorpcji mieszaniny wspomnianych kwasów, wykonane w takich samych warunkach jak widma każdego z kwasów.

Celem zadania jest opracowanie metody oznaczenia stężenia kwasów w ich mieszaninie wykorzystując prawo addytywności absorpcji.

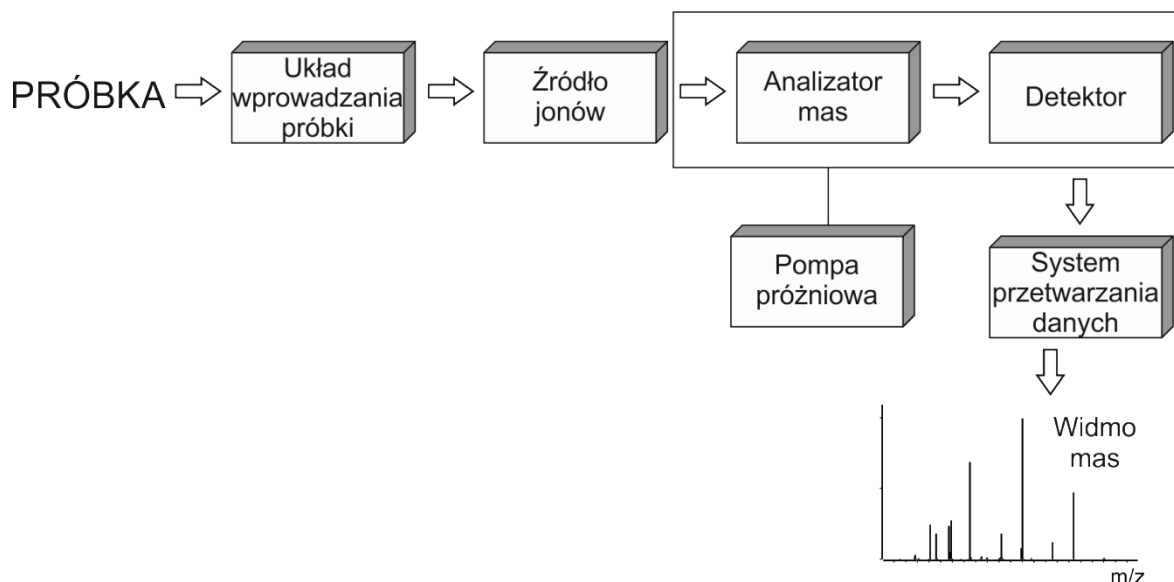


Polecenia:

- a.** Wybierz analityczne długości fali dla każdego kwasu związane z maksimum absorpcji. Odczytaj absorbancję dla wybranych długości fali dla wszystkich kwasów. Oblicz współczynniki absorpcji dla poszczególnych kwasów.
- b.** Ułóż odpowiednie równania pozwalające wyznaczyć stężenia kwasów w mieszaninie.
- c.** Jakie dane są niezbędne, by oznaczyć zawartość procentową składników w próbce leku.

Spektrometria mas

Spektrometria mas (ang. *Mass Spectrometry*, MS) to technika, której podstawą jest pomiar stosunku masy do ładunku (m/z) wytworzonych jonów znajdujących się w fazie gazowej. Próbkę wprowadzana jest do źródła jonów spektrometru, w którym zachodzi proces jonizacji cząsteczek analitu. W kolejnym etapie powstałe jony są rozdzielane pod wpływem pola elektrycznego i/lub magnetycznego w analizatorze mas w zależności od stosunku masy do ładunku jonów, m/z . Liczba jonów zliczana jest w detektorze i zamieniana na sygnał elektryczny, który po obróbce przez system przetwarzania danych prezentowany jest jako widmo mas, gdzie na osi odciętych są wartości m/z , a na osi rzędnych – intensywność jonowa. Schemat budowy spektrometru mas przedstawiony jest na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat blokowy spektrometru mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym

Widmo mas nie jest zatem typowym widmem powstającym w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, dlatego mówimy o *spektrometrii mas*, a nie o *spektroskopii mas*.

Źródła jonów

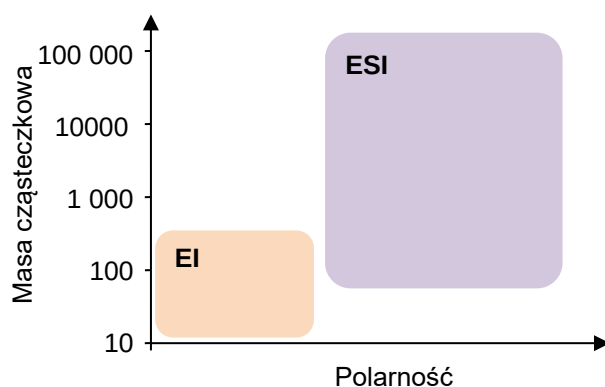
Jak wspomniano, w spektrometrze mas można analizować wyłącznie cząstki naładowane, a zatem w pierwszej kolejności należy analizę zjonizować i wprowadzić go do obszaru wysokiej próżni. Istnieje kilkanaście technik jonizacji, czyli typów źródeł jonów, dostosowanych do różnych rodzajów próbek, z których do najczęściej stosowanych należą jonizacja elektronami (ang. *Electron Impact*, EI) oraz jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ang. *Electrospray*, ESI).

Jonizacja elektronami (EI) jest najstarszą techniką jonizacji stosowana przede wszystkim do badania niepolarnych i mało polarnych związków (rysunek 2). Cząsteczki analitów znajdujące się w fazie gazowej w wysokiej próżni są bombardowane strumieniem elektronów emitowanych przez rozżarzoną katodę o energii od kilkunastu do kilkudziesięciu elektronowoltów (zazwyczaj 70 eV). Elektrony są kierowane w poprzek komory jonizacyjnej, w której znajduje się badana substancja w postaci gazu i ulegają przyspieszeniu wskutek zastosowania odpowiedniego napięcia. Elektrony bombardując cząsteczki analitu przekazują im część swojej energii, w wyniku czego najczęściej może dojść do oderwania elektronu z najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego analitów z utworzeniem kationorodników:



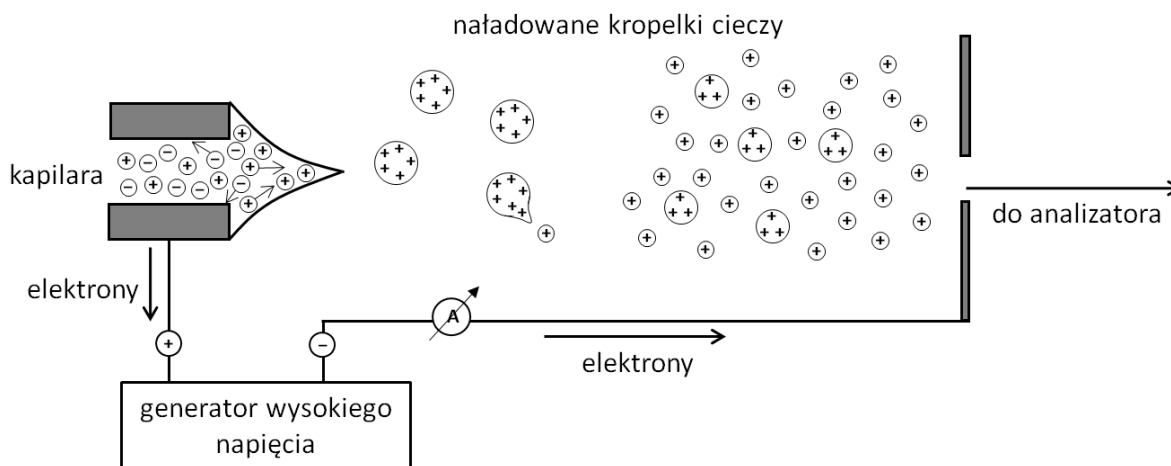
Znacznie rzadziej dochodzi do wychwytu elektronu przez cząsteczki i utworzenia anionorodników, gdyż stabilność anionorodników związków organicznych jest na ogół niska i łatwo tracą one wychwycony elektron. Niemniej jednak powstające na skutek jonizacji elektronami jony mają nieparzystą liczbę elektronów, czyli są określane mianem jonów nieparzystoelektronowych.

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie (ESI) jest najpopularniejszym typem jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Zastosowanie ESI umożliwia badanie związków o szerokim zakresie ich polarności, zarówno mało-, jak i wielkocząsteczkowych. Analiza tych ostatnich jest możliwa dzięki możliwości uzyskania jonów wielokrotnie naładowanych, które następnie można analizować przy pomocy prostych analizatorów mas.



Rysunek 2. Zakres stosowania technik jonizacji

Jonizacja poprzez elektrorozpraszanie polega na rozpyleniu strumienia cieczy o niewielkim przepływie w silnym polu elektrycznym pod ciśnieniem atmosferycznym. Pole elektryczne wytwarzane jest poprzez przyłożenie napięcia w zakresie 2–10 kV pomiędzy kapilarą a soczewką jonową, a rozpylane w ten sposób krople są małe i posiadają duży ładunek na swojej powierzchni. W zależności od polaryzacji pola źródło jonów pracuje w trybie jonów dodatnich lub ujemnych, wskutek czego ładunek na kropelkach może być dodatni lub ujemny. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat działania jonizacji poprzez elektrorozpraszanie w trybie jonów dodatnich z uwzględnieniem dwóch mechanizmów przenoszenia jonów do fazy gazowej

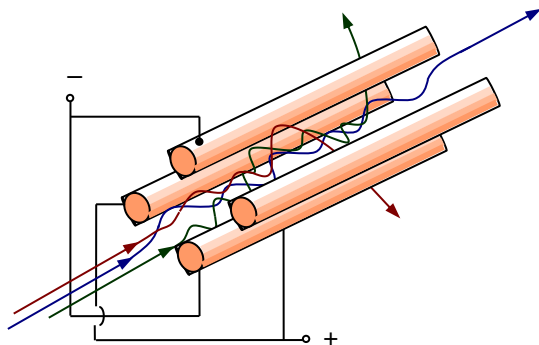
Proces przenoszenia jonów do fazy gazowej nie jest jeszcze do końca poznany. Można tłumaczyć go za pomocą dwóch mechanizmów: mechanizmu pozostałości ładunku oraz mechanizmu odparowania jonu. Strumień rozpylonych kropelek przechodzi przez strefę ogrzanego, suchego gazu, np. azotu, co przyspiesza odparowanie rozpuszczalnika z kropelek. Według pierwszego mechanizmu, kurczenie się kropli powoduje, że siły odpychające jednoimienne ładunki przewyższają siły napięcia powierzchniowego, w wyniku czego dochodzi do tzw. eksplozji kulombowskiej, czyli rozerwania kropli na mniejsze. Proces trwa do momentu, w którym uzyskane zostaną jedynie pojedyncze jony substancji w fazie gazowej, pozbawione otoczki rozpuszczalnika. Drugi z mechanizmów, tj. mechanizm odparowania jonu ma zastosowanie do dużej kropelki. Kropla taka nie ma idealnego kształtu kuli, przez co dochodzi do miejscowych zagęszczeń ładunków i jej deformacji. W efekcie tego następuje desorpcja pojedynczego solwatowanego jonu z jej powierzchni, co prowadzi do osłabienia sił odpychania kulombowskiego między pozostałymi jednoimiennymi ładunkami. Dalsze odparowanie rozpuszczalnika zachodzi tak samo, jak w mechanizmie pozostałości ładunku. Jony przeniesione do fazy gazowej kierowane są następnie do analizatora mas przez szereg stref o malejącym ciśnieniu [2, 3].

W procesie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie generowane są wyłącznie jony parzystoelektronowe. Do ich powstania dochodzi w wyniku przyłączenia lub utraty cząstki o parzystej liczbie elektronów i obdarzonej ładunkiem (np. Na^+). Wyjątkiem jest tu proton, nieposiadający w swych powłokach walencyjnych żadnych elektronów, jednocześnie będący nie tylko cząstką **najczęściej** uczestniczącą w przenoszeniu ładunku, ale także jedyną biorącą bezpośredni udział w tworzeniu zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów pseudocząsteczkowych, $[\text{M}+\text{H}]^+$ oraz $[\text{M}-\text{H}]^-$. Wynika to z właściwości kwasowo-zasadowych związków i ich powinowactwa względem protonu.

Analizatory

Analizatory mas rozdzielają wytworzone jony w zależności od ich stosunku m/z i kierują je do detektora. Ważne jest utrzymywanie wysokiej próżni we wnętrzu analizatora mas. Im większa próżnia tym dłuższa jest droga swobodna jonów; jony nie zderzają się ze sobą i nie oddziałują z innymi cząsteczkami, co skutkuje zwiększeniem intensywności sygnału.

Najpowszechniej stosowanym analizatorem mas jest tzw. kwadrupol (ang. *quadrupole*, Q). Jest on zbudowany z czterech równoległe do siebie umieszczonych prętów, najczęściej o kształcie parabolicznym. Pary prętów leżące po przekątnej podłączone są do generatora stałego napięcia, a następnie przykładana jest do nich amplituda napięcia o częstotliwości radiowej. W ten sposób dwa przeciwległe do siebie położone pręty charakteryzują się taką samą polaryzacją, która zmienia się pomiędzy parami prętów w stałych odstępach czasu (kontrolowanych częstotliwością pola elektrycznego) (Rysunek 4).



Rysunek 4. Schemat budowy analizatora kwadrupolowego

Rozdzielanie jonów zależy od tego, czy stosunek m/z jonu znajdującego się wewnątrz kwadrupola w danej chwili odpowiada obszarowi stabilności pracy analizatora. Dzięki radiowej częstotliwości zmiany napięcia przykładanego do prętów w danym momencie tylko jony o określonym stosunku m/z mogą przejść przez kwadrupol. Zmieniając tę częstotliwość można „przefiltrować” jony różnym m/z .

Kwadrupol jest analizatorem stosunkowo tanim i trwałym, mogącym wykrywać jony o stosunku m/z do 4000. Niestety, jego wadą jest stosunkowo mała rozdzielczość, która umożliwia zarejestrowanie dwóch sygnałów różniących się co najwyżej o 0,1 m/z . Kwadrupol działa jednak w trybie ciągłym, dzięki czemu może być łączony szeregowo z innymi analizatorami w tandemowej spektrometrii mas.

Fragmentacja jonów

Na widmach mas oprócz jonów cząsteczkowych (kationorodników M^+) lub pseudocząsteczkowych ($[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$) często można obserwować również jony fragmentacyjne. W zależności od stosowanej techniki jonizacji mogą powstawać one w inny sposób, jednak zawsze są charakterystyczne dla danej substancji, gdyż zależą od jej budowy strukturalnej.

Kationorodniki powstające w jonizacji elektronami charakteryzują się stosunkowo wysoką energią. Jedynym sposobem pozbycia się tego nadmiaru energii kationorodnika utworzonego w wysokiej próżni jest jego fragmentacja. Dlatego też na widmie EI zawsze obserwuje się liczne jony fragmentacyjne.

W procesie elektrorozpraszania większość energii obecnej w układzie tracona jest podczas odparowania rozpuszczalnika i przenoszenia jonów do fazy gazowej. Powstające jony są obdarzone niewielkim nadmiarem energii wewnętrznej w stosunku do cząsteczek obojętnych, dzięki czemu charakteryzują się bardzo małym stopniem fragmentacji. Pozwala to na wykorzystywanie jonizacji poprzez elektrorozpraszanie do wyznaczania mas cząsteczkowych badanych związków na podstawie wartości m/z jonu bądź jonów pseudocząsteczkowych.

Do reakcji fragmentacji jonu parzystoelektronowego dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. Można to zrealizować poddając jon kontrolowanym zderzeniom z cząsteczkami gazu obojętnego, czyli tzw. fragmentacji indukowanej kolizyjnie (ang. *Collision Induced Dissociation*, CID). W przypadku ESI MS z pojedynczym analizatorem kwadrupolowym do fragmentacji CID może dochodzić w źródle jonów na skutek różnicy potencjałów elektrycznych przyłożonych do otworu prowadzącego do strefy ogniskującej i stożkowego separatora jonów na końcu komory. Zwiększenie natężenia pola elektrycznego powoduje wzrost energii kinetycznej, a w konsekwencji przyspieszanie jonu, przez co dochodzi do silniejszych oddziaływań analitu z obecnymi w tej strefie cząsteczkami gazu [2].

Do rozpadu jonu dochodzi na skutek wzrostu jego energii wewnętrznej. W wyniku zderzenia jonu analitu znajdującego się w fazie gazowej z cząsteczkami gazu obojętnego (np. azotu) energia translacyjna jonu jest przekształcana w jego energię wewnętrzną i w efekcie następuje rozerwanie najsłabszych wiązań w cząsteczce i powstanie jonów fragmentacyjnych. Jon macierzysty wybiera najbardziej korzystną termodynamicznie ścieżkę rozpadu, a otrzymywane w ten sposób widmo mas jest zależne od budowy związku i dostarcza cennych informacji na jej temat.

Interpretacja widm mas

Jednym z najważniejszych zastosowań spektrometrii mas jest identyfikacja znanych związków lub ustalanie budowy nieznanymi związków organicznych. Aby można było za pomocą spektrometrii mas wyznaczyć masę cząsteczkową związku konieczna jest obecność na widmie mas jonu cząsteczkowego M^{++} (widma EI MS) lub

pseudocząsteczkowego $[M \pm H]^{\pm}$ (widma ESI MS). W pierwszym przypadku masa cząsteczkowa związku jest równa wartości m/z jonu cząsteczkowego, w drugim przypadku musi być pomniejszona lub powiększona (najczęściej) o 1 Da odpowiadający masie przyłączonego lub odłączonego protonu. Dla związków o wzorze ogólnym $C_xH_yO_n$ wartość m/z jonu M^{+} jest zawsze parzysta, natomiast dla jonów $[M + H]^+$ lub $[M - H]^-$ jest zawsze nieparzysta (co wynika z reguły azotowej).

Bardzo ważnym elementem interpretacji widm mas jest analiza możliwego pochodzenia jonów fragmentacyjnych. Często powstają one na skutek oderwania małych fragmentów obojętnych (m.in. takich jakie przedstawiono w tabeli 1) od jonów cząsteczkowych lub pseudocząsteczkowych.

Tabela 1. Przykładowe fragmenty obojętne, tracone w wyniku fragmentacji jonów

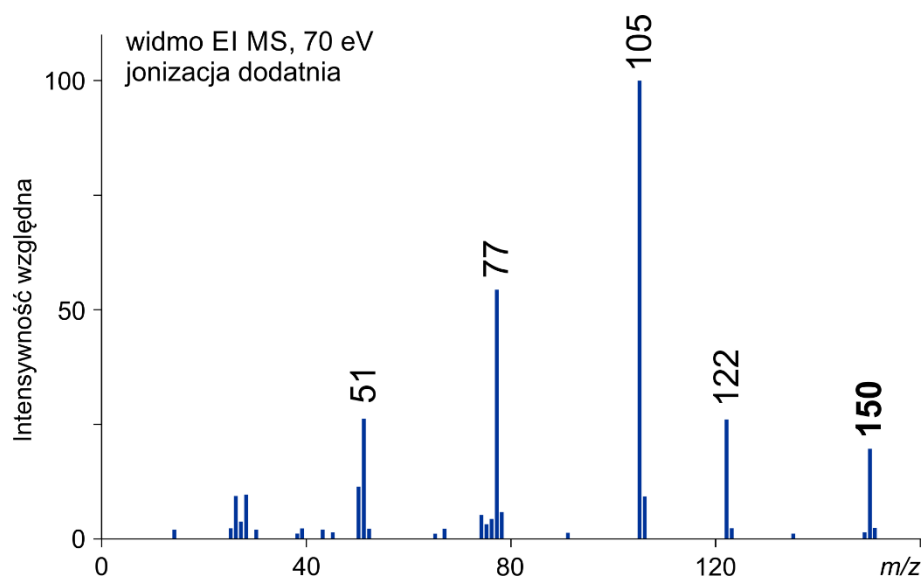
Masa nominalna, Da	Budowa	Masa nominalna, Da	Budowa
15	$\cdot\text{CH}_3$	30	HCOH
16	CH_4	31	$\cdot\text{OCH}_3$
17	NH_3	32	CH_3OH
17	$\cdot\text{OH}$	44	CO_2
18	H_2O	46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	60	HCOOCH_3
28	CO	64	SO_2
29	$\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$	74	HCOOC_2H_5
29	$\text{CHO}\cdot$	80	SO_3

Na podstawie wartości traconych fragmentów obojętnych można określić rodzaj traconej grupy funkcyjnej. Dzięki temu można rozróżnić izomery konstytucyjne.

Przykłady interpretacji widm mas

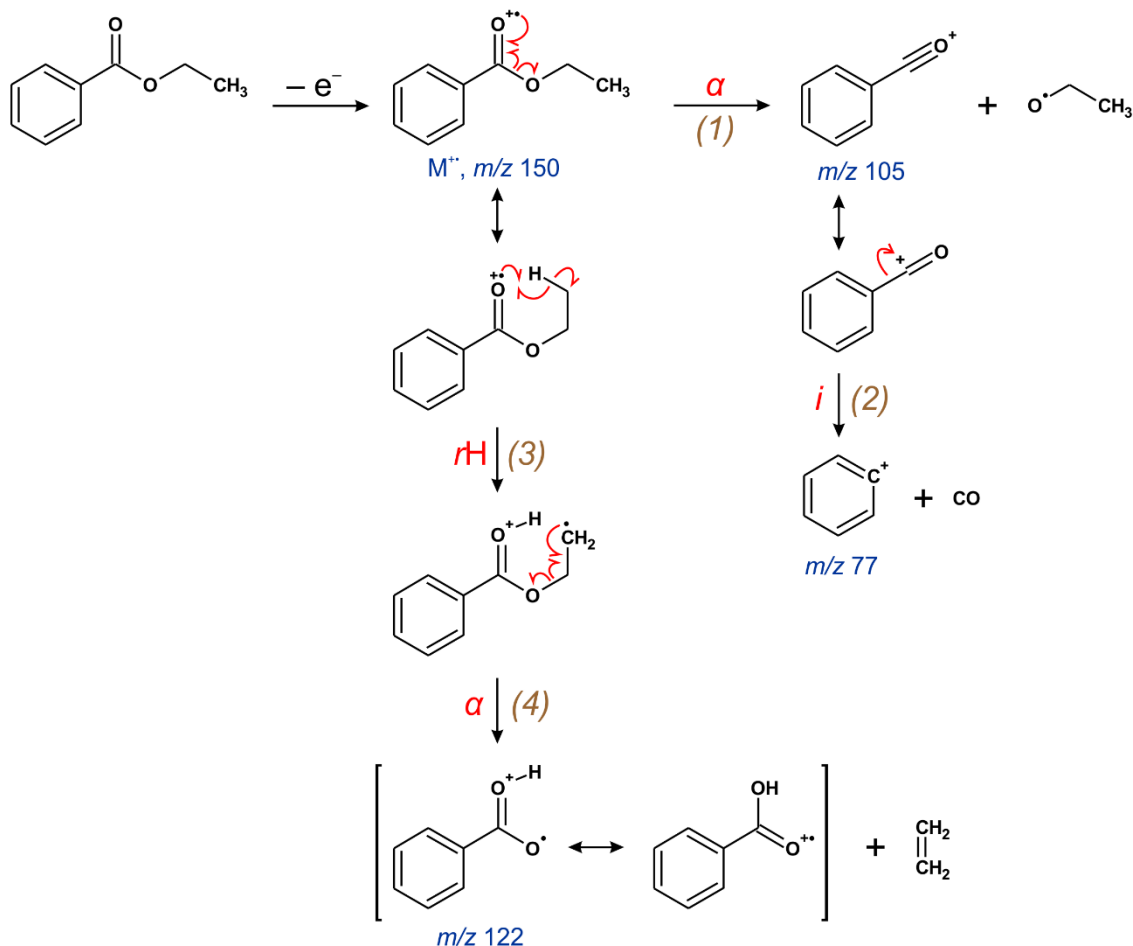
A. Widmo EI MS benzoesanu etylu

W wyniku jonizacji par związku elektronami o energii 70 eV podczas jonizacja EI może nastąpić oderwanie elektronu z cząsteczki z utworzeniem kationorodnika $M^{+\cdot}$. Rysunek 5 przedstawia widmo EI MS benzoesanu etylu ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, $M = 150$ u). W tym przypadku na skutek jonizacji elektronami dochodzi do oderwania elektronu (najprawdopodobniej z jednej z niewiążących par elektronowych atomu tlenu grupy karbonylowej), w wyniku czego powstaje jon cząsteczkowy $M^{+\cdot}$ o stosunku m/z (masy do ładunku) wynoszącym 150. Jon ten ma wartość parzystą, co jest zgodne z regułą azotową dla jonów nieparzystoelektronowych (którymi są jony rodnikowe), gdyż jon nieparzystoelektronowy nie zawierający atomów azotu powinien mieć parzystą wartość m/z .



Rysunek 5. Widmo mas EI MS benzoesu etylu

Pozostałe sygnały obecne na widmie EI MS (o wartościach m/z mniejszych niż 150) odpowiadają jonom fragmentacyjnym powstałym na skutek rozpadu jonu cząsteczkowego. Jego ścieżki fragmentacji oraz główne produkty rozpadu przedstawione są na Rysunku 6. Jon o m/z 105 powstaje przez przemieszczenie niesparowanego elektronu z atomu tlenu grupy karbonylowej oraz jednego z elektronów wiązania łączącego atom węgla grupy karbonylowej (węgiel α) z sąsiednim atomem tlenu tworząc wiązanie π między atomem węgla α i tlenu. Drugi z elektronów wiązanie C–O przemieszcza się na sąsiedni atom tlenu w wyniku czego wiązanie C–O ulega rozerwaniu (tzw. rozpad α – ścieżka 1) i powstaje kation benzoilowy o m/z oraz rodnik etoksyłowy. W kolejnym etapie następuje przeniesienie całej pary elektronowej z wiązania C–C na atom węgla, na którym znajduje się ładunek (tzw. rozpad indukowany ładunkiem, czyli rozpad i – ścieżka 2), w wyniku czego ładunek dodatni pojawia się na sąsiednim atomie węgla tworząc kation fenyłowy (obserwowany na widmie jako sygnał o m/z 77) oraz odrywa się cząsteczka tlenku węgla (28 u).



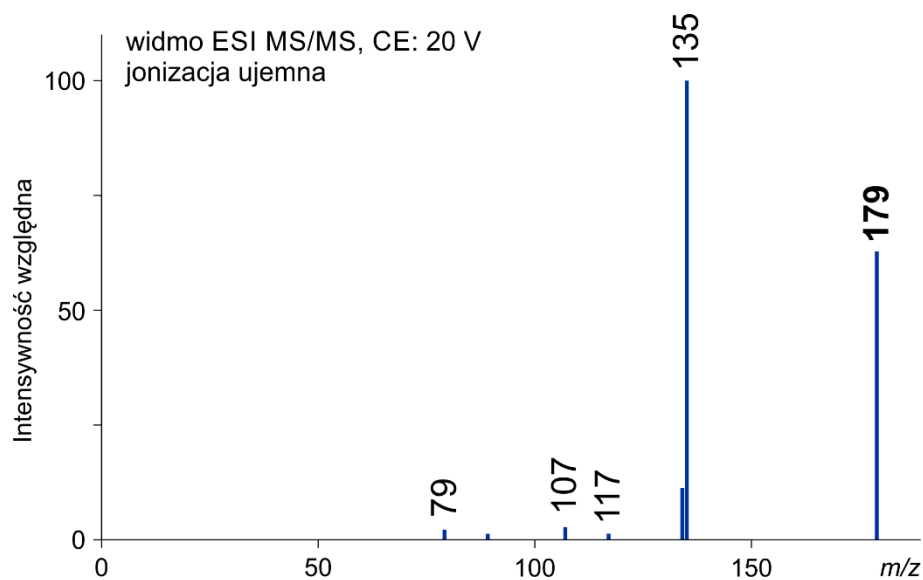
Rysunek 6. Ścieżki fragmentacji benzoesu etylu ($M^{\bullet+}$ m/z 150)

Konkurencyjny rozpad zachodzi zgodnie z tzw. mechanizmem przegrupowania McLafferty'ego, w wyniku którego powstaje jon o m/z 122. Proces ten rozpoczyna się od przegrupowania atomu wodoru (oznaczane jako rH) z pozycji γ w stosunku do grupy karbonylowej, na której znajduje się centrum kationorodnikowe, poprzez 6-członowy cykliczny stan przejściowy (ścieżka 3). W konsekwencji niesparowany elektron znajduje się na innym atomie węgla niż ładunek i to właśnie ten elektron w kolejnym etapie inicjuje fragmentację cząsteczki, która przebiega tym razem już zgodnie z mechanizmem rozpadu α (ścieżka 4). Efektem tego procesu jest powstanie kationorodnik benzyłowy oraz odrywa się cząsteczka etenu.

B. Widma ESI MS/MS kwasu kawowego

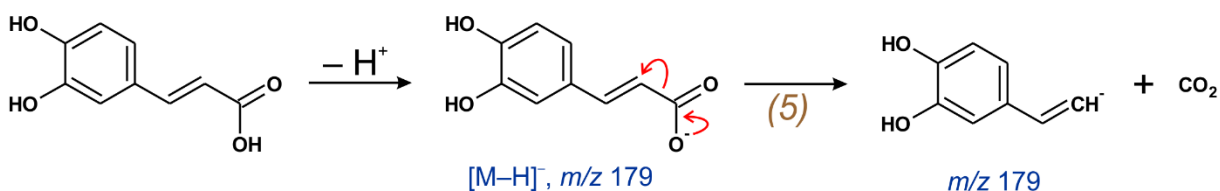
Jony parzystoelektronowe, jakimi są jony pseudocząsteczkowe $[M - H]^-$ i $[M + H]^+$, w wyniku fragmentacji najczęściej tracą cząsteczkę obojętną. Można to obserwować na przykładzie fragmentacji kwasu kawowego ($C_9H_8O_4$, $M = 180$ u).

Jon pseudocząsteczkowy kwasu kawowego obserwowany w trybie jonów ujemnych (Rysunek 7) powstaje w wyniku oderwania protonu od cząsteczki związku (najprawdopodobniej z grupy karboksylowej), w związku z czym jego wartość m/z wynosząca 179 jest mniejsza o masę protonu (tj. o 1 u) od obojętnej cząsteczki. Jednocześnie jon m/z 179 ma wartością nieparzystą – co, zgodnie z regułą azotową jonów parzystoelektronowych, odpowiada związkom nie posiadającym w swojej strukturze atomów azotu.



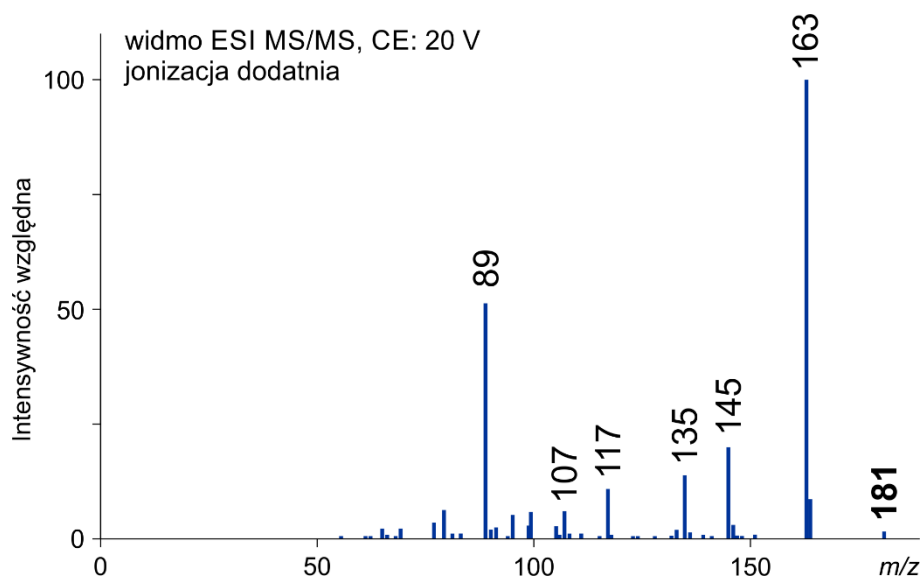
Rysunek 7. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów ujemnych przy energii kolizji 20 V

Na widmie mas ESI MS/MS zarejestrowanym dla jonu o m/z 179 widać tylko jeden intensywny sygnał o m/z 135. Powstaje on na skutek dekarboksylacji, czyli oderwania cząsteczki CO_2 , co odpowiada różnicy jonów wynoszącej 44 u. Fragmentacja taka jest inicjowana przez ładunek ujemny umieszczony na atomie tlenu grupy karboksylowej, który to atom jest związany wiązaniem pojedynczym z atomem węgla tej grupy (Rysunek 8). Dochodzi do przeniesienia pary elektronowej z atomu tlenu na wiązanie C-O w wyniku czego tworzy się wiązanie π (wiązanie podwójne) między tymi atomami. Procesowi temu równolegle towarzyszy przeniesienie pary elektronowej sąsiedniego wiązania C-C na atom węgla tworzący to wiązanie, nie należący do grupy karboksylowej (ścieżka 5). W konsekwencji powstaje anion o m/z 135. Fragmentacja taka jest typowa dla kwasów karboksylowych.

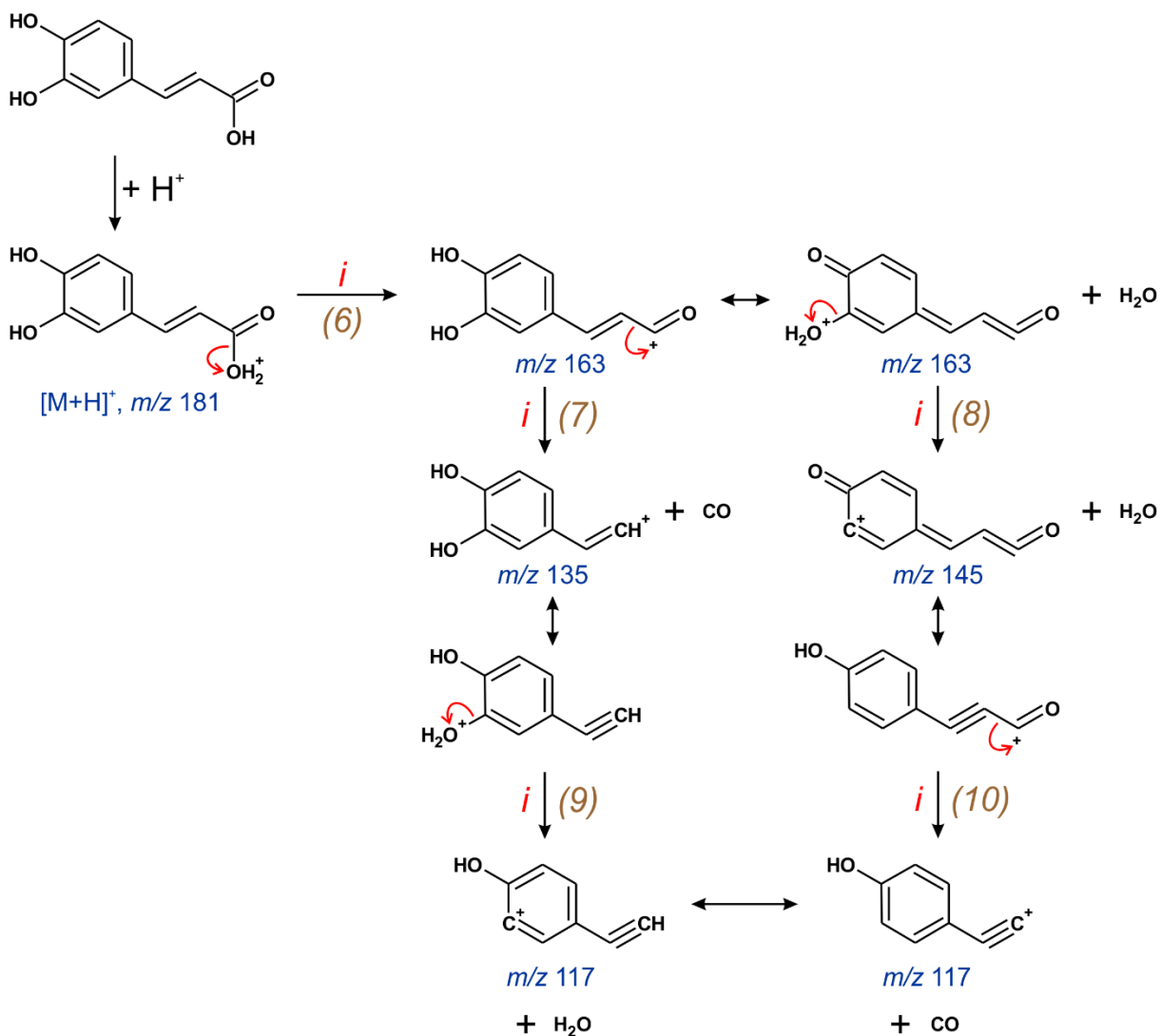


Rysunek 8. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu $[\text{M} - \text{H}]^-$ (m/z 179)

Na widmie mas ESI MS/MS jonów dodatnich (Rysunek 9) jon pseudocząsteczkowy $[\text{M} + \text{H}]^+$ kwasu kawowego o wartości m/z 181 powstaje w wyniku protonowania cząsteczki tego kwasu, w pierwszej kolejności przez przyłączenie protonu do wolnych par elektronowych (niewiązących) przy atomie tlenu grupy hydroksylowej, będącej częścią grupy karboksylowej (Rysunek 10). W związku z tym masa powstającego kationu jest większa od masy obojętnej cząsteczki tego związku o masę protonu (tj. o 1 u). Nieparzysta wartość jonu pseudocząsteczkowego potwierdza brak atomów azotu w strukturze badanego związku (zgodnie z regułą azotową).



Rysunek 9. Widmo mas ESI MS/MS kwasu kawowego w trybie jonów dodatnich przy energii kolizji 20 V



Rysunek 10. Ścieżki fragmentacji kwasu kawowego zachodząca dla jonu $[M + H]^+$ (m/z 181)

Na widmie ESI MS/MS jonu $[M + H]^+$ kwasu kawowego można obserwować kilka wyraźnych sygnałów (Rysunek 10), gdyż fragmentacja jonu pseudocząsteczkowego z jednej strony zachodzi w wyniku równoległego przebiegu kilku reakcji, z drugiej zaś nowo powstałe jony fragmentacyjne ulegają dalszemu rozpadowi, jednak wszystkie obserwowane reakcje przebiegają zgodnie z mechanizmem rozpadu *i*. W pierwszej kolejności następuje oderwanie cząsteczki wody (18 u) na skutek przeniesienia pary elektronowej stanowiącej wiązanie C–O grupy karboksylowej na atom tlenu współtworzący to wiązanie, na którym zlokalizowany jest ładunek dodatni (ścieżka 6). W ten sposób ładunek dodatni pojawia się na atomie węgla, czyli powstaje karbokation o m/z 163, który może ulegać dalszej fragmentacji przez przemieszczenie pary elektronowej z sąsiedniego wiązania C–C na ten atom węgla. Proces taki skutkuje utratą cząsteczki tlenku węgla (28 u) i powstaniem jonu o m/z 135 (ścieżka 7). Jednocześnie jon o m/z 163 ulega także konkurencyjnej reakcji fragmentacji polegająca na oderwaniu kolejnej cząsteczki wody (ścieżka 8) i utworzenie jonu o m/z 145. Jest to możliwe, gdyż ładunek dodatni jonu o m/z 163 może być umiejscowiony nie tylko na atomach węgla, ale również na atomie tlenu grupy hydroksylowej w pozycji C-3. W analogiczny sposób przebiegają dalsze fragmentacje jonów o m/z 135 i 145 prowadzące do oderwania odpowiednio cząsteczki H_2O (ścieżka 9) i CO (ścieżka 10), co w obu przypadkach skutkuje powstaniem jonu o m/z 117. Pozostałe jony o mniejszych wartościach m/z obecne na widmie mas powstają w wyniku kolejnych, często bardziej złożonych reakcji fragmentacji.

Literatura

Witold Danikiewicz, *Spektrometria mas*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020

Miareczkowa analiza ilościowa

Celem miareczkowej analizy ilościowej jest określanie zawartości oznaczanych substancji (analitów) w badanych roztworach (po przeprowadzeniu do roztworu badanych próbek). Wpływ na wynik oznaczenia mają wszystkie operacje, jakie wykonuje się podczas całego toku analizy, w tym sposób postępowania analitycznego stosowany do dokładnego lub przybliżonego odmierzenia substancji.

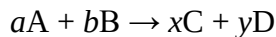
Przed wykonaniem oznaczenia należy staranie przeczytać przepis i zrozumieć celowość wykonywania każdej podanej w nim czynności. Pozwoli to uniknąć pomyłek prowadzących do uzyskania błędnych wyników oznaczeń, a z drugiej strony pozwoli to uzyskać w sposób efektywny zadowalające wyniki. Szczególną uwagę należy zwrócić na pojęcia „dokładnie” i „około”.

Pojęcie dokładnie (w przepisie zapis na przykład objętości z dokładnością do $0,01\text{ cm}^3$) nakazuje użycie takiego naczynia miarowego, by znać z podaną w przepisie klasą dokładności odmierzoną objętość roztworu. Natomiast pojęcie około informuje o konieczności dodania określonej substancji we wskazanej ilości, ale ze znacznie mniejszą dokładnością jej odmierzenia. Pod pojęciem około należy rozumieć, że odmierzenie ilości z tolerancją $\pm 10\%$ nie ma wpływu na wynik końcowy prowadzonego oznaczenia. Taki podział wynika z faktu, że dokładne odmierzenie substancji lub roztworów jest czasochłonne i wymaga stosowania określonego sprzętu, posłużenie się nim zmusza do większej uwagi i staranności wykonania. Dobrym przykładem jest etap rozcieńczania niewielkiej objętości próbki przed przystąpieniem do miareczkowania (trudno miareczkować niewielką objętość). Jeżeli próbkę mamy rozcieńczyć do ok. 70 cm^3 , a pobrano dokładnie $25,00\text{ cm}^3$ tej próbki, to najwygodniej jest dodać 50 cm^3 wody za pomocą cylindra miarowego lub zlewki z podziałką, a nie z użyciem pipety jednomiarowej o pojemności $50,00\text{ cm}^3$. Objętość dodanej wody nie ma znaczenia, gdyż w trakcie miareczkowania wyznacza się ilość analitu, a nie jego stężenie. Z kolei błędem będzie użycie cylindra miarowego do odmierzenia części roztworu próbki pobieranej do analizy.

Podstawową wielkością mierzalną jest masa substancji. Ważenie może być etapem finalnym analizy, tak jak ma to miejsce w analizie wagowej, lub etapem wstępnym, poprzedzającym przygotowanie roztworu o znanym stężeniu w analizie miareczkowej. Mogą tu wystąpić dwa przypadki – sporządzanie odważki substancji podstawowej, na którą nastawia się miano titranta lub zważenie substancji i po jej rozpuszczeniu sporządzenie roztworu wzorcowego o znanym stężeniu. Przykładowo w oznaczaniu zawartości wodorotlenku sodu w handlowym preparacie potrzebny jest roztwór kwasu o znanym stężeniu. W pierwszym wariantie przygotowuje się roztwór kwasu chlorowodorowego i jego miano nastawia się na odważki węglanu sodu – substancji podstawowej w alkacymetrii, w drugim wariantie sporządza się roztwór kwasu szczawiowego przez rozpuszczenie odważki tego kwasu i przeniesienie ilościowe do kolby miarowej.

Podstawą chemicznej analizy ilościowej jest reakcja przebiegająca z odpowiednią szybkością, dużą wydajnością i ściśle określoną stechiometrią. Podstawowe typy reakcji wykorzystywane w chemicznej analizie ilościowej to reakcje zobojętniania, utleniania-redukcji, tworzenia kompleksów i strącania osadów. Wszystkie wymienione typy reakcji są wykorzystywane w analizie miareczkowej, opartej na określonej stechiometrii reakcji chemicznej. Analiza miareczkowa polega na tym, że do roztworu zawierającego substancję oznaczaną dodaje się z biurety porcjami (miareczkami) roztwór o znanym stężeniu (titranta) w takiej ilości, by uzyskać całkowite przereagowanie substancji oznaczanej z titrantem. Koniec miareczkowania rozpoznaje się najczęściej po zmianie barwy miareczkowanego roztworu. Po zakończeniu miareczkowania odczytuje się z biurety objętość zużytego

roztworu miareczkującego, co w powiązaniu ze znajomością stężenia tego roztworu pozwala obliczyć liczbę moli substancji wprowadzonej z roztworem titranta. Uwzględniając równanie zachodzącej podczas miareczkowania reakcji wiadomo, w jakim stosunku reagują substraty, a stąd oblicza się liczbę moli substancji oznaczanej. Po uwzględnieniu masy 1 mola substancji oznaczanej znajduje się masę, w g lub mg, substancji obecnej w roztworze miareczkowanym. Przykładowo reakcja substancji oznaczanej A z titrantem B przebiega wg równania:



Uzyskano w wyniku miareczkowania objętość V_B titranta o stężeniu c_B . Liczba moli substancji A, n_A , w miareczkowanej próbce wyniesie:

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

Uwzględniając masę 1 mola substancji A, M_A , masa substancji A, m_A , będzie równa:

$$m_A = n_A \cdot M_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$$

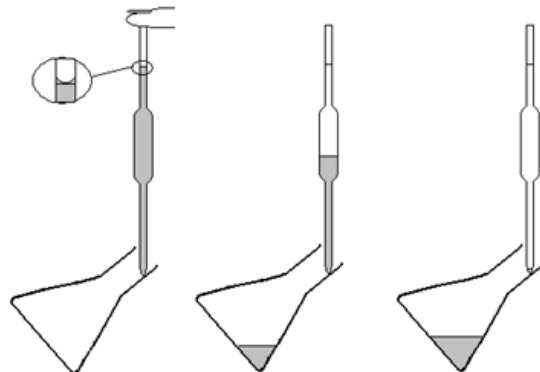
Przy obliczaniu wyniku w analizie miareczkowej nie ma potrzeby zamieniać objętości titranta z cm^3 na dm^3 . Stężenie wyrażone w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ jest liczbowo równe stężeniu wyrażonemu w $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$, zaś masa 1 mola substancji wyrażana w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ równa się liczbowo $\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$. W tym przypadku masę oznaczanej substancji wyraża się w mg.

Do dokładnego odmierzania żądanej objętości cieczy służą pipety jednomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0; 100,0 cm^3), oraz biurety (najczęściej stosowane umożliwiają odmierzanie cieczy do 50,0; 25,0 cm^3 (z dokładnością 0,05 cm^3) lub 10,0 cm^3 (z dokładnością do 0,02 cm^3). Do tej grupy naczyń zaliczyć należy i inne naczynia jednomiarowe, jak kolby miarowe o pojemności 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 250,0; 500,0 i 1000,0 cm^3 służące do dokładnego określania objętości cieczy, w jakiej np. rozpuszczono analizowaną próbkę. Każde naczynie miarowe posiada tzw. kreskę, do której należy dane naczynie wypełnić cieczą tak, by dolny menisk pokrywał się z kreską. Zasada ta nie dotyczy cieczy nieprzezroczystych (np. roztwór KMnO_4), dla których przyjmuje się górną linię cieczy.

Objętość pipet kalibrowana jest „na wylew”. Producent pipety gwarantuje, że objętość cieczy wypływającej grawitacyjnie z wnętrza pipety jest równa nominalnej (deklarowanej) objętości pipety. Należy pamiętać, by korzystając z pipety nie spowodować zmian stężenia roztworu, z którego pobiera się porcję cieczy (zwykle z kolby miarowej lub butelki) jak też, by nie rozcieńczyć porcji roztworu w pipecie. Chcąc odmierzyć poprawnie za pomocą pipety (odpipetować) dokładną objętość cieczy należy wykonać następujące czynności:

- przemyć pipetę wodą, pozostawić na chwilę w pozycji pionowej celem obcieknięcia, osuszyć bibułą zewnętrzną ścianki. Jeśli pipeta jest czysta, a tylko takiej można używać, na jej wewnętrznych ściankach nie powinny pozostać kropelki cieczy. Ciecz może znajdować się jedynie tuż u wylotu pipety. Można ją usunąć dotykając końcem pipety do czystego skrawka bibuły,

- włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz do poziomu jednej trzeciej objętości pipety (pamiętając, by wylot pipety cały czas był zanurzony w cieczy), zamknąć szybko pipetę palcem wskazującym, wyciągnąć ją i przemyć pobieranym roztworem wewnętrzną ściankę pipety przez



odpowiednie pochylenie i obracanie, a następnie wypuścić ciecz do zlewki, w której zbiera się roztwory odpadowe,

- ponownie włożyć pipetę do pobieranego roztworu, wciągnąć przy pomocy gruszki ciecz kilka centymetrów ponad kreskę, szybko zamknąć pipetę palcem wskazującym, wyjąć ją i osuszyć zewnętrzną ściankę bibułą, dotknąć końcem pipety do ścianki naczynia z pobieranym roztworem i powoli wypuszczać ciecz, lekko zwalniając zamknięcie pipety palcem, aż do zrównania się menisku dolnego cieczy z kreską na pipecie. Pipetę dotknąć do wewnętrznej ścianki naczynia, do którego odmierza się roztwór i wypuścić z niej ciecz. Pipetę należy utrzymywać w pozycji pionowej. Po wypłynięciu cieczy dotykając końcem pipety do ścianki odczekać ok. 30 sekund. Odłożyć pipetę, odmierzanie porcji roztworu jest zakończone. Nie wolno wydmuchiwać pozostałej u wylotu pipety cieczy!

Prawidłowy sposób pipetowania pokazano na rysunku.

Cała odmierzona porcja cieczy powinna znaleźć się na dnie naczynia, do którego była wypuszczana. Tak więc miejsca, gdzie dotykała pipeta przy wypuszczaniu cieczy (brzegi naczynia do miareczkowania lub szlif kolby miarowej) należy obmyć do wnętrza strumieniem wody z tryskawki.

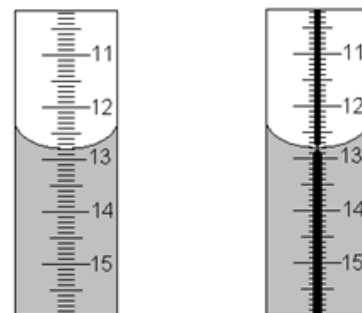
Biureta, podobnie jak pipeta, kalibrowana jest „na wylew”. Przeznaczona jest przede wszystkim do miareczkowania. Jest to szklana rurka zamknięta kranikiem, dzięki któremu możliwe jest zatrzymanie wypływu cieczy w dowolnym momencie, np. w chwili zauważenia zmiany barwy roztworu miareczkowanego. Poprawne przeprowadzenie miareczkowania wymaga przestrzegania pewnych reguł i wykonania następujących czynności:

- biureta powinna być czysta, jej wewnętrzna ścianka musi być czysta i dobrze zwilżalna, przy spuszczeniu roztworu na ściance nie mogą pozostawać kropelki cieczy,
- biuretę należy przemyć roztworem używanym do miareczkowania, titrantem. W tym celu do biurety z otwartym kranikiem (pod kranikiem zlewka na odpady) wlewa się po ściance 2-3 porcje titranta o objętości ok. 10 cm^3
- biuretę napełnia się roztworem kilka centymetrów powyżej kreski wskazującej zero, na chwilę otwiera kranik na pełny wypływ po to, by ciecz wypełniła rurkę wylotową poniżej kranika (błędem jest pozostawienie pęcherzyka powietrza), po czym zmniejsza się szybkość wypływu cieczy i ustawia poziom cieczy na zero (menisk dolny). Przy napełnianiu biurety można posłużyć się małym lejkiem, który należy wyjąć z biurety przed ustawieniem zera,
- kroplę wiszącą u wylotu biurety należy przed miareczkowaniem usunąć.

Należy pamiętać o odpowiednim tempie miareczkowania. Zwykle wykonuje się trzy miareczkowania. W pierwszym, orientacyjnym, prowadzonym dość szybko (dopuszczając niewielkie przemiareczkowanie), uzyskuje się orientacyjną objętość titranta. W kolejnych dwóch miareczkowaniach dodaje się szybko zmniejszoną o ok. $1\text{--}2\text{ cm}^3$ objętość titranta wyznaczoną w pierwszym miareczkowaniu, a następnie domiareczkuje po kropli bacznie obserwując zmianę barwy roztworu. Wynik miareczkowania orientacyjnego odrzuca się, a z dwóch kolejnych oblicza średnią, przy czym odczytane objętości nie powinny się różnić więcej niż $0,1\text{ cm}^3$. Opisany sposób pozwala na skrócenie czasu analizy zapewniając jednocześnie dobrą precyzję oznaczenia.

Prawidłowy odczyt wyniku miareczkowania dla biurety z paskiem i biurety normalnej pokazano na rysunku

Miareczkowanie wobec „świadka”. W niektórych miareczkowaniach zmiana



barwy roztworu wskazująca na koniec miareczkowania nie jest zbyt wyraźna. Ułatwieniem rozpoznania końca miareczkowania jest miareczkowanie wobec tak zwanego świadka, czyli roztworu porównawczego, którym jest roztwór próbki ze wskaźnikiem dodanym przed miareczkowaniem. Koniec miareczkowania ustala się obserwując różnice w zabarwieniu pomiędzy roztworem miareczkowanym a świadkiem.

Kolby miarowe używane są najczęściej do przygotowywania roztworów o określonym stężeniu lub roztworów analizowanych próbek. Ponieważ są naczyniami miarowymi kalibrowanymi „na wlew” (producent zapewnia, że wlana objętość cieczy równa nominalnej objętości kolby wypełni ją do kreski) na ogół nie używa się ich do odmierzania porcji roztworu.

Do odmierzania przybliżonej, ale w miarę dokładnej objętości cieczy wykorzystuje się pipety wielomiarowe (typowe pojemności tych pipet to 1, 2, 5, 10 i 25 cm³). Cylindry miarowe (typowe pojemności to 10, 25, 50 i 100 cm³) służą do odmierzania przybliżonej objętości cieczy. Czasami wystarcza dokładność, jaką pozwala osiągnąć zlewka lub kolba stożkowa z naniesioną podziałką.

Poza naczyniami miarowymi w laboratorium analizy ilościowej wykorzystywane są inne naczynia szklane i sprzęt pomocniczy umożliwiający prowadzenie określonych postępowań analitycznych. Najpowszechniej stosowanym naczyniem szklanym jest zlewka. Służy ona do przenoszenia cieczy, sporządzania roztworów, odparowywania cieczy, zbierania przesączy, odmierzania orientacyjnych objętości cieczy, przeprowadzenia niektórych reakcji. Do mieszania zawartości zlewki służy bagietka szklana. Podczas ogrzewania w zlewce musi być umieszczona bagietka, zapobiegająca przegrzewaniu się cieczy, a zlewka powinna być przykryta szkiełkiem zegarkowym. Bagietka służy także do tak zwanego ilościowego przenoszenia roztworu ze zlewki do kolby miarowej.

Kolejnym ważnym naczyniem szklanym jest kolba stożkowa. W niej przeprowadza się miareczkowania. Umieszcza się w niej roztwór oznaczanej substancji i wskaźnik, którego zmiana barwy następuje po całkowitym przereagowaniu substancji oznaczanej z roztworem użytym do miareczkowania – titrantem. Jej kształt umożliwia łatwe mieszanie zawartości, dzięki czemu porcje dodawanego z biurety roztworu odczynnika miareczkującego, titranta, mogą szybko reagować z oznaczanym składnikiem roztworu. Jeśli miareczkowanie poprzedza operacja wymagająca zamkniętego naczynia, stosuje się kolby stożkowe ze szlifem.

Statyw – służy do przytrzymania w odpowiednim uchwycie (łapie) biurety lub kółka do lejka. Uchwyt ten jest mocowany do statywu za pomocą łącznika.

Tryskawka – służy do dopełniania do kreski wodą destylowaną kolb miarowych, do zmywania z brzegów naczyń lub ze szlifów i korka resztek roztworów z zawartym w nich analitem. Należy pamiętać, by pod koniec miareczkowania ścianki kolby spłukać wodą. W czasie uzupełniania tryskawki wodą destylowaną należy zadbać, by wykręcana z niej rurka nie była kładziona na stole laboratoryjnym, który jest „brudny” w porównaniu z czystością wody destylowanej.