



---

---

# ETAP II

## 27.01.2023

### *Zadania teoretyczne*

---

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:00 – 17:00**

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

**PUNKTACJA KOŃCOWA:** wszystkie zadania **100 pkt.**

#### ZADANIE 1

##### *Równowagi kwasowo-zasadowe*

W laboratorium sporządzono wodne roztwory czterech kwasów nieorganicznych zawierających w cząsteczce jeden atom jodu (na odpowiednim stopniu utlenienia), przy czym stężenie każdego kwasu wynosiło  $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Tylko jeden z tych kwasów jest zwykle uznawany za kwas mocny, zgodnie z definicją, że dla mocnego kwasu wartość  $\text{p}K_a$  jest mniejsza niż 0 ( $K_a$  oznacza kwasową stałą dysocjacji). Wiadomo również, że zawartość tlenu w ostatnim kwasie w Tabeli, który zawiera w cząsteczce najwięcej atomów tlenu, a jod znajduje się na najwyższym stopniu utlenienia, to  $42,1\%_{\text{mas}}$ .

Kwas	Stężenie całkowite $c_o$ ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	pH	$\text{p}K_a$ lub $\text{p}K_{a1}$
HI	0,0010	?	?
HIO	0,0010	6,8	?
HIO <sub>3</sub>	0,0010	3,0	?
X	0,0010	3,3	?

##### **Polecenia:**

- a. (2 m.) Podaj wartość pH oraz zakres (używając określeń: <, >, < lub >) możliwych wartości  $\text{p}K_a$  dla kwasu HI.
- b. (4 m.) Przybliżone wartości  $\text{p}K_a$  dla mocnych kwasów można oszacować na podstawie danych termodynamicznych wiedząc, że w standardowa zmiana entalpii swobodnej reakcji w środowisku wodnym  $\Delta G^0_{\text{reakcji(aq)}} = -RT\ln(K_a)$ . W celu oszacowania wartości  $\text{p}K_a$  dla kwasów beztlennych stosuje się zwykle cykl termodynamiczny uwzględniający reakcję dysocjacji zarówno w środowisku wodnym jak i gazowym, ponieważ bezpośrednie wyznaczenie entalpii swobodnej dysocjacji w środowisku wodnym jest zwykle niemożliwe.

Na podstawie podanych niżej wartości standardowej entalpii swobodnej reakcji dysocjacji HI w fazie gazowej oraz entalpii swobodnych solwatacji (hydratacji), oblicz wartość  $pK_a$  dla kwasu HI dla  $T = 298,15$  K.

	$\Delta G^0_{\text{reakcji}}$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0_{\text{solwatacji}}$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
$\text{HI}_{(g)} \rightarrow \text{H}^+_{(g)} + \text{I}^-_{(g)}$	309,3	–
HI	–	–1,2
H <sup>+</sup>	–	–265,9
I <sup>-</sup>	–	–57,4

- c. (2 m.) Który kwas HI czy HCl jest kwasem mocniejszym? Odpowiedź uzasadnij.
- d. (4 m.) Oblicz i podaj wartość  $pK_a$  dla kwasu HIO.
- e. (4 m.) Oszacuj maksymalną możliwą wartość  $pK_a$  dla kwasu HIO<sub>3</sub> wynikającą z podanej wartości pH. Przedstaw tok rozumowania.
- (Jeśli nie potrafisz tego oszacować za pomocą obliczeń, wskaż, która/które z trzech wartości  $pK_a$ : 1,7 , 2,7 lub 3,7 mogą być uznane za wartości prawidłowe, wynikające z pH dla wskazanego roztworu kwasu).
- f. (4 m.) Podaj i uzasadnij (z pomocą odpowiednich obliczeń) wzór kwasu X. Oblicz i podaj wartość  $pK_{a1}$  dla tego kwasu.
- g. (2 m.) Po pewnym czasie od sporządzenia ww. roztworów zauważono, że kwas jodowy(I) uległ rozkładowi – reakcji dysproporcjonowania – do kwasu jodowego(V) oraz jodu. Zapisz równanie tej reakcji redoks utleniania/redukcji kwasu jodowego(I). Jakie będzie pH nowego roztworu – wyższe czy niższe niż roztworu wyjściowego? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- h. (2 m.) Jod tworzy tlenki, w których występuje na różnych stopniach utlenienia. Najbardziej trwałe tlenek jodu jest bezwodnikiem kwasu jodowego(V).

Pod względem strukturalnym i chemicznym ciekawszym jest inny tlenek jodu, o wzorze I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. W podwyższonej temperaturze i w obecności wody ulega on rozpadowi do kwasu jodowego(V) oraz jodu.

Zapisz równanie tej reakcji redoks rozpadu I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Naszkiecuj wzory strukturalne tych dwóch tlenków zaznaczając w nich stopień utlenienia każdego atomu jodu.

**Uwaga:** w szkicach struktur tlenków jodu oceniany jest wyłącznie poprawny schemat połączenia atomów oraz stopień utlenienia atomu/ów jodu, natomiast nie jest oceniana ani geometria ani krotność wiązań pomiędzy atomami.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

H – 1,0; I – 126,9; O – 16,00

Stała gazowa  $R = 8,314$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 1 cal = 4,184 J

## ZADANIE 2

### *Związki żelaza na wysokich stopniach utlenienia*

Do 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej dodano 0,10 mol wodorotlenku potasu. Otrzymany roztwór intensywnie mieszano, a następnie powoli nasycano go chlorem tak, że przyrost masy wyniósł 2,70 g. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 0°C. Następnie do roztworu dodano 0,24 mol stałego wodorotlenku potasu i po ochłodzeniu roztworu do -18°C odsączono wytrąconą sól potasową kwasu beztlenowego. Do przesączu dodano 5,0 mmol sproszkowanego dziewięciowodnego azotanu(V) żelaza(III). Po około dwóch godzinach mieszania i kontrolowania temperatury dodano do roztworu kolejne 0,18 mol wodorotlenku potasu, w wyniku czego wytrąciła się ciemnofioletowa sól **A**. Sól ta, podobnie jak K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> i K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, tworzy kryształy izomorficzne z K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tzn. możliwe jest otrzymywanie stałych roztworów tych soli. Ostatecznie otrzymano 0,56 g związku **A**. Sól ta jest badana pod kątem zastosowania w procesach oczyszczania wody oraz jako materiał katodowy do baterii alkalicznych zastępujący MnO<sub>2</sub> i wydłużający żywotność tych ogniw.

### **Polecenia:**

- a. (4 m.) Zapisz, w formie jonowej skróconej, równanie reakcji chloru z wodorotlenkiem potasu opisanej w zadaniu oraz równania reakcji połówkowych redoks.  
Narysuj wzór elektronowy Lewisa powstających anionów tlenowych.
- b. (2 m.) Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Przedstaw tok rozumowania.
- c. (3 m.) Zapisz, w formie jonowej skróconej, równanie reakcji prowadzącej do powstania soli **A** oraz równania reakcji połówkowych redoks.
- d. (2 m.) Oblicz wydajność reakcji otrzymywania soli **A**.
- e. (3 m.) Naszkicuj i opisz budowę przestrzenną anionu występującego w soli **A** oraz podaj rozszczepienie orbitali *d* w tym anionie wraz z obsadzeniem orbitali przez elektrony. W swojej odpowiedzi uwzględnij spin elektronów.

Podczas badań właściwości chemicznych anionu zawartego w soli **A** przeprowadzono następujące doświadczenie. Do 50,0 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego SO<sub>2</sub> o stężeniu 0,04375 mol·dm<sup>-3</sup> dodano 0,0888 g soli **A**. Roztwór przyjął przejściowo barwę ciemnobrązową, a po redukcji żelaza uległ odbarwieniu. Roztwór poreakcyjny został poddany reakcji z 62,5 cm<sup>3</sup> roztworu jodu o stężeniu 0,0500 mol·dm<sup>-3</sup>, a nadmiar jodu odmiareczkowano za pomocą 49,5 cm<sup>3</sup> roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1000 mol·dm<sup>-3</sup>. Stwierdzono, że SO<sub>2</sub> może być w tych warunkach utleniany przez sól **A** do anionów siarczanowych(VI) lub do anionów ditionianowych(V) (S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>). Stwierdzono także, iż w warunkach doświadczenia żelazo(II) jest utleniane przez jod do żelaza(III).

### **Polecenia:**

- f. (5 m.) Zapisz w formie jonowej skróconej, równania wszystkich reakcji chemicznych zachodzących podczas tego doświadczenia. W przypadku utleniania SO<sub>2</sub> przez sól **A** uwzględnij oba możliwe warianty.

- g.** (5 m.) Oblicz jaką objętość roztworu tiosiarczanu sodu zużyto by do odmiareczkowania nadmiaru jodu w przypadku, gdy  $\text{SO}_2$  jest utleniany do anionów siarczanowych(VI) oraz ditionianowych(V).
- h.** (1 m.) Na podstawie powyższych danych uzasadnij, jaki jest produkt utleniania  $\text{SO}_2$  w warunkach opisanego doświadczenia.
- i.** (2 m.) Naszkluj oraz opisz budowę przestrzenną anionów ditionianowych(V). W opisie uwzględnij porównanie długości wiązań S–O.

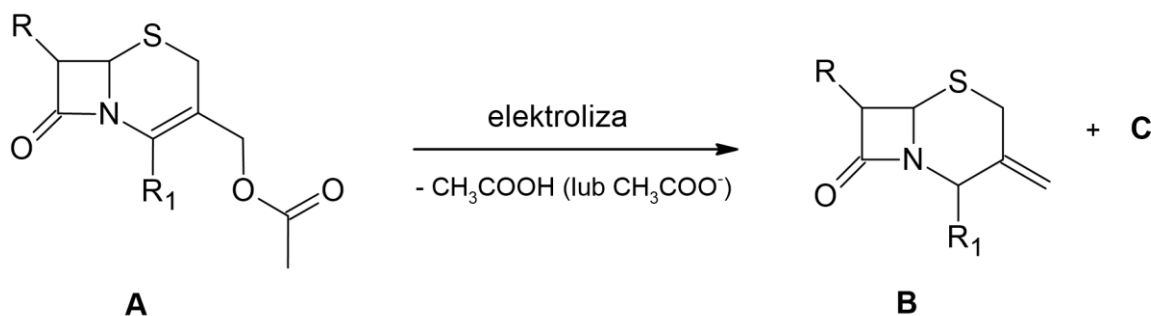
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Fe – 55,85; S – 32,07; Cl – 35,45; K – 39,10.

### ZADANIE 3

#### *Elektrosynteza związku potrzebnego do otrzymania ceftybutenu*

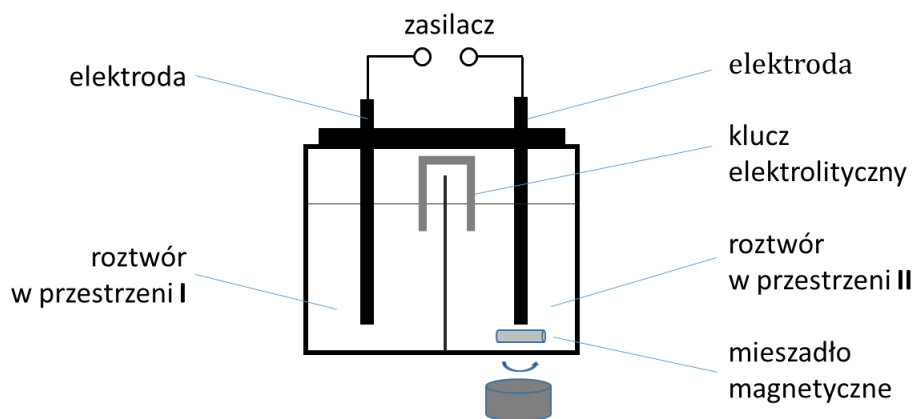
Cefalosporyny to antybiotyki  $\beta$ -laktamowe, których kolejne generacje tworzone są ze względu na powstawanie nowych szczepów bakterii, odpornych na starsze generacje tych związków. Do tej grupy leków należy ceftybuten. Jednym z kluczowych etapów produkcji tego antybiotyku jest przekształcenie związku **A** w związek **B**. Może być ono dokonane z zastosowaniem elektrolizy. Jako produkt konkurencyjnej reakcji elektrochemicznej powstaje niepożądany związek **C**.



Podczas elektrolizy związku **A**, obok związków **B** i **C**, powstają dodatkowo cząsteczki kwasu octowego/jony octanowe (w zależności od pH roztworu). Schemat omawianego procesu jest podany powyżej. Wiadomo, że związek **C** jest izomerem związku **B**.

W dwóch kolbach, o objętości  $5,0 \text{ dm}^3$  każda, sporządzono dwa roztwory. Do pierwszej kolby wprowadzono  $354,9 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ . Następnie kolbę tę dopełniono wodą do kreski (roztwór **I**). Do drugiej kolby wprowadzono także  $354,9 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$  oraz  $25,0 \text{ g}$  związku **A** i dopełniono ją wodą do kreski (roztwór **II**). Wszystkie substancje uległy całkowitemu rozpuszczeniu.

Następnie otrzymane roztwory wprowadzono do elektrolizera, którego schemat przedstawiono poniżej:



Urządzenie to składało się z 2 przestrzeni – anodowej i katodowej – oddzielonych przegrodą uniemożliwiającą mieszanie się roztworów, ale połączonych kluczem elektrolitycznym umożliwiającym przepływ ładunku. Klucz ten był tak zbudowany, że nie wpływał na pH roztworów znajdujących się w elektrolizerze podczas jego pracy.

Do przestrzeni **I** zbiornika elektrolizera wprowadzono cały roztwór **I**, a do przestrzeni **II** cały roztwór **II** (zawierający substancję **A**). Następnie przeprowadzono proces elektrolizy stosując prąd o natężeniu 2 A. Po jego zakończeniu stwierdzono, że cała ilość związku **A** uległa przekształceniu w związki **B** i **C** przy czym 67 %<sub>mol.</sub> związku **A** uległo przekształceniu w związek **B**. Tylko 9,2 % przepływającego przez układ całkowitego ładunku zostało zużyte na otrzymanie związków **B** i **C**. Masa molowa związku **A** jest równa 374,36 g·mol<sup>-1</sup>.

### Polecenia:

- (3 m.) Oblicz pH roztworu **I** zawierającego Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.
- (2 m.) W jakiej dominującej formie, CH<sub>3</sub>COOH czy też CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, znajduje się ten produkt reakcji elektrodowej w roztworze? Odpowiedź uzasadnij wykonując stosowne obliczenia.
- (1 m.) Zaproponuj najbardziej prawdopodobną strukturę związku **C** wiedząc, że związek **B** w odpowiednich warunkach może ulegać procesowi izomeryzacji do związku **C**.
- (2 m.) Zapisz, stosując wzory szkieletowe lub półstrukturalne, równanie reakcji półówkowej, której ulega związek **A**, prowadzącej do otrzymania związku **C**. W równaniu uwzględnij dominującą formę cząsteczek/jonów kwasu octowego. Podaj czy związek **A** ulega procesowi utleniania, czy też redukcji?
- (3 m.) Oblicz ile gramów związku **C** otrzymano w wyniku procesu opisanego w treści zadania?
- (3 m.) Oblicz ile minut trwał proces elektrolizy?
- (3 m.) Oblicz pH roztworu w przestrzeni **I** zbiornika elektrolizera po zakończeniu procesu elektrolizy.

Przyjmij, że związki **B**, **C**, CH<sub>3</sub>COOH (lub CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) oraz rozpuszczona sól w warunkach zadania nie ulegają reakcjom elektrochemicznym. Zmiana objętości roztworu podczas elektrolizy jest zanedbywalnie mała. Podstawniki R i R<sub>1</sub> nie ulegają procesom elektrodowym. Związek **B** nie może przekształcać się w

związek **C** w warunkach zadania. Podczas obliczania pH roztworów (dla temperatury 25°C), tam gdzie jest to uzasadnione, zastosuj odpowiednie przybliżenia.

**Pamiętaj**, aby w rozwiązaniu przedstawić swój tok rozumowania!

Stałe dysocjacji kwasowej dla  $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ :  $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,12$   $\text{p}K_{\text{a}2} = 7,21$   $\text{p}K_{\text{a}3} = 12,67$

Dla  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$   $\text{p}K_{\text{a}} = 4,75$

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

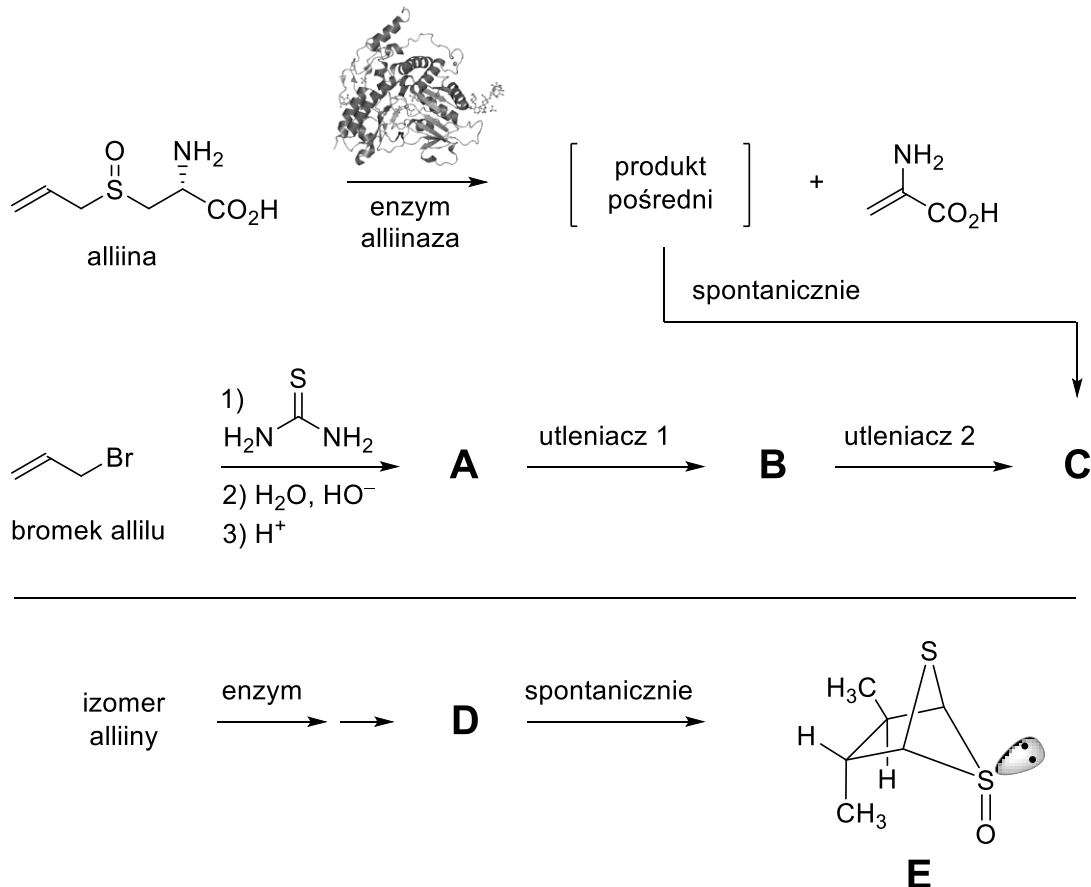
S – 32,06 P – 30,97 Na – 22,99 O – 16,00 N – 14,01 C – 12,01 H – 1,008

$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1F = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

### ZADANIE 4

#### **Cebulaki**

Krojąc czosnek lub inne gatunki rodzaju *Allium* nieświadomie uruchamiamy złożoną kaskadę procesów. Kiedy struktura komórek zostaje zniszczona, obecny w wakuolach enzym łączy się z cytoplazmą zawierającą S-tlenek (+)-S-allilocysteiny (alliinę). W procesie tym uwolniony zostaje niskocząsteczkowy produkt pośredni, który spontanicznie przekształca się w związek **C**, odpowiedzialny za charakterystyczny zapach. Z kolei w cebuli napotkać można izomer alliiny, z którego ostatecznie powstaje bicykliczna pochodna **E**, z grupy zwibelanów (niem. *Zwiebel* – cebula).



### **Informacje dodatkowe:**

- Związek **A** można również otrzymać w umiarkowanie selektywnej reakcji bromku allilu z wodorosiarczkiem sodu.
- Przekształcenie **A**→**B** jest reakcją typową dla cysteiny i można ją przeprowadzić za pomocą jodu.
- Związki **C** i **D** są izomerami i zawierają 44,44%<sub>mas</sub> węgla, 6,17%<sub>mas</sub> wodoru i 39,51%<sub>mas</sub> siarki, a ich masa cząsteczkowa jest mniejsza niż 300 g·mol<sup>-1</sup>.
- W związku **E** geometria utlenionego atomu siarki jest stabilna (nie ulega inwersji konfiguracji). Dla pozostałych związków zagadnienie to należy pominąć w rozważaniach (możliwych izomerów).

### **Polecenia:**

- (6 m.) Narysuj struktury związków **A-C**.
- (4 m.) Narysuj dwie możliwe struktury związku **D**, który może utworzyć się w świeżo krojonej cebuli zakładając, że występuje w niej tylko jeden izomer alliiny (jeden prekursor).
- (8 m.) Narysuj cztery możliwe stereoizomery związku **E**, które nie skręcają płaszczyzny światła spolaryzowanego.

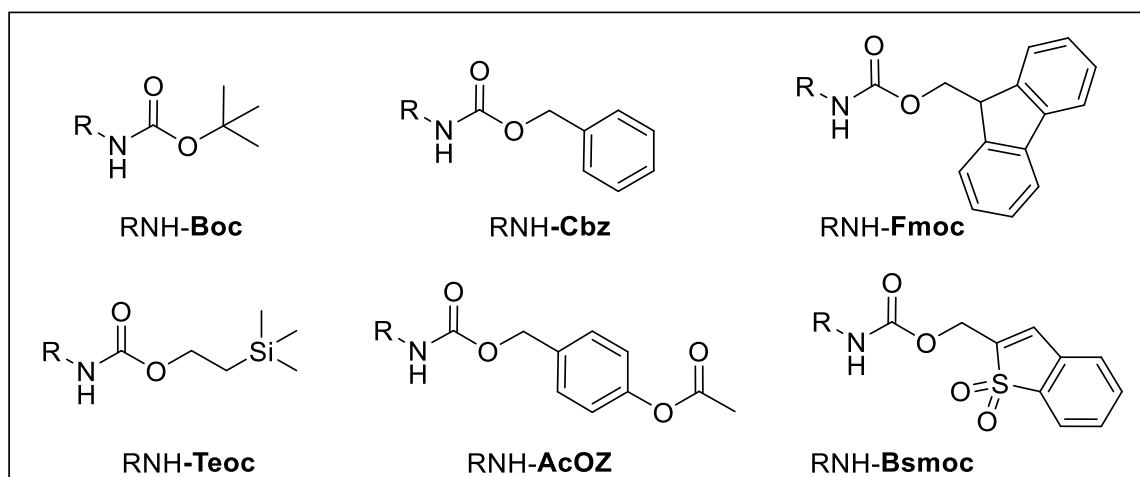
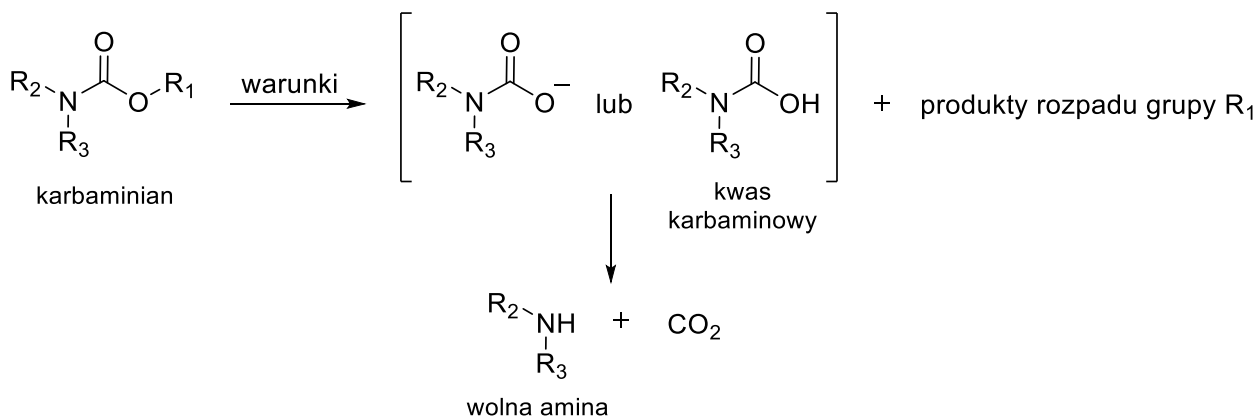
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

C – 12,0; H – 1,0; S – 32,0.

## ZADANIE 5

### Karbaminiany do zadań specjalnych

Karbaminiany (uretany) to związki organiczne, pochodne nietrwałego kwasu karbaminowego o ogólnej strukturze przedstawionej na Rysunku 1. W syntezie organicznej, przekształcenie grupy aminowej w karbaminian jest szeroko stosowane jako zabezpieczenie grupy aminowej. Podstawowe grupy zabezpieczające oparte na karbaminianach oznaczone są skrótami Boc, Cbz oraz Fmoc (Rys. 1). Można je usunąć w warunkach odpowiednio kwasowych, redukujących i zasadowych.



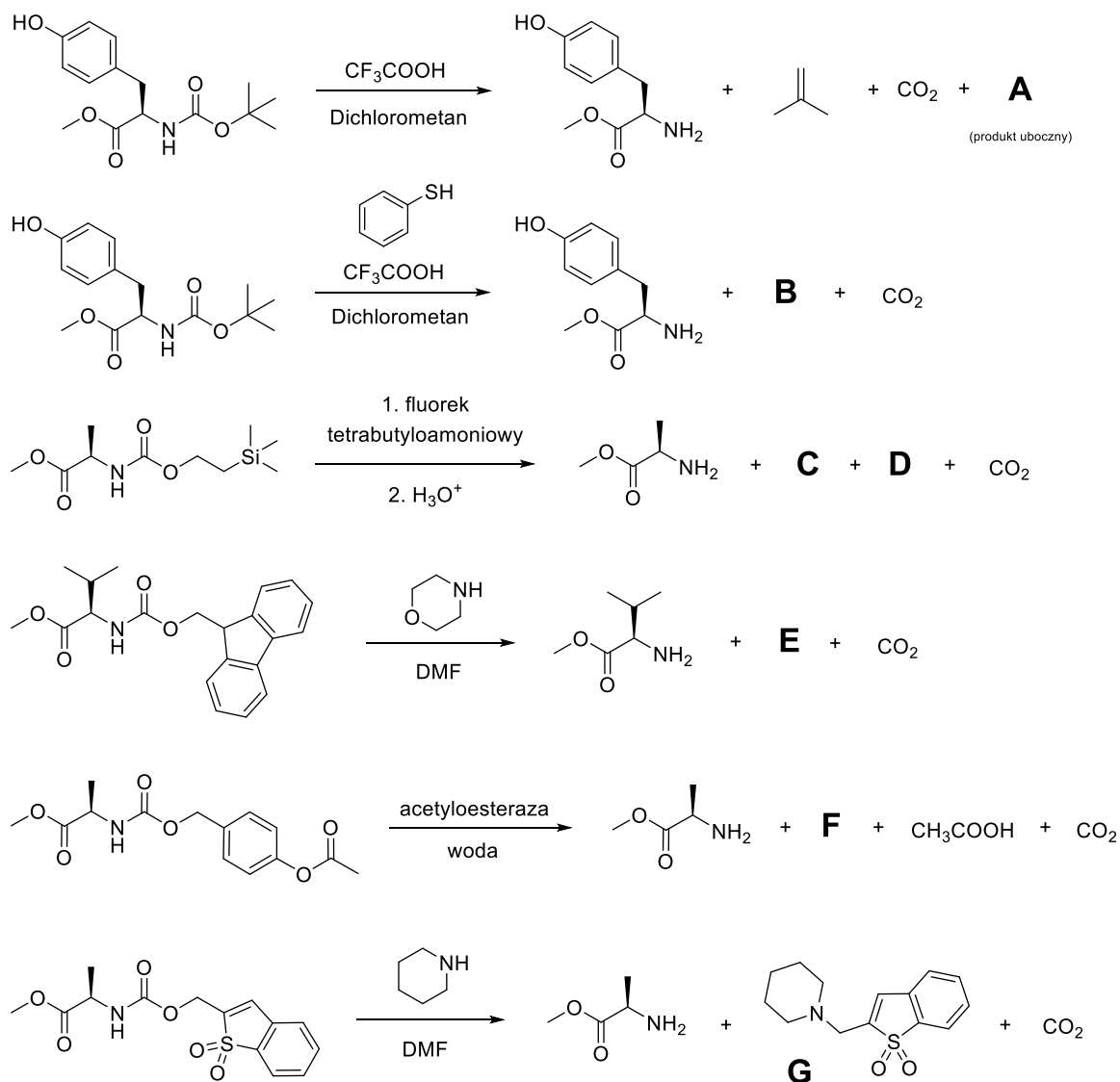
Rysunek 1

Do specyficznych zastosowań (np. syntezy skomplikowanych peptydów, wieloetapowych syntez związków naturalnych itp.) opracowane zostały różne warianty karbaminianowych grup zabezpieczających. Ich usunięcie w odpowiednim momencie wieloetapowej syntezy można przeprowadzić bardzo selektywnie na drodze odpowiednich reakcji chemicznych lub biochemicznych np. w reakcji z anionem fluorkowym (grupa Teoc), w reakcji enzymatycznej (grupa AcOZ) lub w reakcji z odpowiednim nukleofilem (grupa Bsmoc).

Niezależnie od sposobu przeprowadzania reakcji odbezpieczania, mechanizm rozkładu karbaminianów zawiera podobne elementy (Rys. 1). Na drodze różnych przekształceń chemicznych usunięty zostaje podstawnik z tlenu grupy karbaminianowej z wytworzeniem nietrwałego anionu lub N podstawionego kwasu karbaminowego, które następnie rozkładają się, tworząc odpowiednią aminę i dwutlenek węgla.



Schemat 1 przedstawia reakcje odbezpieczania estrów metylowych prostych aminokwasów, których grupa aminowa została zabezpieczona poprzez przekształcenie w różne karbaminiany. Związki **A-G** są produktami degradacji grupy zabezpieczającej (powstają w reakcji oprócz dwutlenku węgla) lub produktami reakcji ubocznych towarzyszących reakcji odbezpieczania.



Schemat 1

**Uwaga !** Na schemacie uwzględniono wszystkie produkty rozkładu grup zabezpieczających. Dla uproszczenia, w reakcjach przebiegających w obecności kwasu, jako produkty odbezpieczania podano wolne aminy a nie ich sole będące formalnie produktami reakcji.

### Informacje dodatkowe:

- Związek **A** jest niepożądanym produktem ubocznym reakcji odbezpieczania grupy aminowej estru metylowego NBoc tyrozyny. Związek **A** w reakcji z ninhydryną daje niebieskie zabarwienie. Jego skład pierwiastkowy to: C – 66,91%<sub>mas</sub>, H – 8,42%<sub>mas</sub>, N – 5,57%<sub>mas</sub>, O – 19,10%<sub>mas</sub>.

W widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **A**, oprócz innych sygnałów, w zakresie  $\delta = 7,5 - 6,5$  ppm występują dwa sygnały przypominające dublety, a przy  $\delta = 1,42$  ppm występuje ostry singlet.

- Rolą tiofenolu jest wychwyt reaktywnych produktów rozkładu grupy Boc i znaczne podniesienie wydajności reakcji odbezpieczania grupy aminowej w podanych warunkach.
- Związki **C** i **D** w warunkach pokojowych (25°C, 1013 hPa) są gazami, związek **D**, oprócz innych pierwiastków, zawiera krzem.
- Związek **E** jest węglowodorem. Jego widmo <sup>13</sup>C NMR składa się z 8 sygnałów, wszystkie sygnały znajdują się w zakresie  $\delta = 145 - 100$  ppm.
- Odbezpieczanie grupy AcOZ jest inicjowane reakcją enzymatyczną. Związek **F** zawiera dwa atomy tlenu.
- Związek **G** (przedstawiony na schemacie) powstaje w wyniku dwóch następujących po sobie reakcjach sprzężonej addycji (reakcjach aza-Michaela).

**Polecenia:**

- (6 m.) Narysuj struktury związków **A–F**.
- (2 m.) Podaj mechanizm reakcji odbezpieczania grupy Teoc za pomocą anionów fluorkowych.
- (2 m.) Narysuj (w formie elektrycznie obojętnej) związek pośredni prowadzący do powstania związku **G** w trakcie reakcji odbezpieczania grupy Bsmoc w podanych warunkach.  
(**Podpowiedzi:** Związek ten jest izomerem związku **G**. Piperydyna jest użyta w nadmiarze)