

ETAP III

26.03.2022

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 8:30 – 13:30

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”, które następnie przeliczane są na punkty.

PUNKTACJA KOŃCOWA: każde zadanie po 20 pkt. (suma **100 pkt.**)

ZADANIE 1

Barwy związków kompleksowych

Kompleksy miedzi charakteryzują się bardzo wysoką zmiennością kolorów. Kolor zależy od stopnia utlenienia centralnego jonu miedzi, geometrii kompleksu, rodzaju liganda, a nawet temperatury, w której dany kompleks jest badany.

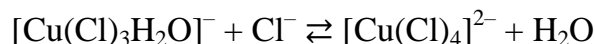
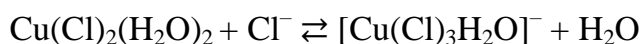
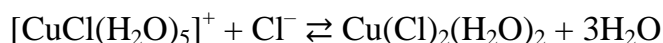
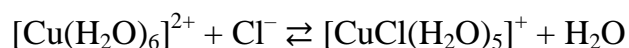
Oktaedryczny kompleks Cu(II) z sześcioma cząsteczkami wody (ligandami słabego pola) absorbuje światło czerwone o długości fali ok. 610 nm. Dodanie amoniaku (liganda, który powoduje większe rozszczepienie orbitali typu *d*) do tego kompleksu powoduje powstanie oktaedrycznego kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ o innej barwie.

Polecenia:

- (1 m.) Jakiego koloru jest kompleks $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?
- (5 m.) Zakładając poprawność prostej teorii pola krystalicznego (takiej jak przedstawionej w folderze, zakładającej tylko dwa schematy rozszczepień w zależności od tego, czy geometria kompleksu jest oktaedryczna czy tetraedryczna), naszkicuj schemat rozszczepienia orbitali 3*d* jonu centralnego w kompleksach $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oraz $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, przedstaw obsadzenie jego orbitali 3*d* elektronami. Na podstawie tych schematów odpowiedz na pytanie, czy wartości momentów magnetycznych tych kompleksów będą takie same (lub bardzo podobne) czy różne? Odpowiedź uzasadnij.
- (2 m.) W rzeczywistości schematy rozszczepień orbitali 3*d* w kompleksach $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oraz $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ są inne niż wynikające prostej teorii pola krystalicznego. Co ciekawe dla obydwu tych kompleksów schematy te są podobne, ale są wynikiem dwóch różnych zjawisk. Podaj, jakie to zjawiska i jakie są przyczyny ich wystąpienia.

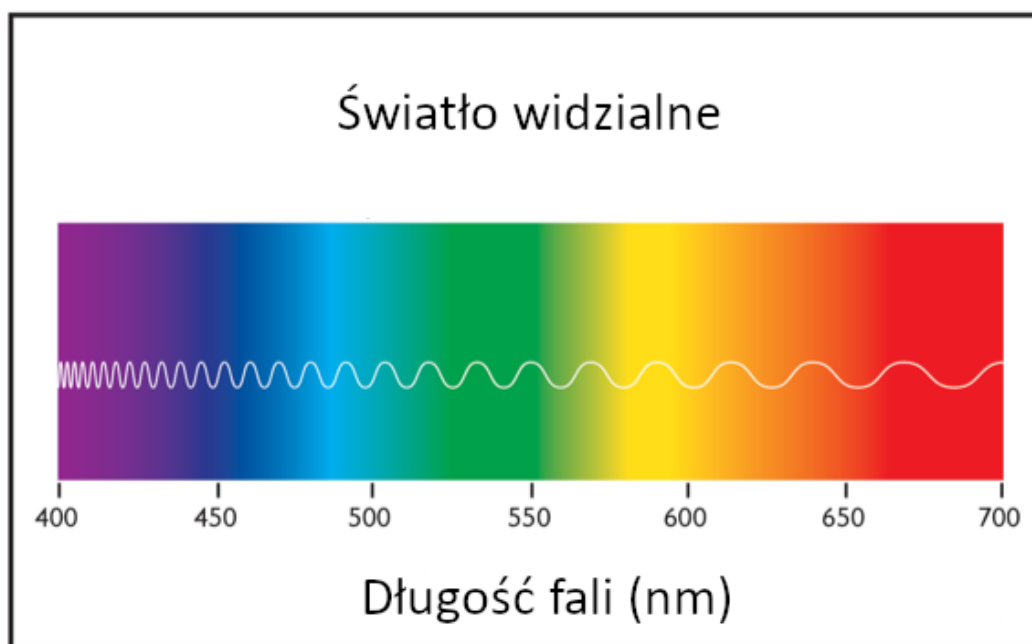
- d. (2 m.) Absorpcji światła o jakiej barwie można oczekiwać dla kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ i jaką barwę ma ten kompleks? Odpowiedź krótko uzasadnij na podstawie długości fali absorbowanej przez ten kompleks w porównaniu z $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- e. (4 m.) Ile jest różnych izomerów kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, a ile kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Naskicuj wszystkie izomery tych dwóch kompleksów.

Jony $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tworzą się także często w roztworach praktycznie bezwodnych (np. rozpuszczalnikach organicznych), ponieważ całkowite usunięcie z nich wody jest trudne. W takim przypadku stopniowe dodawanie jonów Cl^- powoduje zmianę barwy roztworu zawierającego jony miedzi, która jest wynikiem tworzenia się nowych kompleksów opisanych następującymi równowagami chemicznymi:



- f. (6 m.) Wiedząc, że jon chlorkowy jest ligandem słabego pola, narysuj schemat rozszczepienia orbitali (wraz z obsadzeniem elektronami) w każdym z tych czterech nowych kompleksach oraz kompleksu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na tej samej skali energii. Uwzględnij schematycznie różnice w energii pomiędzy orbitalami oraz załóż poprawność prostej teorii pola krystalicznego.

Na tej podstawie zaproponuj barwy, jakich należy oczekiwać w przypadku każdego z tych kompleksów, gdyby o barwie roztworu decydowało wyłącznie rozszczepienie w ich jonach centralnych orbitali $3d$?



ZADANIE 2

Struktury związków uranu

Uran na +6 stopniu utlenienia tworzy liniowe kationy uranylowe(VI), które są twardymi kwasami Lewisa i mogą wiązać kolejne ligandy w płaszczyźnie ekwatorialnej, tj. płaszczyźnie prostopadłej do prostej łączącej atomy tlenu i uranu. Rozpuszczenie fluorku uranylu(VI) UO_2F_2 w bezwodnym, ciekłym amoniaku w temperaturze -40°C prowadzi do związku **A**. Związek ten jest zbudowany z elektrycznie obojętnych cząsteczek i jest solwatem (amoniakatem) o stosunku molowym 1:1. W płaszczyźnie ekwatorialnej znajdują się dwa rodzaje ligandów. Zawartość uranu w tym związku wynosi $63,3\%_{\text{mas}}$.

Polecenia:

- a. (2 m.) Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Przedstaw tok rozumowania i stosowne obliczenia.
- b. (2 m.) Drobinę związku **A** wykazują izomerię geometryczną. Naszkicuj wszystkie możliwe izomery tych drobin. Możesz pominąć na rysunkach atomy wodoru.

Jodek uranu(III) UI_3 zmieszano z amidkiem pewnego litowca XNH_2 w stosunku molowym 1:5 i rozpuszczono w około 10 ml ciekłego amoniaku. Mieszanina reakcyjna na początku była brązowa, a później zmieniła kolor na niebieski, wynikający z obecności solwatowanych elektronów. Następnie wydzielął się palny, bezwonny gaz, roztwór odbarwił się i wytrącił się brązowy polikrystaliczny osad, który poddano rentgenowskiej analizie dyfrakcyjnej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów 2θ do 35° zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz trzy słabe niezidentyfikowane refleksy. Refleksy występowały dla kątów 2θ (1) $10,012^\circ$, (2) $15,670^\circ$, (3) $18,114^\circ$, (4) $20,927^\circ$, (5) $24,210^\circ$, (6) $25,725^\circ$, (7) $28,342^\circ$, (8) $29,234^\circ$, (9) $30,264^\circ$, (10) $31,644^\circ$ i (11) $34,503^\circ$. Jeden z powstałych związków (faza **B**) ma strukturę typu NaCl , zaś drugi (faza **C**) ma strukturę wywodzącą się ze struktury typu antyfluorytu. W obu związkach występują takie same kationy, a w związku **C** występują homoleptyczne aniony kompleksowe, tj. aniony zawierające tylko jeden rodzaj ligandów, o liczbie koordynacyjnej 6. Zawartość pierwiastka **X** w fazie **C** wynosi około $33,8\%_{\text{mas}}$.

Polecenia:

- c. (6 m.) Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz, podaj ich wskaźniki i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **B** i **C**.
- d. (3 m.) Na podstawie wartości parametru komórki elementarnej odpowiedniego związku i podanych niżej wartości promieni jonowych zidentyfikuj pierwiastek **X**.
- e. (4 m.) Podaj wzory związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- f. (3 m.) Zapisz równanie reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy UI_3 i XNH_2 opisanej w zadaniu. Zapisz również równania reakcji połówkowych *redoks*.

g. (4 m.) Naskicuj komórki elementarne związków **B** i **C**. Na rysunkach uwzględnij wszystkie atomy poza atomami wodoru. Uwzględnij fakt, że ewentualne wiązania kowalencyjne występujące w jonach tworzących te związki ułożone są równoległe lub prostopadłe do krawędzi komórek elementarnych.

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

H – 1,008; Li – 6,94; N – 14,01; O – 16,00; F – 19,00; Na – 22,99; Cl – 35,45; K – 39,10; Rb – 85,47; Cs – 132,9; I – 126,9; Fr – 223; U – 238,0.

Promienie jonowe przy różnych liczbach koordynacyjnych w Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$):

jon/LK	4	6	8
Li ⁺	0,59	0,76	0,92
Na ⁺	0,99	1,02	1,18
K ⁺	1,37	1,38	1,51
Rb ⁺	-	1,52	1,61
Cs ⁺	-	1,67	1,74
Fr ⁺	-	1,80	-
I ⁻	-	2,20	-

ZADANIE 3

Wiek Księżyca

Ludzie od dawna zastanawiali się jak stare są skały, z których zbudowany jest Księżyc. Przypuszczano, że wiek naszego naturalnego satelity może być zbliżony do wieku Ziemi. Od końca lat 60-tych ubiegłego stulecia mają miejsce wyprawy na Srebrny Glob, których jednym z celów jest pobieranie próbek skał. Próbki te są poddawane szczegółowej analizie fizykochemicznej, a ich wiek obliczany jest z wykorzystaniem dostępnych metod datowania izotopowego, w tym tych, które opierają się na analizie zawartości izotopów, które powstały w wyniku rozpadów aktynowców – uranu i plutonu.

Datowanie Pu – Xe

Jednym ze sposobów określania wieku skał jest pomiar zawartości w analizowanej próbce trwałego izotopu ksenonu-136. Izotop ten może powstawać w wyniku spontanicznego rozszczepienia (SF) jąder niektórych pierwiastków. Okazuje się, że zarówno ${}^{238}_{92}\text{U}$ jak i ${}^{244}_{94}\text{Pu}$ oprócz tego, że ulegają rozpadom alfa (α), mogą być opisywane pod kątem ich spontanicznego rozszczepienia. Wydajności powstawania ${}^{136}\text{Xe}$, w procesie (SF), oznacza się jako $\eta_{\text{Xe-136}}$. Okresy półtrwania ze względu na spontaniczne rozszczepienie dla ${}^{238}\text{U}$ czy ${}^{244}\text{Pu}$ są zdecydowanie dłuższe niż ich odpowiednie okresy półtrwania ze względu na rozpady alfa. Dlatego też izotopy te są klasyfikowane jako izotopy alfa promieniotwórcze a ich zanik, właśnie dla tej przemiany jądrowej (α), opisywany jest kinetyką pierwszego rzędu.

W wyniku przemiany alfa powstaje więc także gazowy hel. Ze względu na relatywnie krótki okres półtrwania izotopu ^{244}Pu (w porównaniu do wieku Księżyca), jego zawartość w badanym materiale (pobranym z Księżyca) nie jest już mierzalna. Był on jednak obecny w momencie formowania się skał.

Charakterystyka wybranych izotopów plutonu i uranu:

Izotop (X)	$T_{1/2}(\alpha)$ / lata	Sposób przemiany (podany w % całkowitej liczby zachodzących rozpadów)	
		przemiana alfa	spontaniczne rozszczepienie
^{238}U	$4,468 \times 10^9$	~100	$5,45 \cdot 10^{-5}$
^{244}Pu	$8,08 \times 10^7$	99,879	0,121

Uproszczony model datowania bardzo starych materiałów uwzględnia liczbę powstałych (obecnie obserwowanych) atomów ksenonu-136, $N_{136\text{Xe}(\text{U})}^{\text{obecnie}}$, (w wyniku spontanicznego rozszczepienia uranu-238) powiązaną z liczbą atomów uranu-238, $N_{238\text{U}}^{\text{obecnie}}$, stałą rozpadu dla danego procesu, λ_{-} (SF) i (α) oraz wiekiem skały, t :

$$N_{136\text{Xe}(\text{U})}^{\text{obecnie}} = N_{238\text{U}}^{\text{obecnie}} \cdot \left[e^{(\lambda_{238\text{U}}(\alpha) \cdot t)} - 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda_{238\text{U}}(\text{SF})}{\lambda_{238\text{U}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe}-136(\text{U})}}{100\%}$$

Liczbę powstałych atomów ksenonu-136, w wyniku spontanicznego rozszczepienia plutonu-244, można obliczyć znając początkową liczbę atomów tego izotopu, $N_{244\text{Pu}}^0$, jego λ_{-} (SF) i (α) oraz $\eta_{\text{Xe}-136(\text{Pu})}$:

$$N_{136\text{Xe}(\text{Pu})}^{\text{obecnie}} = N_{244\text{Pu}}^0 \cdot \left[\frac{\lambda_{244\text{Pu}}(\text{SF})}{\lambda_{244\text{Pu}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe}-136(\text{Pu})}}{100\%}$$

Analogicznie jak dla ksenonu-136, można obliczyć liczbę powstałych atomów trwałego izotopu ^{86}Kr , $N_{86\text{Kr}(\text{Pu})}^{\text{obecnie}}$. Izotop ten powstaje także w wyniku spontanicznego rozszczepienia jąder plutonu-244.

W powyższym równaniu, zamiast $\eta_{\text{Xe}-136(\text{Pu})}$ oraz $N_{136\text{Xe}(\text{Pu})}^{\text{obecnie}}$ występują odpowiednio $\eta_{\text{Kr}-86(\text{Pu})}$ i $N_{86\text{Kr}(\text{Pu})}^{\text{obecnie}}$.

W przypadku ^{244}Pu , wydajność powstawania ^{136}Xe ($\eta_{\text{Xe}-136(\text{Pu})}$) w wyniku spontanicznego rozszczepienia jest na poziomie 6,3%. Dla ^{86}Kr parametr $\eta_{\text{Kr}-86(\text{Pu})}$ jest równy 1,2%. Wydajność powstawania ^{136}Xe ($\eta_{\text{Xe}-136(\text{U})}$) w wyniku spontanicznego rozszczepienia jąder ^{238}U równa się natomiast 5,8%.

W próbce przywiezionej z misji księżycowej Łuna 20 oznaczono zawartość $^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}$ powstałego z rozszczepienia jąder ^{238}U i ^{244}Pu . Wyniosła ona $110 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{g skały})$ w warunkach 0°C i 1013 hPa . Zmierzona zawartość uranu-238 w tej próbce była równa $0,5 \mu\text{g}/(\text{g skały})$. Izotop ten był w równowadze promieniotwórczej z izotopami potomnymi występującymi w jego szeregu promieniotwórczym.

W próbce tej nie stwierdzono występowania izotopów plutonu. Proporcja liczby atomów ^{244}Pu : ^{238}U , przeliczona na moment powstania skały księżycowej, wynosiła 0,015.

Polecenia:

- a. (3 m.) Oblicz okresy półtrwania jąder ^{238}U oraz ^{244}Pu związane z ich spontanicznym rozszczepieniem.
- b. (4 m.) Oblicz wiek skały księżycowej, zakładając, że cały, podany w treści zadania $^{136}_{\text{SF}}\text{Xe}$ powstał tylko z ^{244}Pu .
- c. (2 m.) Oznaczony precyzyjnie, poprzez datowanie Pu-Xe, wiek analizowanej skały księżycowej, równy jest 4,59 mld lat. Oblicz, jaki procent (% atomowe) podanej zawartości ksenonu-136 stanowi ten powstały z rozszczepienia jąder uranu-238.
- d. (2 m.) Znając dokładny wiek skały księżycowej oraz uwzględniając zawartość uranu-238 w próbce, oblicz liczbę atomów plutonu-244 zawartych w 1 g skały, w momencie jej formowania się.

Pluton-244 zapoczątkowuje pewien szereg promieniotwórczy, który kończy się na izotopie $^{208}_{82}\text{Pb}$. Przyjmij, że w szeregu tym obserwowane są tylko 2 rodzaje przemian promieniotwórczych. Występuje w nim tylko jeden izotop, $^{232}_{90}\text{Th}$, którego okres półtrwania ($T_{1/2} = 1,39 \times 10^{10}$ lat) jest dłuższy od okresu półtrwania $^{244}_{94}\text{Pu}$.

W badanej próbce oznaczona współcześnie liczba atomów $^{232}_{90}\text{Th}$ stanowi 80% początkowej (w momencie formowania się skały) liczby atomów $^{244}_{94}\text{Pu}$. Wszystkie inne lżejsze izotopy następujące po torze-232 są krótkożyciowe. W szeregu tym nie obserwuje się już izotopów pierwiastków o liczbach atomowych większych od 90.

- e. (5 m.) Oblicz, ile razy objętość zajmowana przez gazy szlachetne (łącznie He+Kr+Xe) powstałe w wyniku przemian jądrowych związanych tylko z plutonem-244 i z izotopami znajdującymi się w jego szeregu promieniotwórczym jest większa od podanej w treści zadania całkowitej objętości ksenonu-136, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury?

Przyjmij masę skały księżycowej równą 1 g. Załóż, że oznaczony w próbce tor-232 pochodzi tylko z rozpadów promieniotwórczych zapoczątkowanych przez pluton-244. Wpływ procesu spontanicznego rozszczepienia (SF), na ilość helu i innych izotopów pierwiastków w próbce jest pomijalnie mały. Wiek skały księżycowej jest równy 4,59 mld lat a ilość plutonu-244 jest taka, jaka została obliczona w pkt. d.

- f. (2 m.) Załóżmy, że pluton-244 występuje w postaci jonów plutonylowych(VI) (ich budowa jest analogiczna do budowy jonów uranylowych(VI)). Ulega on przemianie alfa do izotopu X, który to następnie ulega przemianie beta minus do izotopu Y. Na którym stopniu utlenienia będą występować atomy izotopu pierwiastka Y w powstałym jonie? Odpowiedź uzasadnij.

Załącz, że stopień utlenienia powstających atomów izotopu X jest trwały, to znaczy, że od momentu ich powstania z plutonu-244 aż do rozpadu do Y, nie ulega on zmianie.

Uwaga: **Pamiętaj**, aby rozwiązując zadanie przedstawić swój tok rozumowania!

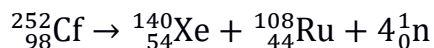
Podczas obliczeń przyjmij przybliżone masy molowe izotopów pierwiastków podane w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$M_{244\text{Pu}} = 244,06; M_{238\text{U}} = 238,05; M_{232\text{Th}} = 232,04; M_{136\text{Xe}} = 135,91; M_{86\text{Kr}} = 85,91;$$

stała gazowa: $8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; stała Avogadra: $6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomów}\cdot\text{mol}^{-1}$

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe.

Proces spontanicznego rozszczepienia można przykładowo zobrazować rozważając rozpad kalifornu-252 zapisując następujące równanie:

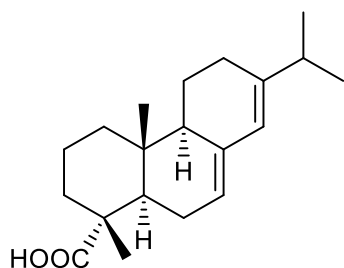


Rozwiązując zadanie przyjmij, że wpływ powstających neutronów w procesie spontanicznego rozszczepienia jąder ${}^{238}_{92}\text{U}$ jak i ${}^{244}_{94}\text{Pu}$, które mogą powodować rozszczepienie innych jąder jest pomijalnie mały.

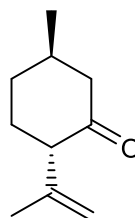
ZADANIE 4

Salvus znaczy zdrowy

Pewien gatunek szalwii (*Salvia*), występujący naturalnie w centralnej Turcji, jest źródłem analogów kwasu abietynowego (**A**). Synteza totalna jednego z takich dwuterpenów rozpoczyna się od izopulegonu (**B**), a na etapie indukowanym mikrofalami następują po sobie trzy kolejne reakcje o mechanizmie elektrocyklicznym: reakcja Cope'a, reakcja Claisena oraz reakcja enowa z udziałem grupy karbonylowej.



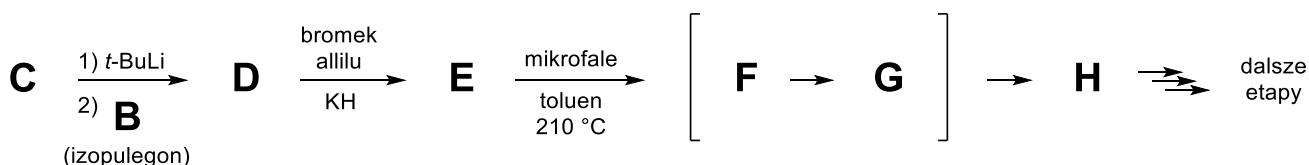
kwas abietynowy (**A**)



izopulegon (**B**)

Polecenie:

a. ($6 \times 3 = 18 \text{ m.}$) Narysuj struktury związków **C-H** biorących udział w przemianach przedstawionych na poniższym schemacie. Uwzględnij konfigurację wiązań $\text{C}=\text{C}$ oraz centrów stereogenicznych (np. jako formy krzesłowe pierścieni w uprzywilejowanych konformacjach, lub stosując kliny i linie przerywane, jak we wzorach **A** i **B**).



Informacje dodatkowe:

- związek **C** ($C_{10}H_{21}OSiBr$) można otrzymać z (*E*)-but-2-en-1-olu w sekwencji reakcji:
1) Br_2 , 2) LDA, 3) TBSCl/amina (jako zasada), przy czym etap drugi (eliminacja HBr) przebiega stereospecyficznie według mechanizmu E2, tworząc produkt, w którym do jednego atomu węgla wiązania $C=C$ przyłączona jest grupa metylowa i atom bromu,
- konfiguracja centrum stereogenicznego, które tworzy się na etapie addycji **C**→**D**, wynika z efektu sterycznego grupy izopropenylowej (propen-2-ylowej) i jest zachowana (w sensie względnej orientacji podstawników) w związku **H**,
- reakcje o mechanizmie elektrocyklicznym (**E**→**H**) przebiegają poprzez sześciocłonowy stan przejściowy: w reakcji Cope'a (przegrupowanie [3,3] sigmatropowe) tworzą go atomy węgla, w reakcji Claisena (przegrupowanie [3,3] sigmatropowe) atomy węgla i tlenu, a w reakcji enowej (wariant addycji o mechanizmie uzgodnionym) atomy węgla, tlenu i wodoru,
- związek **H** posiada egzocykliczną grupę metylenową ($=CH_2$).

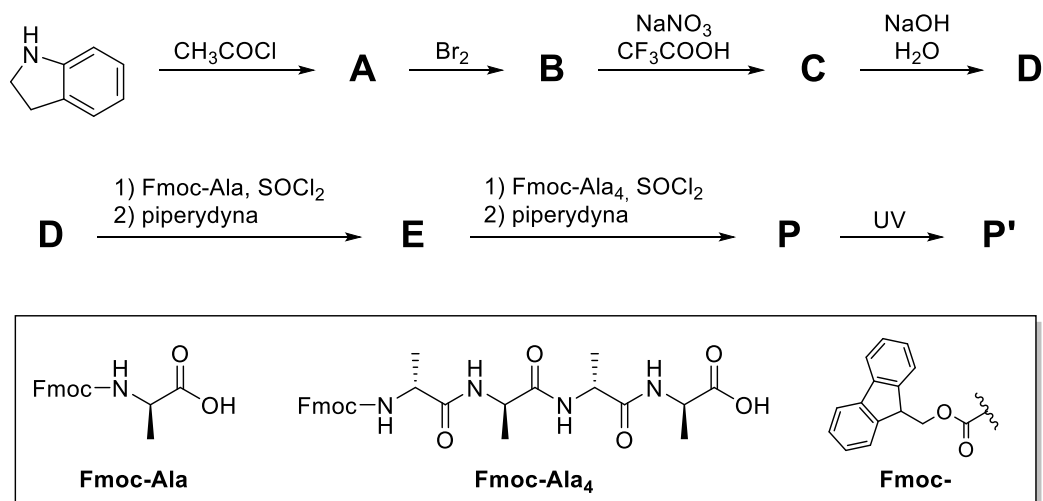
Objaśnienia skrótów: LDA – diizopropylamidek litu, $(i-C_3H_7)_2NLi$

TBSCl – chlorek *tert*-butylodimetylosililowy, $(t-C_4H_9)(CH_3)_2SiCl$

ZADANIE 5

Fotochemiczna cyklizacja peptydu

Cykliczne peptydy (zarówno te naturalne, jak i syntetyczne) wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną, od właściwości przeciwbakteryjnych, przez immunosupresyjne, po przeciwnowotworowe. Ze względu na ich szczególną budowę i wynikające z niej właściwości konformacyjne oraz możliwość przyłączania różnych aminokwasów, są one dobrymi kandydatami na leki. Główną przeszkodą w opracowywaniu nowych terapeutyków tej klasy jest trudność syntezy, w szczególności na etapie makrocyklizacji oligopeptydów. Ciekawym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie fotolabilnego amidu **P** – fragmentu oligopeptydowego i pochodnej indoliny – do aktywacji grupy karboksylowej za pomocą światła ultrafioletowego. Proces ten prowadzi do cyklizacji oligopeptydu poprzez utworzenie wiązania amidowego (peptydowego). Ścieżkę syntezy cyklicznego pięciopeptydu **P'** ilustruje poniższy schemat:



Informacje dodatkowe:

- W reakcji prowadzącej do związku **B** powstaje produkt podstawiony przy mniej zatłoczonym atomie węgla.
- Związek **C** scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR i spektrometrii mas:
 $^1\text{H NMR } \delta = 7,76$ (s, 1H), $7,52$ (s, 1H), $4,23$ (t, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, 2H), $3,22$ (t, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, 2H), $2,25$ (s, 3H);
MS(ESI) $[\text{M}+\text{H}^+]$ $m/z = 285$ (+ sygnał o $m/z = 287$ i porównywalnej intensywności).
- Fmoc – jest grupą ochronną, która może być usunięta w środowisku zasadowym, np. za pomocą piperydyny.
- Podczas naświetlania związku **C** (analogicznie dla **E** i **P**) promieniowaniem ultrafioletowym tworzy się aktywna pochodna o właściwościach elektrofilowych, powstająca w wyniku wewnątrz-cząsteczkowej migracji grupy acylowej. Jej reaktywność wynika z niestabilności chemicznej.

Polecenia:

- (7 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A** – **E** oraz peptydów **P** i **P'**.
- (2 m.) Zaproponuj strukturę aktywnej pochodnej związku **C**, powstającej podczas jego naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym. Wskaż grupę opuszczającą w reakcjach z nukleofilami. Narysuj pełne wzory strukturalne tych związków.
- (1 m.) Wyjaśnij, dlaczego reakcję cyklizacji peptydu **P** należy prowadzić w roztworze o niskim stężeniu substratu.
- (2 m.) Podaj, ile jest możliwych stereoizomerów związku **P**, a ile **P'**?