

---

# ETAP III

## 29.03.2025

### *Zadania teoretyczne*

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 8:30 – 13:30**

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

**PUNKTACJA KOŃCOWA: KAŻDE ZADANIE PO 20 PKT. (SUMA 100 PKT.)**

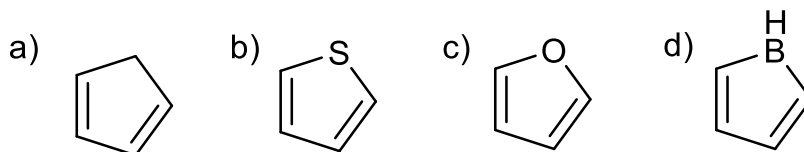
#### ZADANIE 1

##### *Aromatyczność kontra reaktywność*

Energia stabilizacji aromatycznej (lub energia rezonansu) to różnica pomiędzy energiami struktury ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi a struktury związku ze zdelokalizowanymi elektronami. Np. dla benzenu jest to różnica pomiędzy energią hipotetycznego układu zawierającego trzy wiązania pojedyncze C-C oraz trzy wiązania podwójne C=C, a układu ze zdelokalizowanymi elektronami i wynosi ona ok. 151 kJ/mol (dodatnia wartość oznacza stabilizację struktury ze zdelokalizowanymi elektronami).

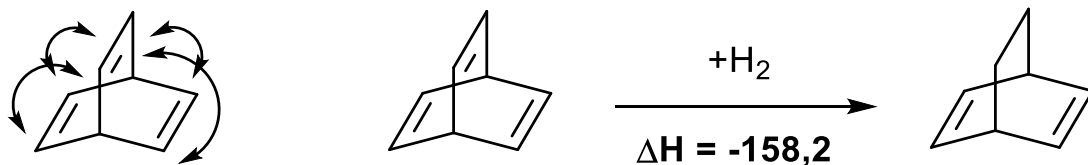
##### **Polecenia:**

a. (8 m.) Poniżej przedstawiono cztery związki chemiczne oraz cztery wartości energii rezonansu. Przyporządkuj wartości energii rezonansu do odpowiednich związków chemicznych. Dla każdego związku uzasadnij swoje przyporządkowanie na podstawie jego właściwości albo różnic z innym związkiem z tej listy.



Wartości energii rezonansu: 1) 51,5 kJ/mol; 2) 65,3 kJ/mol; 3) -100,4 kJ/mol; 4) 0,0 kJ/mol.

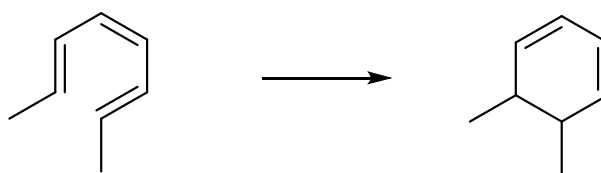
Jednym z efektów stabilizacji aromatycznej benzenu jest stosunkowo wysoka wartość entalpii wyczerpującego/całkowitego uwodornienia benzenu ( $-207,9$  kJ/mol) względem na przykład wartości entalpii uwodornienia cykloheksenu ( $-120,1$  kJ/mol). W 1957 roku naukowcy zasugerowali, że bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trien może mieć bardzo wysoką energię rezonansu w związku z przestrzennym nakładaniem się jego orbitali  $p$  jak na rysunku poniżej:



Znaleziona w późniejszych latach eksperymentalna wartość entalpii uwodornienia tego związku do bicyklo[2.2.2]okta-2,5-dieniu wynosi  $-158,2$  kJ/mol.

- b.** (2 m.) Na podstawie tych danych odpowiedz na pytanie, czy struktura bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trieniu jest stabilizowana czy destabilizowana przez sprzężenie pomiędzy wszystkimi jego elektronami  $p$  i czy w związku z tym można uznać, że 6 elektronów  $p$  jest zdelokalizowane na cały układ, czy raczej jest to związek zawierający trzy izolowane wiązania podwójne?

Podczas ogrzewania (2E,4Z,6E)-okta-2,4,6-trieniu powstaje cis-5,6-dimetylocykloheksan-1,3-dien w reakcji:



- c.** (10 m.) Dla substratu tej reakcji przygotuj schematyczne rysunki sześciu orbitali molekularnych o najniższych energiach powstałych z orbitali typu  $p$  wraz z obsadzeniem ich elektronami. Podpisz orbitale HOMO oraz LUMO.
- d.** (1 m.) Narysuj wzór produktu uwzględniając stereochemię.
- e.** (4 m.) Na podstawie schematów orbitali zaproponuj, czy prawidłowym mechanizmem tej reakcji jest obrót konrotacyjny czy dysrotacyjny. Odpowiedź krótko uzasadnij
- f.** (6 m.) Podaj z jakiego substratu należy wyjść, aby w analogicznej reakcji zsyntetyzować trans-5,6-dimetylocykloheksan-1,3-dien, zakładając taki sam mechanizm reakcji. Podaj nazwę tego substratu, narysuj jego schemat i krótko uzasadnij odpowiedź.

## ZADANIE 2

### **Związki cyrkonu**

Cyrkon pozyskuje się przede wszystkim z krzemianu  $ZrSiO_4$ , który domieszkowany jest krzemianem innego metalu **Me**. W wyniku reakcji 1,000 g mieszaniny krzemianu  $ZrSiO_4$  z krzemianem  $MeSiO_4$  otrzymuje się mieszaninę (0,6753 g) tlenków, których stosunek mas molowych  $\frac{M_{(ZrO_2)}}{M_{(MeO_2)}} = 0,5854$ . W dalszym etapie, tlenek cyrkonu w reakcji z  $CCl_4$  w temperaturze 770 K przeprowadza się w chlorki, które następnie redukuje się magnezem w temperaturze 1420 K do metalicznego cyrkonu. Cyrkon rozтворя się w wodzie królewskiej i kwasie fluorowodorowym. Podstawowym związkiem cyrkonu jest  $ZrCl_4$ , który jest prekursorem wielu kompleksów. Do najbardziej znanych i komercyjnie dostępnych kompleksów cyrkonu zaliczamy  $Zr(L)_2Cl_2$ , który zawiera **ligand L** zbudowany z węgla i wodoru. Z rozkładu 1,000 g kompleksu otrzymano  $CO_2$  i  $H_2O$ , których stosunek objętości  $\frac{V_{(CO_2)}}{V_{(H_2O)}} = 2$ , natomiast chlorki z tej samej próbki wytrącono poprzez dodanie roztworu  $AgNO_3$ , co dało 980,8 mg osadu. W widmie  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR zarejestrowanym dla  $Zr(L)_2Cl_2$  obserwujemy w obu przypadkach tylko jeden singlet.

### **Polecenia:**

- a. (2 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal metal **Me**, który stanowi domieszkę krzemianu cyrkonu.
- b. (4 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń określ zawartość procentową krzemianu cyrkonu w mieszaninie.
- c. (2 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania cyrkonu w wodzie królewskiej.
- d. (6 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj **ligand L** oraz zaproponuj jego strukturę.

Po dodaniu do  $ZrCl_4$  (2,00 g),  $LiBH_4$  (0,75 g) i 40 ml eteru dietylowego, mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut. Po reakcji lotny **produkt przejściowy A** oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując odbieralnik schłodzony do temperatury  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Otrzymany destylat ogrzano do temperatury  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  i dodano trimetylofosfinę (2,6 ml,  $d = 0,872\text{ g/ml}$ ), następnie całość mieszano w tych warunkach przez 1 godzinę. Z otrzymanej mieszaniny wydzielono **produkt uboczny B** przez sublimację, natomiast pozostałość poddano ekstrakcji pentanem w temperaturze  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Otrzymane ekstrakty zatężono i schłodzono do temperatury  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , co umożliwiło wydzielenie **głównego produktu reakcji C** w ilości 0,580 g. Analiza elementarna **produktu przejściowego A** wykazała następujący skład: Zr – 60,58%<sub>mas.</sub>, B – 28,71%<sub>mas.</sub>, H – 10,71%<sub>mas.</sub>

W widmie  $^1H$  NMR zarejestrowanym dla roztworu **A** (w temperaturze  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) obserwujemy kwartet o jednakowej intensywności wszystkich linii. W widmie  $^{11}B$  NMR zarejestrowanym w tych samych warunkach obserwujemy kwintet o stosunku intensywności 1:4:6:4:1. Natomiast w widmie  $^{11}B$  NMR zarejestrowanym w  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  zamiast kwintetu zaobserwowano dwa sygnały, kwartet (1:3:3:1) i dublet, wyraźnie różniące się stałą sprzężenia. Zaobserwowane różnice w widmach NMR w różnych warunkach jednoznacznie potwierdziły badania rentgenostrukturalne prowadzone w temperaturze  $-160\text{ }^\circ\text{C}$ ,

które wykazały obecność w związku **A** mostkowych wiązań –H– i terminalnych wiązań –H przy ich stosunku 3:1.

Analiza elementarna **produktu ubocznego B** wykazała następujący skład: C – 40,08%<sub>mas.</sub>, P – 34,45%<sub>mas.</sub>, H – 13,45%<sub>mas.</sub>, B – 12,02%<sub>mas.</sub>. Natomiast w widmie  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR z odsprzęgnięciem protonów zarejestrowanym dla roztworu **B** obserwujemy jeden kwartet (1:1:1:1).

**Dla produktu głównego C** analiza elementarna wykazała następujący skład: Zr – 44,30%<sub>mas.</sub>, C – 17,50%<sub>mas.</sub>, P – 15,04%<sub>mas.</sub>, B – 13,12%<sub>mas.</sub>, H – 10,04%<sub>mas.</sub>. W widmie  $^1\text{H}$  NMR zarejestrowanym (w 0 °C) dla roztworu produktu **C** obserwujemy cztery multiplety: (1) przy 3,96 ppm triplet (1:2:1) o stałej sprzężenia  $J = 14,0$  Hz, (2) i (3) odpowiednio przy 1,87 i 1,05 ppm dwa kwartety o jednakowym stosunku intensywności (1:1:1:1), (4) przy 1,00 ppm triplet o stosunku intensywności 1:2:1 i stałej sprzężenia  $J = 3,0$  Hz. Stosunek intensywności tych sygnałów  $I_1:I_2:I_3:I_4 = 3 : 8 : 12 : 18$ . W widmie  $^{11}\text{B}$  NMR (w 0 °C) obserwujemy dwa kwintety przy -12,5 i -9,8 ppm o stosunku intensywności 1:4:6:4:1, natomiast na widmie  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  NMR z odsprzęgnięciem od protonów (w 0 °C), obserwujemy dwa singlety przy tych samych przesunięciach, stosunek całek tych sygnałów wynosił 3/2. W widmie  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR z odsprzęgnięciem od protonów (w 0 °C) obserwujemy singlet przy -21,2 ppm.

**Uwaga!** W opisie danych NMR nie uwzględniono ewentualnych sygnałów wynikających ze sprzężeń z izotopem  $^{10}\text{B}$  (19,6%,  $I = 3$ ) i  $^{13}\text{C}$  (1,1%,  $I = 1/2$ ).

### Polecenia:

- e. (3 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal wzór sumaryczny produktu pośredniego **A**.
- f. (4 m.) Zaproponuj strukturę (z uwzględnieniem wiązań mostkowych i terminalnych) produktu pośredniego **A**. Wyjaśnij różnice pomiędzy wynikami badań spektroskopowych (NMR) prowadzonych dla roztworu w różnych temperaturach i badań rentgenostrukturalnych w ciele stałym.
- g. (5 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal wzór sumaryczny i zaproponuj strukturę produktu ubocznego **B**.
- h. (8 m.) Na podstawie odpowiednich obliczeń oraz wcześniejszej analizy produktu pośredniego **A**, ustal wzór sumaryczny i zaproponuj strukturę (z uwzględnieniem wiązań mostkowych i terminalnych) produktu **C**.
- i. (2 m.) Na dowolnym przykładzie omów wiązania mostkowe –H– występujące w produkcie pośrednim **A** i produkcie **C**.
- j. (4 m.) Zapisz równania reakcji prowadzące kolejno do produktu pośredniego **A** i mieszaniny produktów **B** i **C**. Oblicz wydajność reakcji otrzymywania produktu **C**.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): H – 1,008; B – 10,811; C – 12,010; O – 16,000; Si – 28,085; P – 30,973; Cl – 35,453; Zr – 91,224; Ag – 107,868.

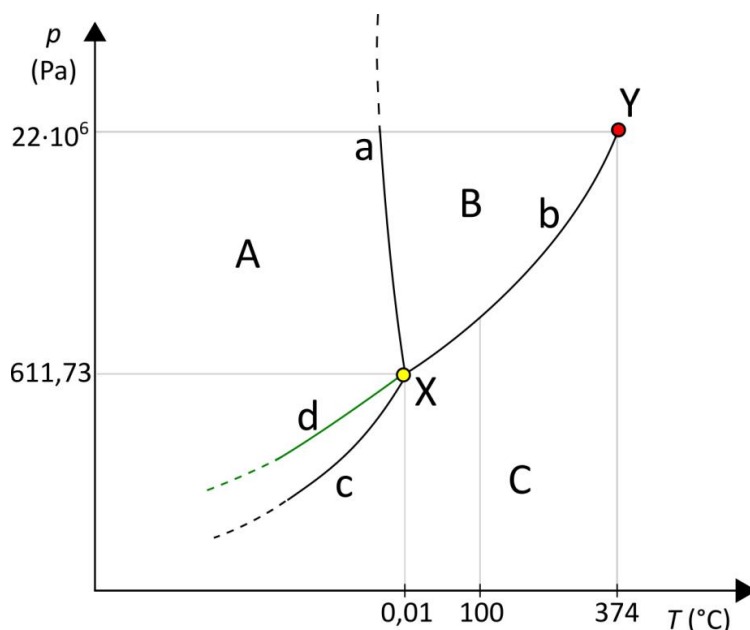
Dane spektroskopowe (NMR), izotopów, których sygnały i sprzężenia rozpatrujemy w zadaniu:

$^1\text{H}$  (99,9%,  $I = 1/2$ ),  $^{11}\text{B}$  (80,4%,  $I = 3/2$ ),  $^{31}\text{P}$  (100%,  $I = 1/2$ )

### ZADANIE 3

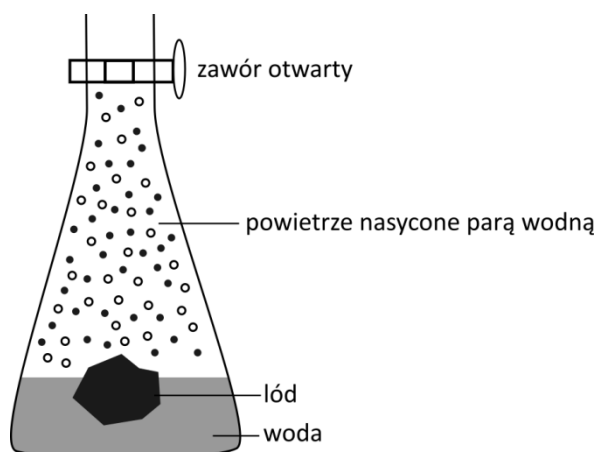
#### *Równowagi fazowe i struktura cząsteczek*

Poniższy rysunek przedstawia diagram fazowy wody:



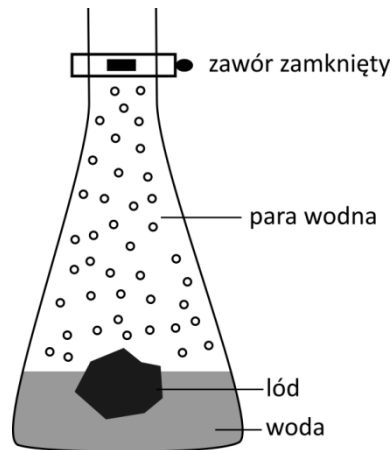
#### Polecenia:

- a. (9 m.) Wskaż na powyższym diagramie obszary odpowiadające poszczególnym stanom skupienia wody i wyjaśnij sens fizyczny poszczególnych odcinków krzywych, narysowanych linią ciągłą, oraz zaznaczone punkty.
- b. (4 m.) W naczyniu przedstawionym na poniższym rysunku umieszczono mieszaninę wody i lodu, pozostawiając otwarty otwór u góry, aby we wnętrzu naczynia mogło dojść do osiągnięcia stanu równowagi międzyfazowej, z utrzymaniem kontaktu z powietrzem atmosferycznym o całkowitym ciśnieniu 1013 hPa.



Podaj temperaturę takiego układu, uzasadniając odpowiedź i wskaż współrzędne tego punktu ( $T, p$ ) na diagramie fazowym podanym w arkuszu odpowiedzi.

- c. (4 m.) Następnie całkowicie wypompowano z naczynia wilgotne powietrze i zamknięto zawór, pozostawiając układ do ustalenia się stanu równowagi.



Podaj jaką temperaturę osiągnie taki układ w stanie równowagowego współistnienia trzech faz  $H_2O$ . Odpowiedź uzasadnij. Wskaż położenie punktu  $(T, p)$  na diagramie fazowym podanym w arkuszu odpowiedzi.

Równowagi fazowe opisywane są tzw. regułą faz Gibbsa, która pozwala przewidywać liczbę stopni swobody ( $z$ ), czyli liczbę parametrów stanu, które można zmieniać niezależnie od siebie bez naruszenia równowagowej liczby faz ( $f$ ) w układzie złożonym z  $s$  niezależnych składników.

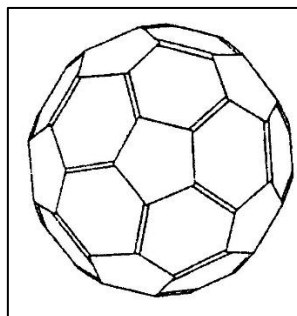
- d. (10 m.) Określ liczbę stopni swobody dla układu w stanie określonym w pkt. X, krzywymi a, b, i c oraz obszarami A, B i C. Odpowiedź uzasadnij.

Wyprowadź relację między wielkościami  $z$ ,  $f$  i  $s$ , znaną jako reguła faz Gibbsa.

- e. (6 m.) Matematyczna postać reguły faz jest tożsama z twierdzeniem Eulera, dotyczącym relacji między liczbą wierzchołków ( $W$ ), ścian ( $S$ ) i krawędzi ( $K$ ) wielościanu wypukłego.

Zapisz równanie obrazujące tę zależność na przykładzie sześcianu i wskaż analogi  $W$ ,  $S$  i  $K$  z wielkościami w regule faz Gibbsa.

- f. (4 m.) Cząsteczki trwałych fulerenów  $C_x$  składają się z 12 pięciokątnych i różnej liczby sześciokątnych pierścieni węglowych. Pokazana na poniższym rysunku cząsteczka wzorze  $C_{60}$ , zawierająca 20 sześciokątnych pierścieni węglowych, jest najmniejszym fullerenem, spełniającym geometryczne twierdzenie Eulera. Wyznacz łączną liczbę wiązań (pojedynczych i podwójnych) C-C w tej cząsteczce.



**g.** (4 m.) Z powodu oddziaływań międzycząsteczkowych i niepomiądalnej objętości własnej cząsteczek gazu rzeczywistego, do opisu jego stanu stosuje się równanie van der Waalsa, którego współczynniki dla wody wynoszą: poprawka na ciśnienie  $a = 0,5536 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$ , a poprawka na objętość własną  $b = 0,03049 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Chociaż równanie to nie opisuje dokładnie stanu krytycznego, można je wykorzystać do oszacowania jego parametrów. Na podstawie równania van der Waalsa i parametrów krytycznych ( $T_{\text{kryt}}$ ,  $p_{\text{kryt}}$ ) wody *wskazanych na diagramie fazowym* w treści zadania wyznacz odpowiadającą im krytyczną molową objętość gazowej wody  $V_{\text{m,kryt}}$ . Opisz sposób postępowania - możesz skorzystać z możliwości obliczeniowych oprogramowania udostępnionego kalkulatora Casio. Wynik podaj w  $\text{dm}^3$ , z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

Równowagi z udziałem wody dotyczą także krystalicznych hydratów soli metali, np.  $\text{CuSO}_4$  występuje w postaci bezwodnej oraz hydratów o różnej stechiometrii. Próbkę bezwodnego, bezbarwnego kryształu  $\text{CuSO}_4$  umieszczono w termostatyizowanym naczyniu o temp.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i stopniowo zwiększano prężność wodnej w tym układzie, otrzymując następujące wartości odpowiadające kolejnym stanom równowagi:

Współistniejące fazy	$\text{CuSO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$p_{\text{równ}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) / [\text{Pa}]$	133	800	1066

**h.** (7 m.) Naskicuj diagram fazowy tego układu jako zależność między ciśnieniem  $p(\text{H}_2\text{O})$  - w zakresie od 0 do 1200 Pa - a  $n$  - liczbą moli wody przypadającą mol  $\text{CuSO}_4$  w fazie stałej ( $n = 0 \dots 5$ ) i przypisz poszczególnym odcinkom wykresu odpowiednie hydraty  $\text{CuSO}_4$  i ich równowagi.

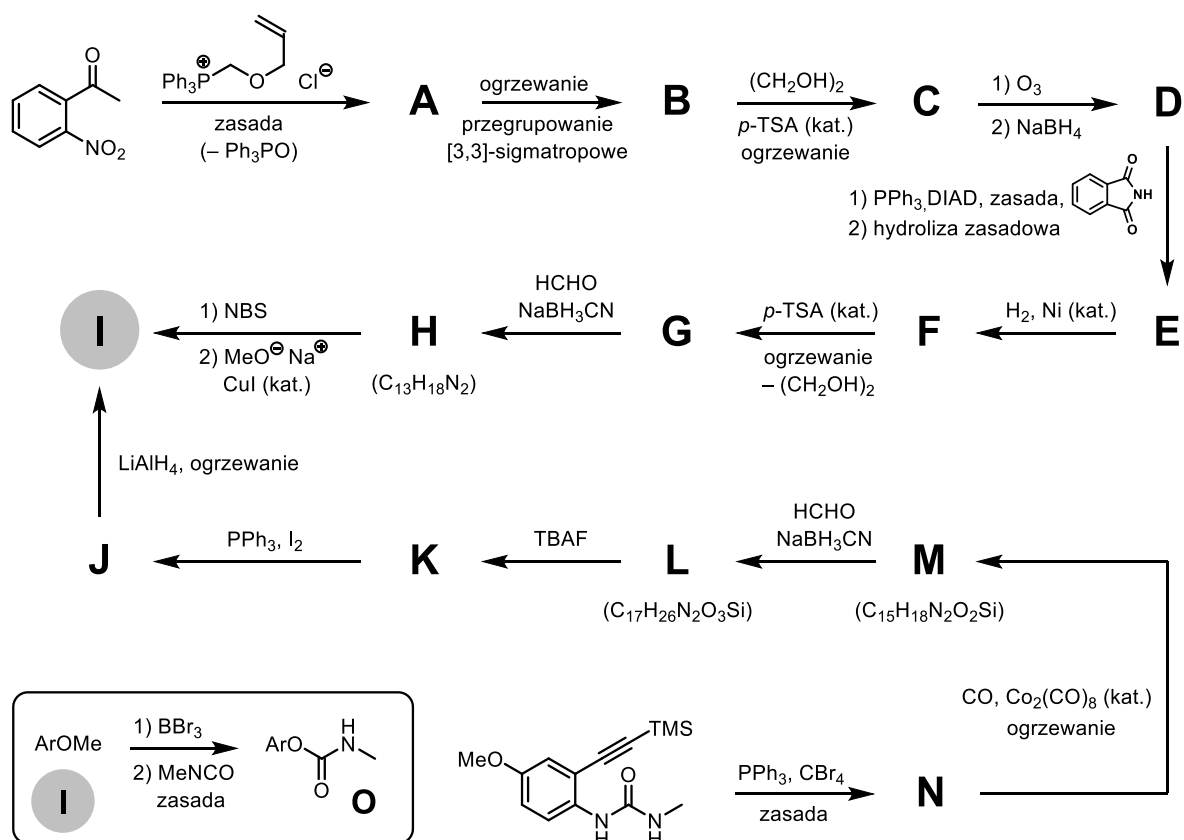
**i.** (4 m.) 0,01 mola  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  umieszczono w termostatyizowanym naczyniu o obj.  $25,0 \text{ dm}^3$ , z którego usunięto powietrze. Podaj jakie fazy krystalicznego siarczanu miedzi będą współistnieć po osiągnięciu stanu równowagi i jakie będzie wtedy ciśnienie pary wodnej oraz skład fazy stałej. Przyjmij, iż para wodna spełnia kryteria gazu doskonałego.

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

## ZADANIE 4

### Synteza alkaloidu karbaminianowego

Kamieniem węgielnym nowożytnej chemii organicznej była synteza mocznika dokonana przez Wöhlera w 1828 roku, a niedługo później ten sam autor w następczej reakcji z etanolem uzyskał karbaminian etylu ( $C_2H_5OC=ONH_2$ ). Od tego czasu pochodne kwasu karbaminowego, zarówno syntetyczne, jak i pochodzenia naturalnego, znajdują liczne zastosowania. Spienione poliuretany wykorzystywane są m.in., jako tekstylia, uszczelnienia w budownictwie, wypełnienia foteli samochodowych, czy gąbki do mycia naczyń. Z kolei niskocząsteczkowe karbaminiany stosowane są jako insektycydy, farmaceutyki oraz grupy zabezpieczające w syntezie organicznej. Poniższe zadanie dotyczy dwóch ścieżek syntezy pewnego alkaloidu, który został wyizolowany z rośliny z rodziny bobowatych.

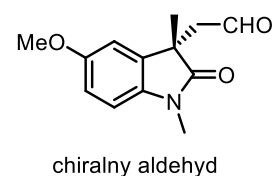


Na schemacie przedstawiono jedynie odczynniki kluczowe dla danych transformacji. Obie ścieżki syntezy prowadzą do związku **I**, który w wyniku rozszczepienia bromkiem boru, a następnie reakcji z izocyjanianem metylu prowadzi do tytułowego alkaloidu **O**, zawierającego ugrupowanie karbaminianowe (schemat w ramce).

### Polecenia:

a. (28 m.) Podaj wzory obojętnych form związków **A-N**, pomijając stereochemię (R/S, E/Z, itp.).

b. (3 m.) Przedstawione na schemacie ścieżki syntezy prowadzą do produktów racemicznych. Podaj strukturę stereochemiczną naturalnie występującego alkaloidu **O**, wiedząc, że można go m.in. otrzymać z chiralnego aldehydu, przy założeniu, że skondensowane pierścienie pięcioczłonowe łączą się na sposób *cis*.





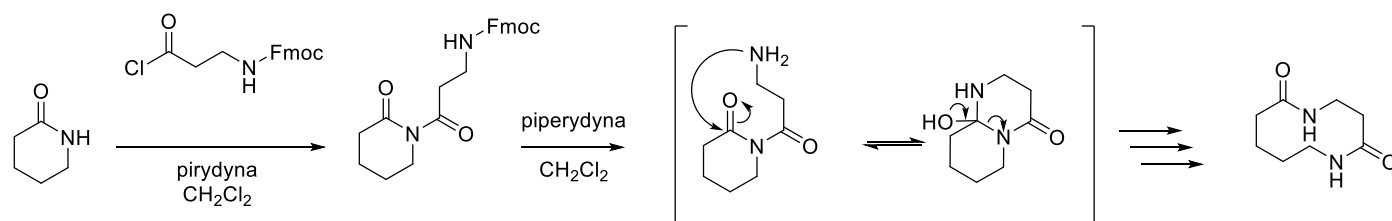
### **Informacje dodatkowe:**

- Związki **G** i **M** są trójcykliczne,
- Masa molowa związku **N** różni się od wyjściowej pochodnej mocznika o 18 g/mol,
- Reakcje, w których wykorzystywana jest trifenylofosfina (PPh<sub>3</sub>) pozwalają przekształcić atom tlenu w grupę dobrze opuszczającą (w reakcji substytucji nukleofilowej lub eliminacji)
- *p*-TSA = kwas *para*-toluenosulfonowy, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (katalizator kwasowy)
- DIAD = azodikarboksylan diizopropylu, iPrO<sub>2</sub>CN=NCO<sub>2</sub>iPr, odczynnik pomocniczy
- NBS = *N*-bromosukcynoimid (odczynnik bromujący)
- TBAF = fluorek tetrabutylamoniowy, NBu<sub>4</sub>F (źródło jonów fluorkowych)
- TMS = grupa trimetylosililowa, SiMe<sub>3</sub>

## ZADANIE 5

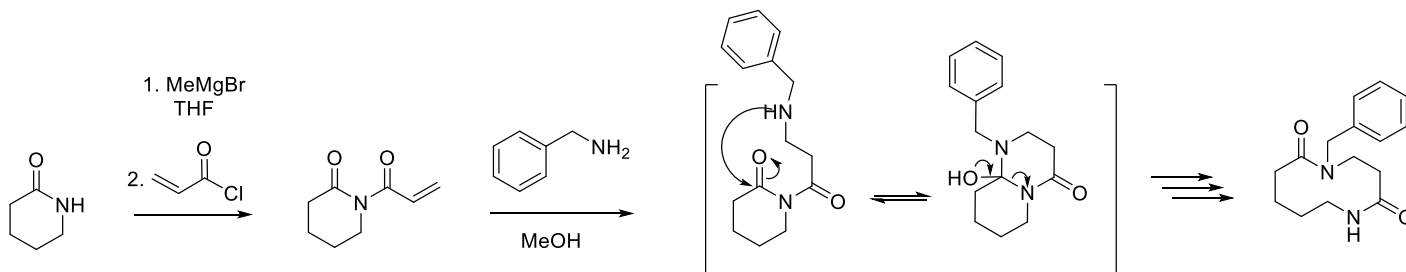
### Ekspansja laktamów

Laktamy (cykliczne amidy) stanowią doskonale substraty do syntezy związków makrocyklicznych na drodze ekspansji pierścienia. Strategia ta opiera się na wprowadzeniu odpowiedniego podstawnika łańcuchowego na atom azotu laktamu a następnie zainicjowania kaskady reakcji prowadzącej do ataku nukleofilowego na węgiel karbonylowy laktamu z następczym zerwaniem wiązania węgiel-azot. Uproszczony przebieg takich reakcji na przykładzie  $\delta$ -laktamu przedstawiają schematy 1 i 2. Etap prowadzący do powiększenia pierścienia może być zainicjowany na drodze „odblokowania” zamaskowanego nukleofila znajdującego się już we fragmencie łańcuchowym i następczej reakcji wewnątrzcząsteczkowej (Schemat 1).



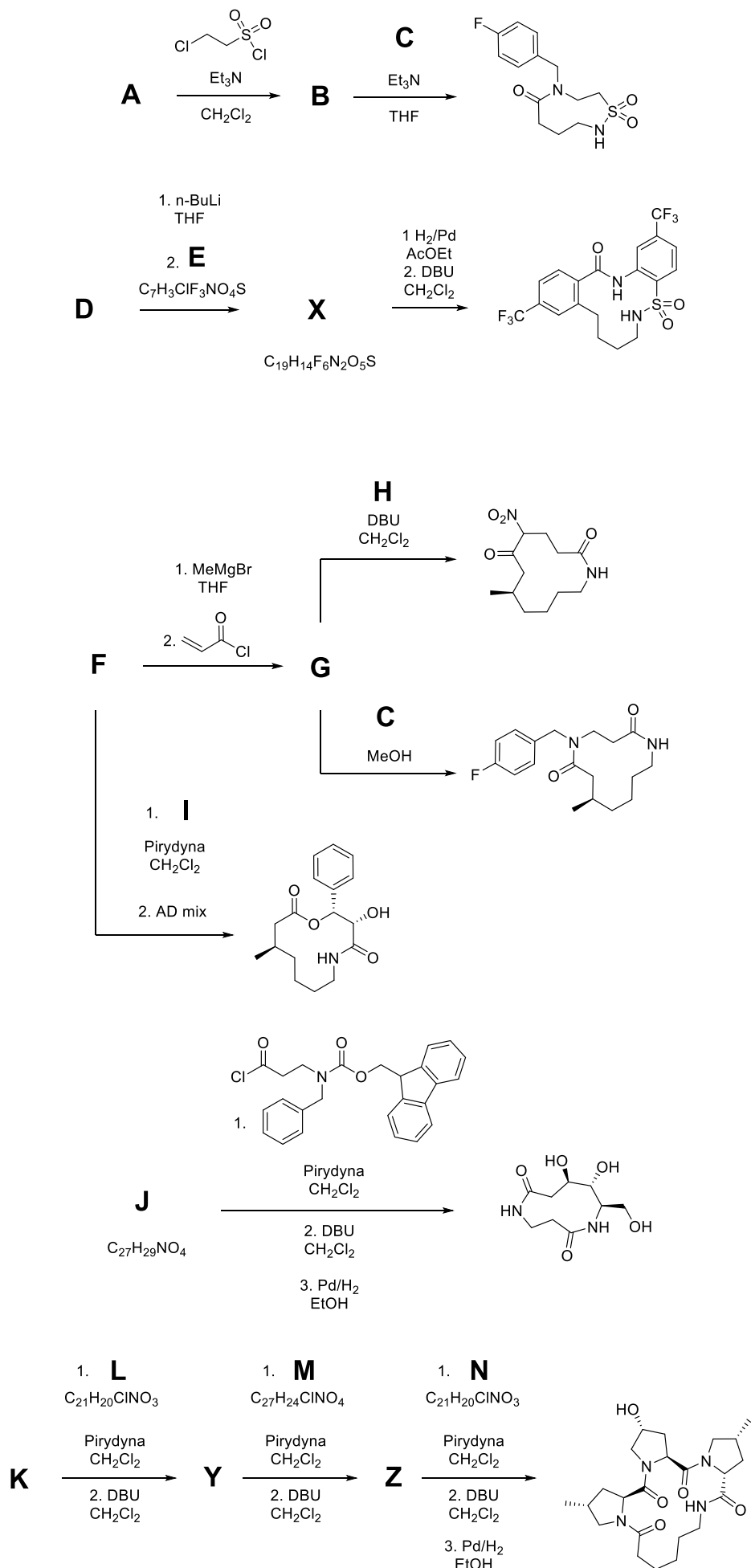
Schemat 1

W drugim podejściu grupa nukleofilowa może być wprowadzona do fragmentu łańcuchowego w oddzielnej reakcji (Schemat 2) a dalsze etapy prowadzące do powstania związku makrocyklicznego przebiegają spontanicznie w środowisku reakcji.



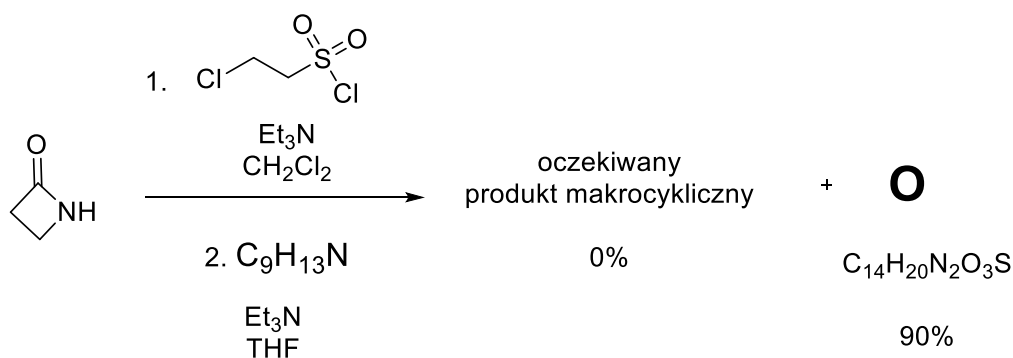
Schemat 2

Tego typu sekwencje reakcji można stosować do syntezy makrocyklicznych laktamów o bardzo złożonych strukturach (Schemat 3).



Schemat 3

W zależności od struktury substratów oraz warunków prowadzenia reakcji możliwe jest, że oczekiwany produkt nie powstaje, a w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się inny związek powstały na drodze reakcji ubocznych. Przykład takiej sytuacji przedstawiono na Schemacie 4.



Schemat 4

### Informacje dodatkowe:

Związek **B** nie zawiera atomu chlorowca.

Związek **E** ma stechiometrię  $\text{C}_7\text{H}_3\text{ClF}_3\text{NO}_4\text{S}$ .

Związki **L**, **M** i **N** w przedstawionych warunkach reakcji nie racemizują.

DBU - 1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en, silna, nienukleofilowa zasada

AD mix – odczynnik będący mieszaniną soli osmu, chiralnych ligandów, utleniacza i zasady. AD mix służy do asymetrycznego 1,2 dihydroksylowania wiązań podwójnych.

W reakcji wodorolizy wobec katalizatora palladowego usuwane są grupy benzyłowe z azotu i tlenu lub redukowana jest aromatyczna grupa nitrowa.

W widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **O** zarejestrowanym w chloroformie występują następujące sygnały:

7.79 (t,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.26 – 7.23 (m, 2H), 7.20 (t,  $J = 11.0$  Hz, 1H), 7.13-7.10 (m, 2H), 6.45 (dd,  $J = 16.8, 10.1$ , 1H), 6.11 (dd,  $J = 16.8, 2.0$  Hz, 1H), 6.01 (dd,  $J = 10.1, 2.0$  Hz, 1H), 4.39 (d,  $J = 9.0, 2\text{H}$ ), 3.00 (dt,  $J = 11.0, 7.6$  Hz, 2H), 2.66 (q,  $J = 5.1, 2\text{H}$ ), 2.57 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.22 (t,  $J = 5.1$  Hz, 3H).

Multiplety w zakresach 7.26 – 7.23 i 7.13–7.10 kształtem przypominają dublety o tej samej stałej sprzężenia.

### Polecenia:

a. (40 m.) Narysuj struktury związków **A-O**.

W strukturach **F**, **G**, **J**, **L**, **M**, **N** uwzględnij poprawną stereochemię.

**A, B, C, D, E, F, G, H, I, K** –  $10 \times 2\text{m}$ ; **J, L, M, N** –  $4 \times 3\text{m}$ ; **O** – 8m