



General Instruction



- Pisz tylko długopisem. Twój kalkulator powinien być nie-programowalny.
- Ta broszura egzaminu teoretycznego zawiera **71 stron**, nie licząc ogólnych instrukcji.
- Ten egzamin składa się z **9 zadań**.
- Na rozwiązanie egzaminu masz **5 godzin**.
- **Rozpocznij** dopiero po wydaniu komendy **START**.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisane długopisem w odpowiednich polach w wyznaczonych miejscach **arkuszy odpowiedzi**. Skorzystaj z tylnej strony arkuszy egzaminacyjnych, jeśli potrzebujesz brudnopisu. Pamiętaj, że odpowiedzi wpisane poza polami odpowiedzi nie będą oceniane.
- Istotne obliczenia (kiedy jest to konieczne) zapisuj w odpowiednich polach. Pełne punkty będą przyznawane za poprawne odpowiedzi tylko wtedy, gdy Twoje obliczenia zostaną pokazane.
- Osoba nadzorująca ogłosi 30-minutowe ostrzeżenie przed komendą Stop.
- Po wydaniu polecenia **STOP musisz przerwać** pracę. Jeśli nie zaprzestasz pisania, Twój egzamin zostanie unieważniony.
- Oficjalna angielska wersja tego egzaminu jest dostępna na żądanie, wyłącznie w celu wyjaśnienia ewentualnych wątpliwości.
- Nie możesz opuszczać swojego miejsca pracy bez pozwolenia. Jeśli potrzebujesz pomocy (zepsuty kalkulator, potrzeba wizyty w toalecie itp.), podnieś rękę i poczekaj, aż przybędzie osoba nadzorująca.

POWODZENIA!



Zadania & Informacje o Ocenach

Zadanie No	Tytuł	Całkowita liczba punktów	% Całkowitej liczby punktów
1	Dwie Piękności z Turcji: Kot Van i Kot Ankara	24	8
2	Opowieść o Reaktywnym Produkcie Pośrednim	77	10
3	(±)-Koerulescyna	51	8
4	Symetria Ma Znaczenie!	66	10
5	Konya, Marchew, Beta-karoten, Witamina A, Układ odpornościowy, Wzrok	100	14
6	Poznaj zasady termodynamiki przez podróż międzygwiazdą	80	12
7	Ftalocyjaniny	85	12
8	Związki boru i magazynowanie wodoru	58	14
9	Ilościowe oznaczanie jonów metali ciężkich	100	12
	TOTAL	641	100



Authors

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Stale fizyczne i równania

Liczba Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Stała Boltzmanna	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Stała Faradaya	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa elektronu	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standardowe ciśnienie	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferyczne ciśnienie	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zero skali Celsjusza	273.15 K
1 pikometr (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometr (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ładunek elektronu	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Równanie stanu gazu doskonałego	$PV = nRT$



Stałe fizyczne i równania

Entalpia	$H = U + PV$
Energia swobodna Gibbsa	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Zmiana entropii	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, gdzie q_{rev} jest ciepłem procesu odwracalnego
Zmiana entropii	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (dla izotermicznego rozprężania gazu doskonałego)
Równanie Nernsta	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energia fotonu	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Całkowe równanie kinetyczne	
Reakcja zerowego rzędu	$[A] = [A]_0 - kt$
Reakcja pierwszego rzędu	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Reakcja drugiego rzędu	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Równanie Arrheniusa	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Równanie liniowej krzywej kalibracyjnej	$y = mx + n$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \varepsilon lc$



Układ okresowy pierwiastków

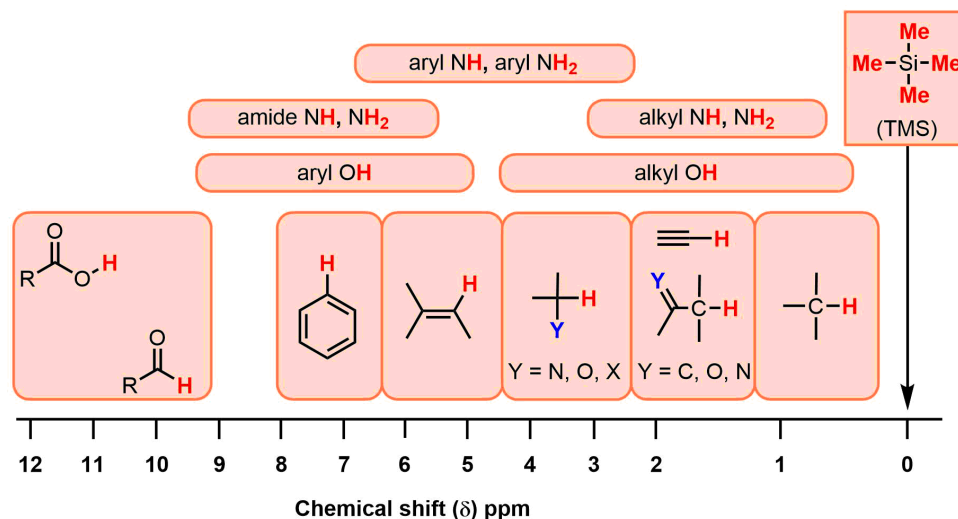
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

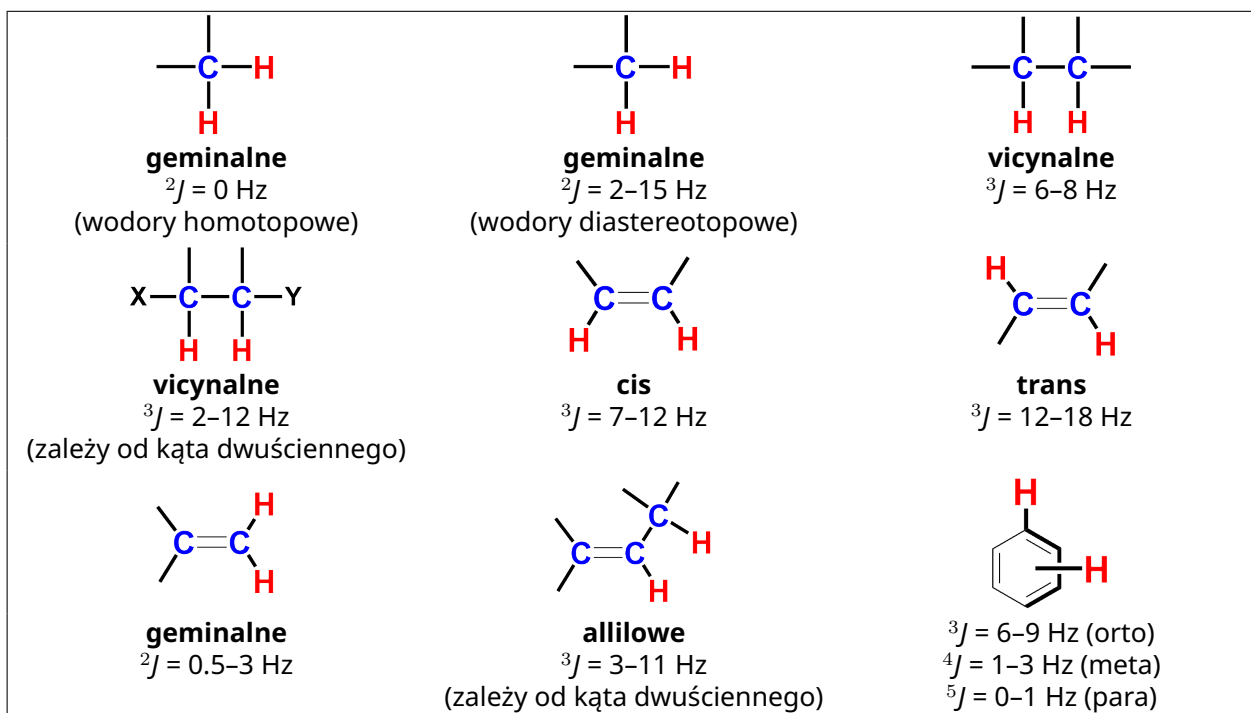




Przesunięcia chemiczne



Typowe stałe sprzężenia





Przesunięcia chemiczne

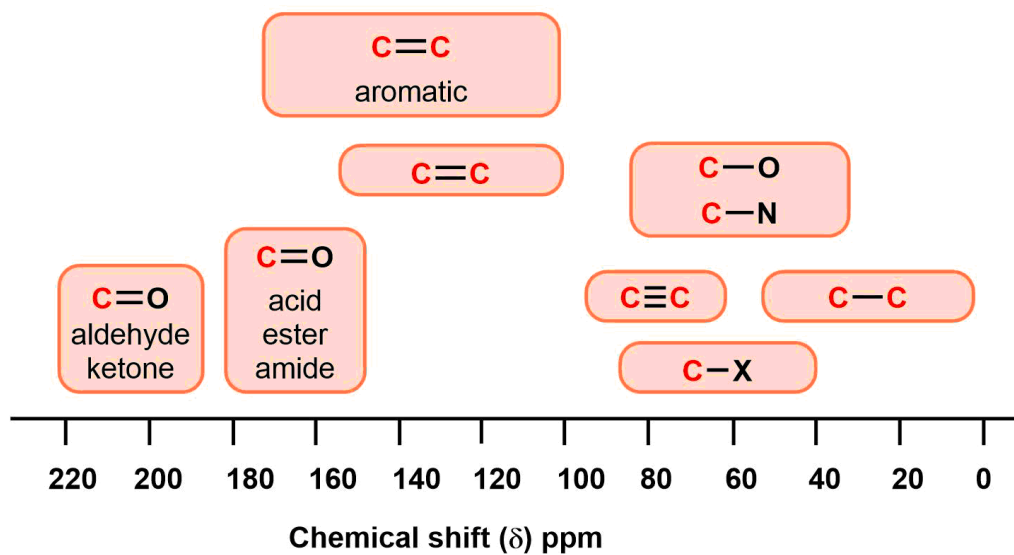




Tabela Częstotliwości Absorpcji IR

Grupy Funkcyjne	Rodzaj drgań	Zakres Częstotliwości Absorpcji (cm^{-1})	Intensywność
Alkohol			
O-H	(rozciągające, z wiązaniem H)	3600–3200	silne, szerokie
	(rozciągające, swobodne)	3700–3500	silne, ostre
C-O	(rozciągające)	1150–1050	silne
Alkan			
C-H	rozciągające	3000–2850	silne
	zginające	1480–1350	zmiennie
Alken			
=C-H	rozciągające	3100–3010	średnie
	zginające	1000–675	silne
C=C	rozciągające	1680–1620	zmiennie
Halogenek Alkilowy			
C-F	rozciągające	1400–1000	silne
C-Cl	rozciągające	800–600	silne
C-Br	rozciągające	600–500	silne
C-I	rozciągające	500	silne
Alkin			
C-H	rozciągające	3300	silne, ostre
$\text{C}\equiv\text{C}$	rozciągające	2260–2100	zmiennie, nieobecne w symetrycznych alkinach



Tabela Częstotliwości Absorpcji w IR

Amina			
N-H	rozciągające	3500-3300	średnie (aminy pierwszorzędowe mają dwa pasma; drugorzędowe jedno pasmo, często bardzo słabe)
C-N	rozciągające	1360-1080	średnio-słabe
N-H	zginające	1600	średnie
Aromaty			
C-H	rozciągające	3100-3000	średnie
C=C	rozciągające	1600-1400	średnio-słabe, wiele pasm
karbonyl			
C=O	rozciągające	1820-1670	silne
Kwas			
C=O	rozciągające	1725-1700	silne
O-H	rozciągające	3300-2500	silne, bardzo szerokie
C-O	rozciągające	1320-1210	silne
Aldehyd			
C=O	rozciągające	1740-1720	silne
C-H	rozciągające	2850-2820 & 2750-2720	średnie, dwa pasma
Amid			
C=O	rozciągające	1690-1640	silne
N-H	rozciągające	3500-3100	niepodstawione mają dwa pasma
	zginające	1640-1550	

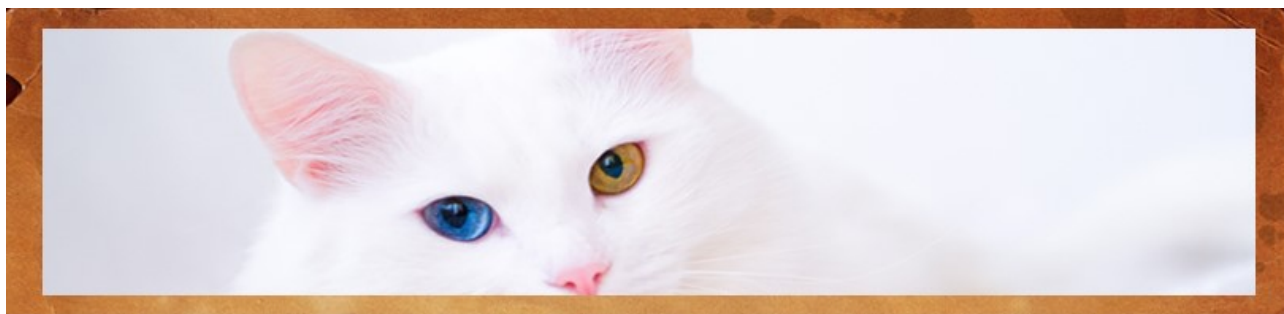


Tabela Częstotliwości Absorpcji w IR

Bezwodnik			
C=O	rozciągające	1830-1800 & 1775-1740	dwa pasma
Ester			
C=O	rozciągające	1750-1735	silne
C-O	rozciągające	1300-1000	dwa pasma lub więcej
Keton			
acykliczny	rozciągające	1725-1705	silne
cykliczny	rozciągające	3-członowe- 1850	silne
	rozciągające	4-członowe - 1780	silne
	rozciągające	5-członowe - 1745	silne
	rozciągające	6-członowe - 1715	silne
	rozciągające	7-członowe - 1705	silne
α, β -nienasycony	rozciągające	1685-1665	silne
koniugacja przesuwa absorpcję w stronę niższych liczb falowych			
keton aryłowy	rozciągające	1700-1680	silne
Eter			
C-O	rozciągające	1300-1000 (1150-1070)	silne
Nitryl			
$C\equiv N$	rozciągające	2260-2210	średnie
Nitro			
N-O	rozciągające	1560-1515 & 1385-1345	silne, dwa pasma



Dwie Piękności z Turcji: Kot Van i Kot Ankara



Najpiękniejszy z kotów, kot Van, to czysta rasa żyjąca tylko w basenie jeziora Van. Inną endemiczną rasą kotów jest kot Ankara. Nazywają się kotami angorskimi. Ich najważniejszą cechą są dwa różne kolory oczu.

Van cat



Ankara cat

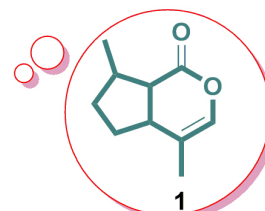
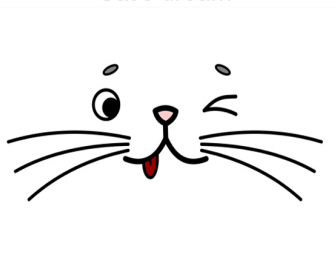
*Nepeta cataria* (catnip)

Podobnie jak ludzie, koty mogą czasami być zestresowane i złe. Tak jak w przypadku ludzi, którzy poprawiają sobie nastrój przez melatoninę, można zmniejszyć stres kotów dzięki naturalnemu produktowi. Nepetalakton to organiczny związek wyizolowany z kocimiętki roślinnej (*Nepeta cataria*), który działa na kota jak wabik. Nepetalakton jest, wywodzącym się z izoprenu, dziesięciowęglowym bicyklicznym związkiem monoterpenoidowym z dwoma skondensowanymi pierścieniami: cyklopentanowym i laktonowym.

Cat eating catnip in the garden



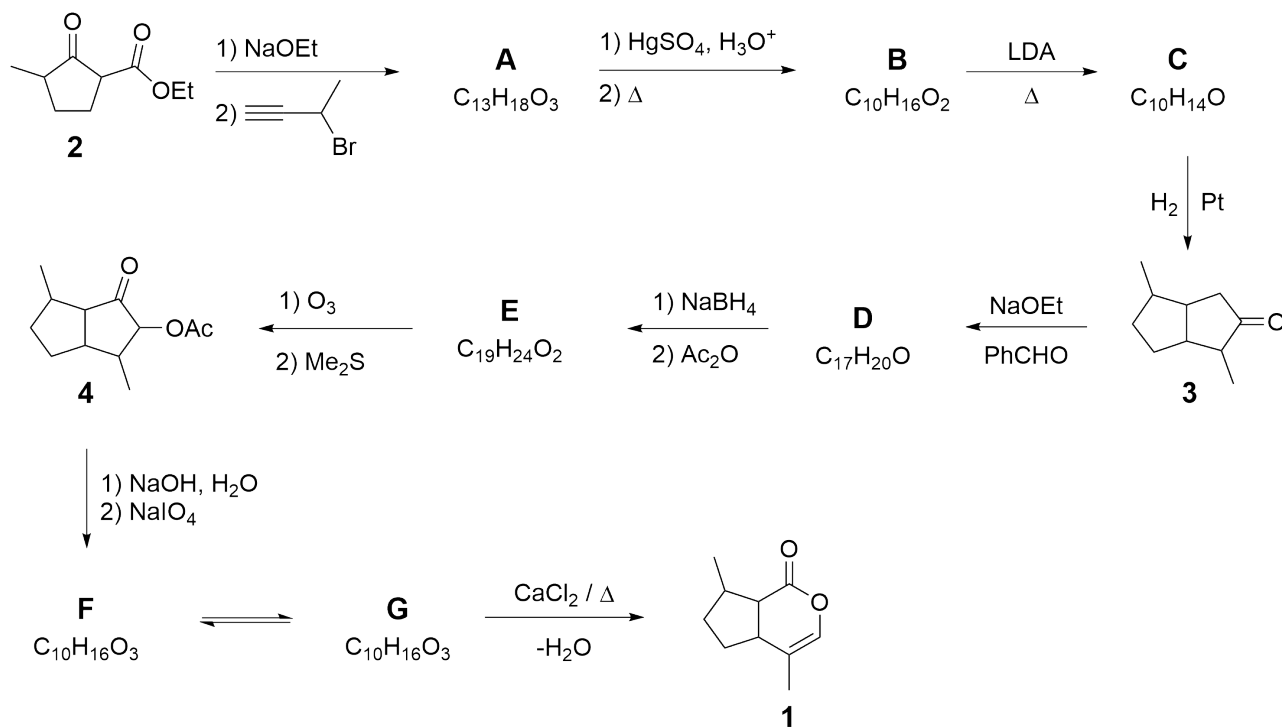
Cat's dream



Nepetalactone



Synteza totalna nepetalaktonu:



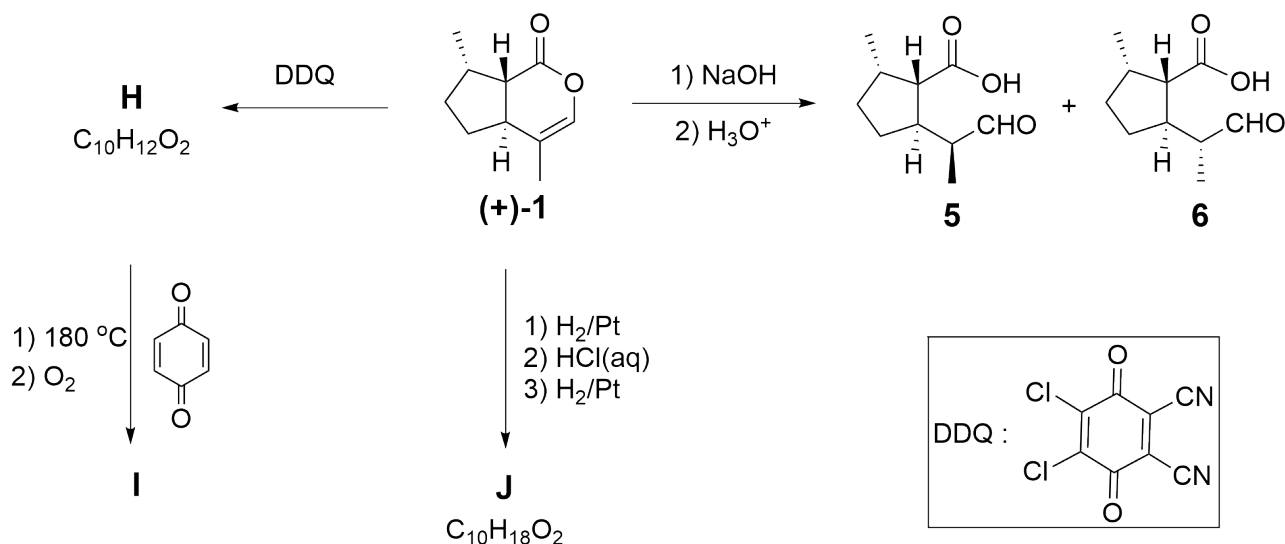
1.1 Powyższy schemat przedstawia totalną syntezę nepetalaktonu. Narysuj struktury związków **A-G**, bez zaznaczania stereochemii. 14.0pt

Wskazówki:

- Związek **A** ma w widmie IR silne i ostre pasmo przy 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** i **F** są związkami monocyklicznymi, podczas gdy **C**, **D**, **E** i **G** są związkami bicyklicznymi.
- **F** w widmie $^1H\text{-NMR}$ ma jeden dublet przy ok. 9.8 ppm.



Reakcje nepetalaktonu:



Powyższy schemat zawiera kilka reakcji jednego z enancjomerycznie czystych izomerów nepetalaktonu **1**. Trzy z produktów reakcji, **5**, **6** i **J**, są stosowane w przemyśle jako środki odstraszające owady.

- 1.2** W odniesieniu do zależności pomiędzy **5** a **6**, które z poniższych stwierdzeń jest / są prawdziwe? **Zaznacz** kratkę obok poprawnej (poprawnych) odpowiedzi na swoich arkuszach odpowiedzi. 4.0pt

Reakcja **1** z DDQ prowadzi do powstania wysoce sprzężonego związku **H**. Również w wyniku termicznej reakcji związku **H** z *p*-chinonem powstaje **I**, o masie molowej 226.28 g/mol.

- 1.3** Narysuj struktury **H**, **I** i **J** zaznaczając stereochemię. 6.0pt

Hints:

- Podczas tworzenia się **I** zachodzą sekwencyjne reakcje pericykliczne i reakcja utleniania (z powodu obecności O_2), podczas której powstaje dobrze znany gaz.
- J** w widmie IR ma silne i bardzo szerokie pasmo pomiędzy 3300 and 2500 cm^{-1} .



Dwie Piękności z Turcji: Kot Van i Kot Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Polish (Poland)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enancjomery
- ☐ Diastereoizomery
- ☐ Identyczne
- ☐ Stereoizomery

1.3 (6.0 pt)

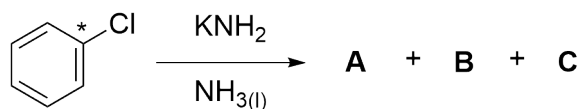
H	I
J	



Opowieść o Reaktywnym Związku Pośrednim

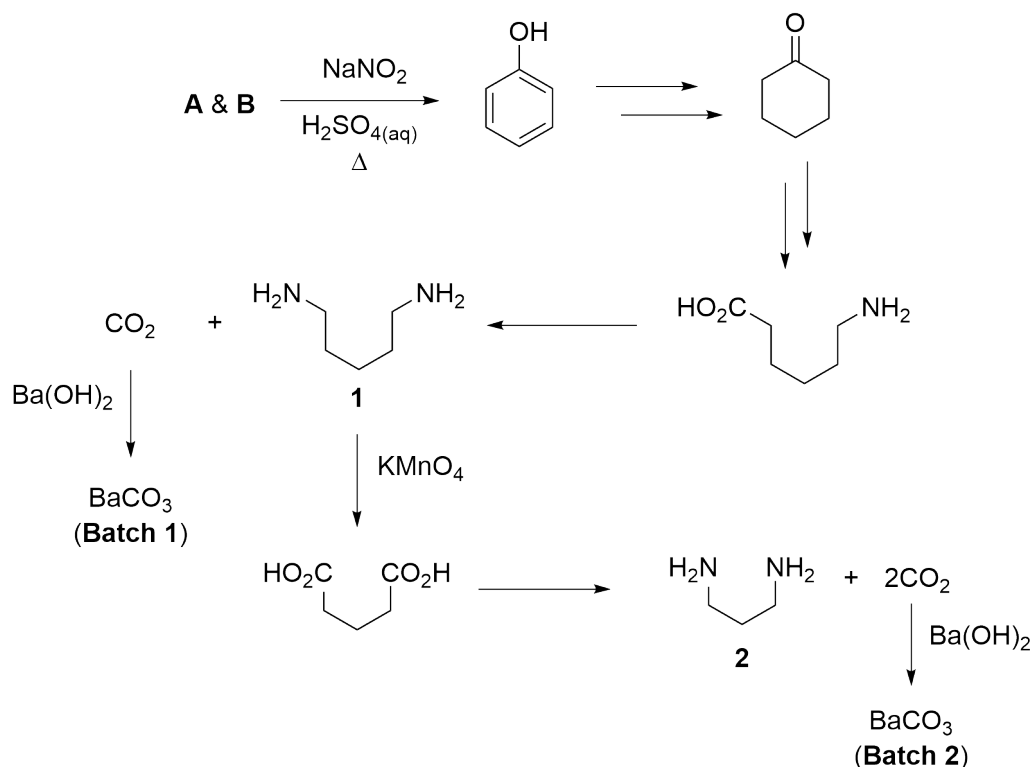
Aryny to specjalna klasa reaktywnych związków pośrednich. Pierwszy eksperymentalny dowód na budowę arynu (benzynu) został zademonstrowany w 1953 roku poprzez eleganckie eksperymenty znakowania (ang. labeling) przeprowadzone przez Johna D. Roberta i współpracowników.

W jednym z takich eksperymentów chlorobenzen, którego węgiel w pozycji 1 został wyznakowany radioaktywnym ^{14}C , poddano reakcji z KNH_2 w ciekłym NH_3 , uzyskując prawie równe ilości izotopowych związków organicznych **A** i **B** wraz z nieorganiczną solą **C**. Ta reakcja przebiega poprzez tworzenie arynowego związku pośredniego **D**.



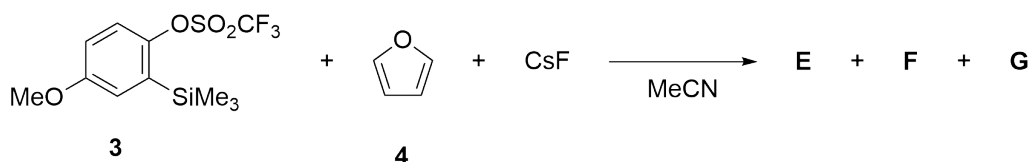
- 2.1** **Narysuj** struktury związków **A**, **B** i **D** i **podaj** wzór **C**. **Wskaż** pozycję(e) wyznakowanego atomu(ów) węgla ^{14}C - rysując, w odpowiednich miejscach gwiazdkę (*). 7.0pt

Analizę produktu(ów) znakowanego(ych) ^{14}C przeprowadzono na drodze eksperymentów degradacji (atomy węgla znakowane ^{14}C nie są na strukturach pokazane). Zbadano radioaktywności związków pośrednich i produktów końcowych.



2.2 **Zaznaczyć** odpowiednie kratki w arkuszu odpowiedzi przy związkach pośrednich i produktach, które według Ciebie będą wykazywać radioaktywność. 9.0pt

W celu ułatwienia tworzenia aryln, Kobayashi i współpracownicy opracowali protokół wytwarzania arylnów indukowanych fluorkami. Stosując tę metodę pochodną benzenu **3** poddaje się reakcji z furanem (**4**) w obecności CsF, w wyniku czego powstają **E**, **F** i **G**.



- Analiza spaleniowa **E** wykazała następującą zawartość atomów: 75,8% węgla, 5,8% wodoru i 18,4% tlenu.
- E** nie ma protonu, który ulega wymianie z D_2O w spektroskopii $^1\text{H-NMR}$.
- F** jest związkiem jonowym.

2.3 **Określić** struktury **E**, **F** i **G**, bez zaznaczania stereochemii. 8.0pt

W przypadku braku nukleofila lub czynnika wyłapującego, arylny mogą w odpowiednich warunkach ulegać reakcjom cyklodimeryzacji typu [2+2] lub cyklotrymeryzacji typu [2+2+2]. Pochodna arylnowa powstająca po potraktowaniu **3** jednym równoważnikiem CsF w MeCN może zasadniczo dać cztery różne produkty



dimeryzacji i trimeryzacji (**H–K**).

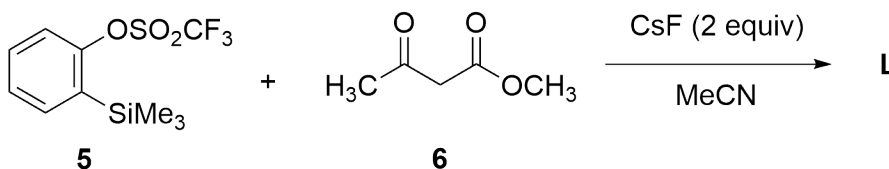
- **H** ma dwie płaszczyzny symetrii.
- **I** - należy się spodziewać 21 sygnałów w jego widmie ^{13}C -NMR.
- oba związki **I** i **J** wykazują w swoich widmach masowych wartość m/z 318.1

2.4 Określ struktury **H–K**.

16pt

Kiedy **5** poddaje się reakcji z β -ketoestrem **6** w obecności 2 równoważników CsF w 80 °C, jako główny produkt otrzymuje się **L**. Dane ^1H -NMR and ^{13}C -NMR dla **L**, zmierzone w CDCl_3 , są następujące:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



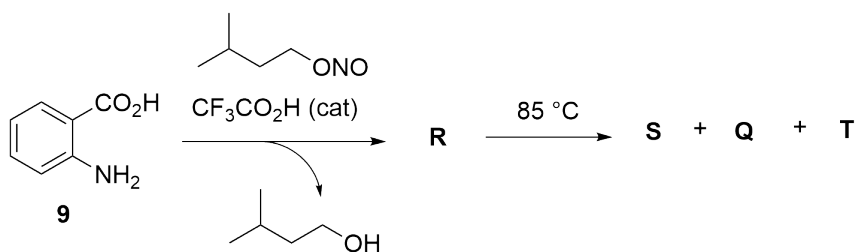
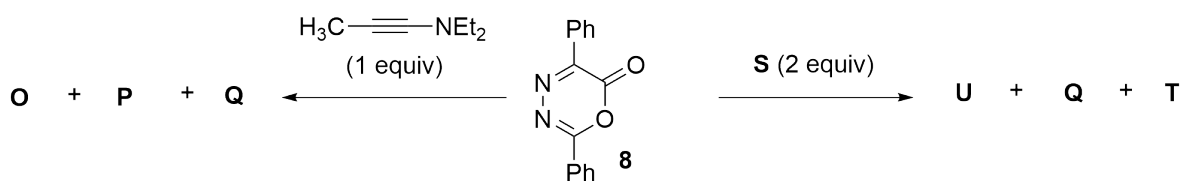
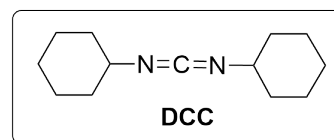
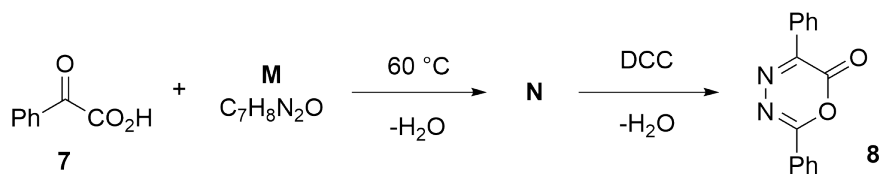
2.5 Określ strukturę **L**.

5.0pt

- 2.6** W reakcji przedstawionej w poleceniu **2.5**, które ze stwierdzeń w arkuszu odpowiedzi opisuje(ją) funkcję CsF? 4.0pt
- Wartości pK_a HF i β -ketoestru **6** w dimetylosulfotlenku (DMSO) wynoszą odpowiednio około 15 i 14.

Wykazano, że pochodna diazapyronu **8** jest użytecznym reagentem do konstruowania różnych cyklicznych struktur. Jego wytwarzanie z kwasu fenyloglioksalowego (**7**) i jego zastosowanie w dwóch różnych reakcjach opisano poniżej.

- **Q** i **T** to gazy w warunkach otoczenia.
- **O** i **P** są izomerami konstytucyjnymi.
- **Q** nie ma żadnego sygnału w swoim widmie IR.
- Ogrzewanie 1 mola **R** w 85 °C powoduje powstanie 1 mola reaktywnego związku pośredniego **S**.
- Reakcja **8** z dwoma równoważnikami **S** daje **U**, **Q** i **T**.

**Oznaczenia:**

equiv= równoważnik

cat= katalizator

2.7 Określ struktury M–U.

28.0pt

**Opowieść o Reaktywnym Związku Pośrednim****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Biorąc pod uwagę tylko **A**:

- ☐ Związek 1
- ☐ BaCO₃ (Partia 1)
- ☐ Związek 2
- ☐ BaCO₃ (Partia 2)

Biorąc pod uwagę tylko **B**:

- ☐ Związek 1
- ☐ BaCO₃ (Partia1)
- ☐ Związek 2
- ☐ BaCO₃ (Partia 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianu (O_3SCF_3) **5**.
- ☐ F^- atakuje grupę $-\text{SiMe}_3$ **5**.
- ☐ F^- działa jako zasada deprotonująca **6**.
- ☐ F^- działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową **6**.



2.7 (28.0 pt)

M	N
O i P	Q
R	S
T	U

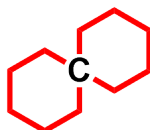


Q3-1

Polish (Poland)

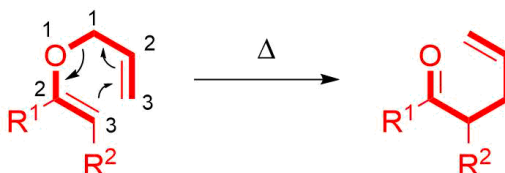
(±)-Koerulescyna

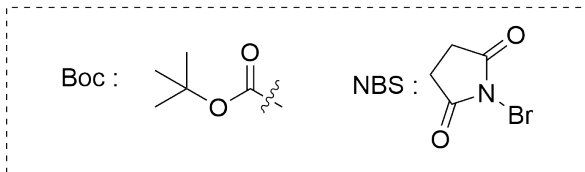
Związek spiro jest zazwyczaj związkiem organicznym zawierającym pierścienie połączone ze sobą jednym wspólnym atomem (spiroatomem), takim jak atom węgla, na rysunku poniżej wyraźnie pogrubiony. Układ pierścieniowy spiro [pirolidyno-3,3'-oksindolu] jest strukturą ramową wbudowaną w kilka cytostaticznych alkaloidów i związków nienaturalnych. Koerulescyna i horsfilina są najprostszymi prototypowymi przedstawicielami tej podrodziny, które wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną i mogą być syntetyzowane zgodnie z przedstawioną poniżej drogą.



Przegrupowanie Claisena, które jest przegrupowaniem [3,3]-sigmatropowym jest bardzo skuteczną reakcją tworzenia wiązań węgiel-węgiel, w której eter allilowo-winyłowy przekształca się termicznie w nienasycony związek karbonylowy, jak pokazano na schemacie poniżej. Gdy związek **A** jest podgrzewany, ulega on przegrupowaniu Claisena, dając związek karbonylowy **B**.

W przypadku tego całego zadania odpowiedzi można udzielać bez żadnych stereochemicznych szczegółów.







3.1 **Narysuj** struktury **A** i **B**.

8.0pt

- **A** jest niemożliwą do rozdzielania mieszaniną izomerów *cis/trans*.
- **B** ma pasmo absorpcji IR przy 1726 cm^{-1} .

3.2 **Narysuj** struktury **C**, **D**, **E** i **F**.

16.0pt

- **D–F** mają strukturę bicykliczną.

3.3 **Wybierz** prawidłową kolejność reakcji przekształcenia **F** w **G**.

4.0pt

3.4 **Narysuj** struktury **G** i **H** (oba związki spiro).

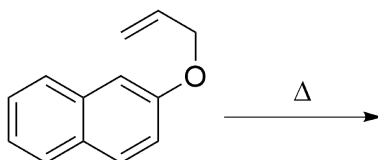
8.0pt

3.5 **Narysuj** strukturę związku pośredniego wytworzonego przez działanie *n*-BuLi na etapie **H** → **Koerulescyna (1)**. 5.0pt

Koerulescyna (1), po potraktowaniu N-bromosukcynimidem (NBS) daje bromopochodną, która po ogrzaniu z metanolanem sodu w obecności jodku miedziawego daje **horsfilinę (I)** z 60% wydajnością.

3.6 **Wybierz** prawidłową strukturę dla związku **I** zgodną z następującymi wybranymi danymi $^1\text{H-NMR}$ data: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Po ogrzaniu eteru allilowego 2 naftolu zapoczątkowuje się przegrupowanie sigmatropowe. **Napisz** strukturę głównego produktu izolowanego w tej reakcji. 5.0pt





(±)-Koerulescyna

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Tworzenie iminy, potem redukcja, potem amidacja
- ☐ Amidacja, potem tworzenie iminy, potem redukcja
- ☐ Redukcja, potem amidacja, potem tworzenie iminy

3.4 (8.0 pt)

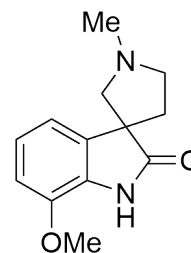
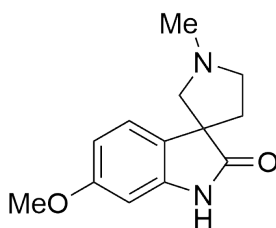
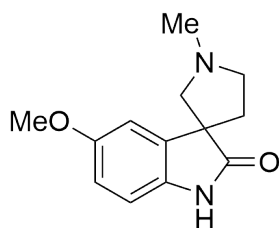
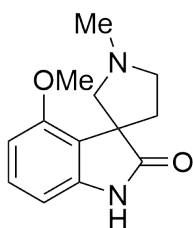
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

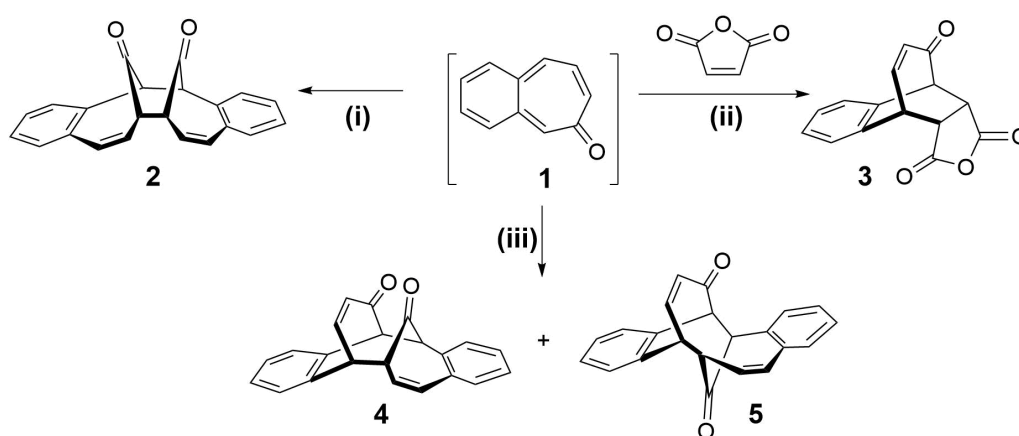


3.7 (5.0 pt)



Symetria Ma Znaczenie!

W chemii organicznej istnieje wiele reakcji, które przechodzą przez cykliczne stany przejściowe i są one klasyfikowane jako reakcje pericykliczne. Reguły Woodwarda – Hoffmanna, opracowane przez Roberta B. Woodwarda i Roalda Hoffmanna, służą do racjonalizacji aspektów stereochemicznych i energii aktywacji reakcji pericyklicznych.



Reguły Woodwarda-Hoffmanna				
Liczba elektronów	Reakcje elektrocykliczne		Cykloaddycje	
	Termiczne (Δ)	fotocemiczne ($h\nu$)	Termiczne (Δ)	Fotocemiczne ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotacyjne (con)	Dysrotacyjne	Nieuprzywilejowane	Upriwilejowane
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotacyjne (dis)	Konrotacyjne	Upriwilejowane	Nieuprzywilejowane

4.1 Wypełnij tabelę dla reakcji (i)–(iii) lub produktów 2–5:

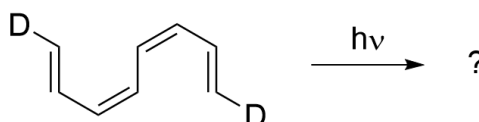
12.0pt

Istnieją trzy możliwe izomery benzotroponu. Chociaż wyizolowano dwa z izomerów benzotroponu, 3,4-benzotropon (**1**) nie został wyizolowany. Jego niestabilność przypisuje się o-chinonowej strukturze **1**, ponieważ w pierścieniu benzenowym nie ma sekstetu elektronów.

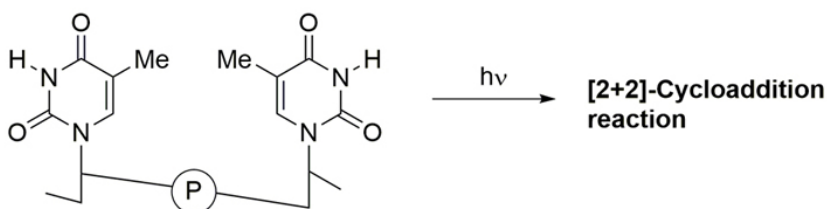
4.2 Narysuj struktury stabilnych izomerów benzotroponu **A** (z 6 sygnałami w jego widmie ^{13}C -NMR) i **B** (z 11 sygnałami w jego widmie ^{13}C -NMR). 6.0pt



- 4.3 Gdy następujący tetraen jest poddawany reakcji w warunkach fotochemicznych, może (mogą) powstać produkt(y) dozwolone przez symetrię o trzech różnych rozmiarach pierścienia, zgodnie z regułami Woodwarda-Hoffmana. **Zaznacz** poprawną odpowiedź w każdym rzędzie. 6.0pt

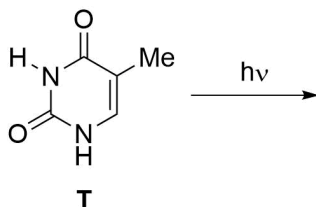


Prof. Dr. Aziz Sancar



Nagroda Nobla w dziedzinie chemii w 2015 r. została przyznana wspólnie tureckiemu naukowcowi Azizowi Sancarowi, szwedzkiemu naukowcowi Tomasowi Lindahlowi i amerykańskiemu naukowcowi Paulowi Modrichowi za ich „mechanistyczne badania naprawy DNA”. Zasady pirymidynowe znajdujące się w DNA mogą podlegać fotochemicznej **reakcji cykloaddycji [2+2]** (popatrz na powyższy rysunek) pod wpływem światła UV, które dociera do skóry człowieka, powodując uszkodzenie DNA, co może ostatecznie doprowadzić do raka skóry. Badania profesora Aziza Sancar są skoncentrowane na mechanizmie naprawy DNA w tego typu uszkodzeniach.

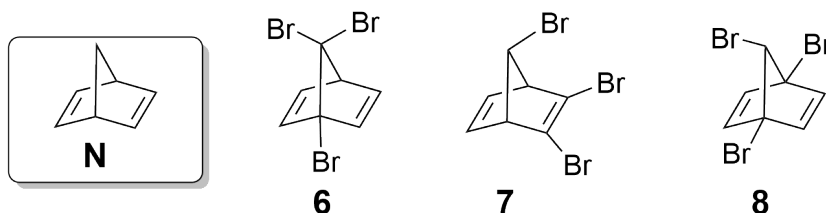
Tymina (**T**) jest jedną z nukleozasad, która może podlegać takiej reakcji fotochemicznej pod wpływem światła UV. Załóżmy, że mamy roztwór wolnej tyminy poddany działaniu promieniowania UV.



- 4.4 Biorąc pod uwagę stereochemię, **narysuj** struktury **wszystkich możliwych produktów** tej reakcji zachodzącej między dwoma cząsteczkami wolnej tyminy (**T**). **Zakreśl** związek(i), który(e) jest/są chiralne. Wystarczy narysować tylko jeden enancjomer z pary enancjomerów. Należy pamiętać, że w tej reakcji uczestniczą tylko wiązania C = C. 16.0pt



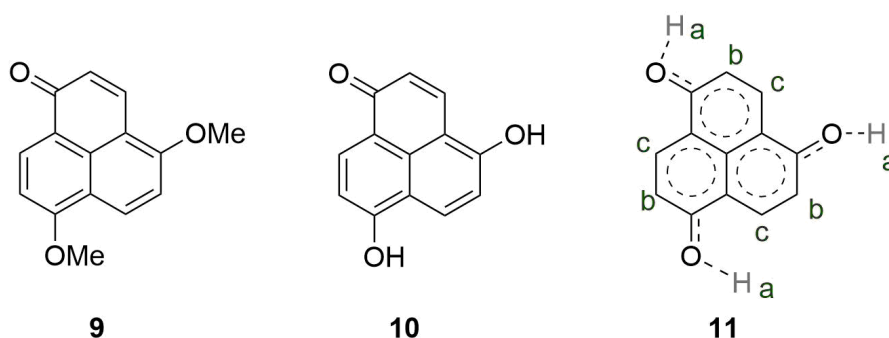
W literaturze znany jest szeroki zakres chlorowcopochodnych norbornadienu (**N**). Tribromo-norbornadien ($C_7H_5Br_3$) ma sześć achiralnych (mezo) izomerów. Trzy z tych izomerów (**6**, **7**, i **8**) podano poniżej.



- 4.5** Ile sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C -NMR dla izomerów **6**, **7** i **8**? 9.0pt
Wypełnij odpowiednie pola.

- 4.6** **Narysuj** struktury pozostałych achiralnych (mezo) izomerów (**C**, **D**, i **E**) tribromo-norbornadienu $C_7H_5Br_3$, dodatkowych do izomerów **6–8** pokazanych w ponumerowanych polach na powyższym rysunku. 9.0pt

Widmo NMR eteru **9** jest złożone. Dwie grupy $MeO-$ są różne, podobnie jak wszystkie atomy wodoru w pierścieniach. Jednak difenol **10** ma bardzo proste widmo NMR i istnieją tylko trzy typy protonów (oznaczone jako a, b i c). Rozsądna uśredniona struktura odpowiedzialna za wszystkie struktury rezonansowe i jej symetrię jest pokazana jako **11**.

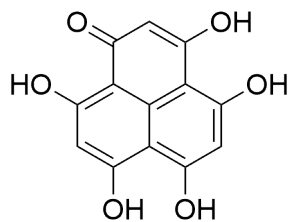
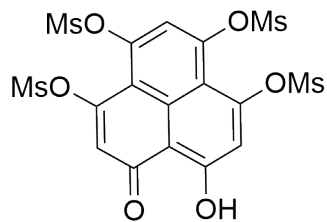
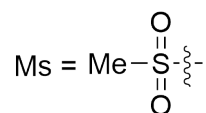


- 4.7** Ilu sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C - i 1H -NMR związku **12** i **13**? 8.0pt



Q4-4

Polish (Poland)

**12****13**



Symetria Ma Znaczenie!

4.1 (12.0 pt)

Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

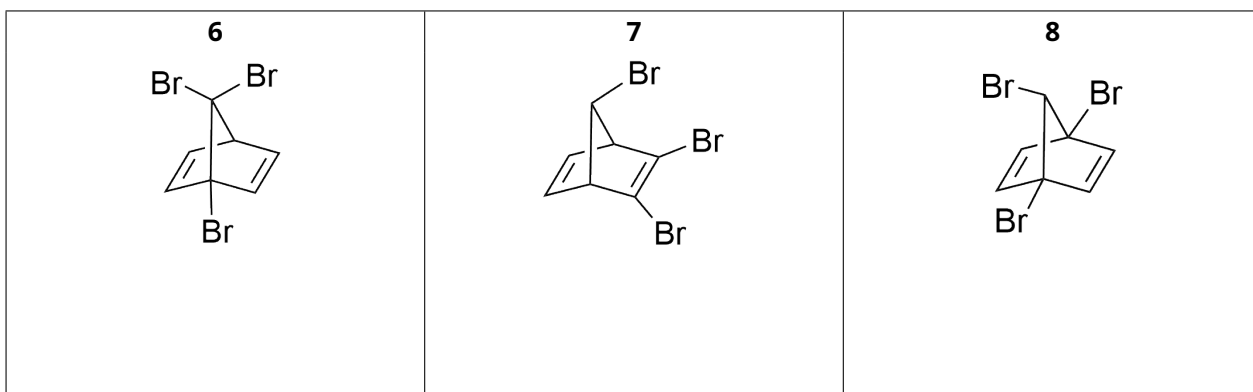
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

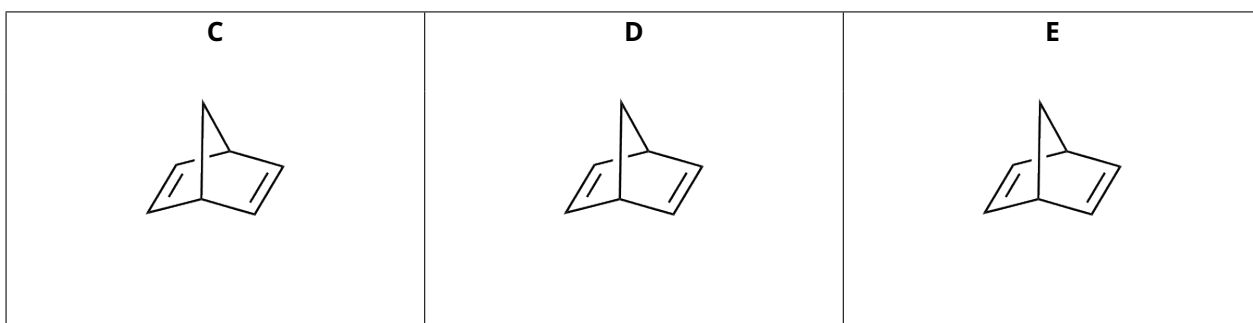
4.4 (16.0 pt)



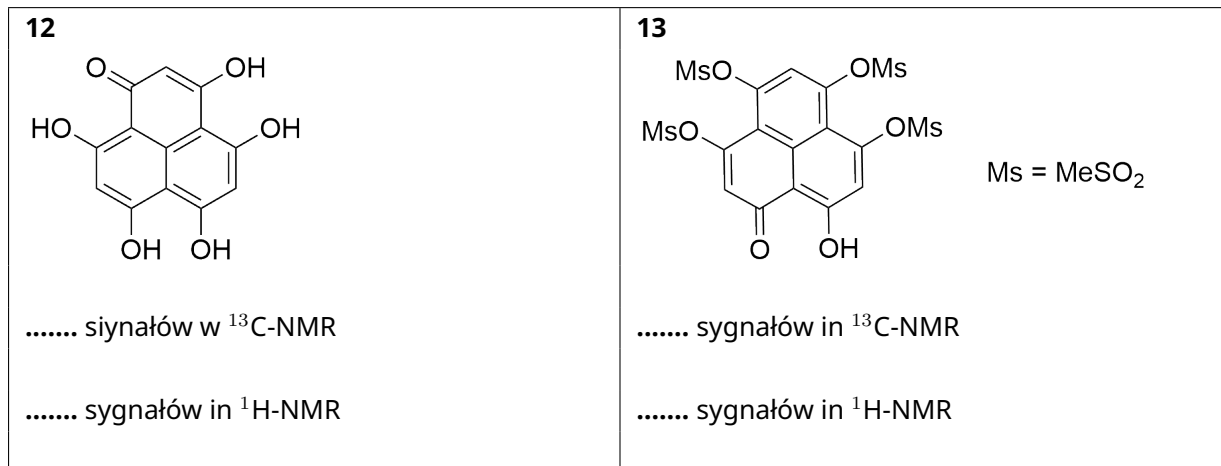
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

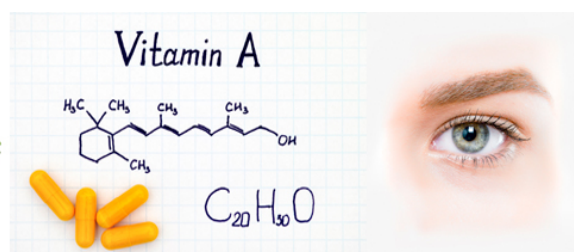




Q5-1

Polish (Poland)

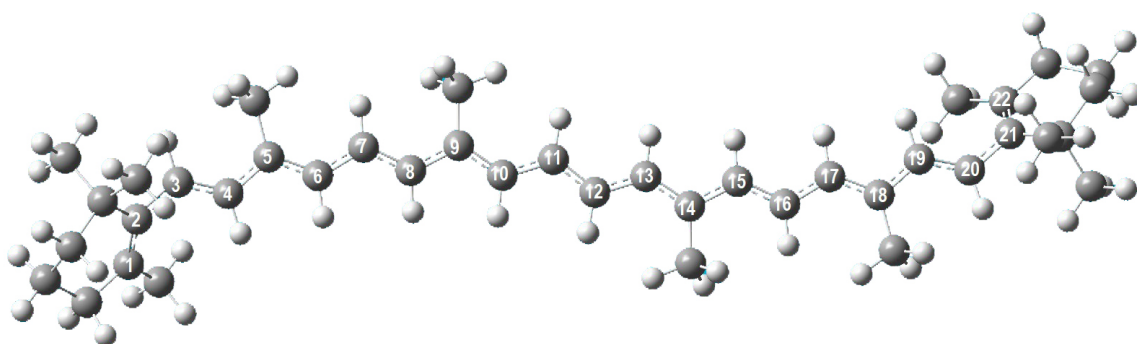
Konya, marchew, beta-karoten, witamina A, układ odpornościowy, wzrok



Mevlana (Rumi) był wielkim mistykiem, a Sufi poetą, którzy żyli w Konyi w XIII wieku. Pośredni związek Konyi z chemią polega na tym, że miasto to zapewnia 65% krajowej produkcji marchwii, z której otrzymuje się jedną z najważniejszych witamin - witaminę A.

Marchew jest ważnym źródłem beta-karotenu, który nadaje warzywom pomarańczową barwę. Częsteczka ta jest czerwono-pomarańczowym barwnikiem, występującym jako naturalny składnik w roślinach i owocach i stanowiącym karotenoidową prowitaminę A. Ulega ona przemianie do witaminy A, która jest niezbędna dla normalnego wzrostu, rozwoju i funkcji widzenia.

β -karoten zawiera rozwinięty łańcuch polienowy, zawierający 22 atomy węgla. Jest to sprzężony układ π -elektronowy o naprzemiennych wiązaniach pojedynczych i podwójnych. Ustalona doświadczalnie długość fali odpowiadająca maksimum absorpcji $\lambda_{\max}$ wynosi 455 nm. Zakładamy, że wszystkie wiązania między C_1 i C_{22} są wiązaniami sprzężonymi. W cząsteczce znajdują się 22 elektrony π (Rysunek 1).



Rysunek 1. Kulkowo-patyczkowy model struktury β -karotenu. Szare i białe kulki oznaczają, odpowiednio, atomy węgla i wodoru. Numerowane atomy węgla należą do liniowego sprzężonego π -segmentu cząsteczki.

W dużym uproszczeniu zakłada się, że elektrony na orbitalach C-2pz, prostopadłych do płaszczyzny cząsteczki, poruszają się wzdłuż całej tej cząsteczki, nie oddziałując ze sobą. Są jak niezależne cząstki ograniczone do obszaru cząsteczki, poruszające się w jednym wymiarze - wzdłuż osi x. W ramach takiej charakterystyki elektronów π można je opisać najprostszym modelem, zwanym modelem **cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału**.

Funkcja falowa i energie poziomów skwantowanych dla elektronu poruszającego się w jednowymiaro-



wym pudle o nieskończonych ścianach potencjału opisane są następującymi relacjami:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

gdzie n jest liczbą kwantową, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, a L oznacza długość pudła.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

W przestrzeni dwuwymiarowej, w ramach przybliżenia o niezależnych cząstkach, funkcja falowa jest iloczynem jednowymiarowych funkcji falowych, a energia jest sumą energii jednowymiarowych. Poziomy energetyczne dwuwymiarowego prostokątnego pudła potencjału opisane są wzorem:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

gdzie n_x, n_y są liczbami kwantowymi, dodatnimi liczbami całkowitymi, a L_x, L_y są rozmiarami pudła w modelu 2D. Są to liczby dodatnie.

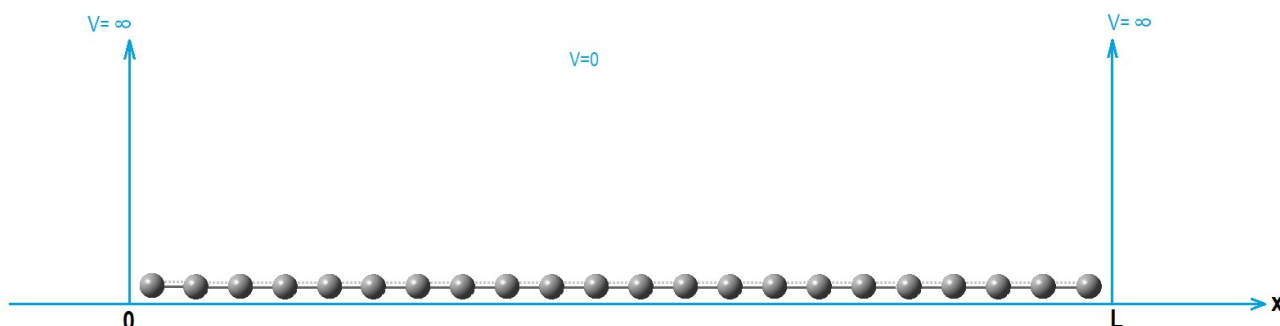
- 5.1** Które dwa z podanych niżej zdań są prawidłowe? W arkuszu odpowiedzi **zaznacz** tylko jedną odpowiedź, która zawiera poprawne zdania. 13.0pt

Cząsteczka β -karotenu ma kolor pomarańczowy, ponieważ:

- i) absorbuje w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego
- ii) przejście HOMO $\rightarrow$ LUMO następuje w wyniku absorpcji fotonu w zakresie IR
- iii) odległość między 22. i 23. poziomem energetycznym jest równa energii fotonu IR o o długości fali pomarańczowego promieniowania
- iv) absorbuje zielone/niebieskie światło, a przepuszcza czerwoną /żółtą barwę
- v) absorbuje w zakresie UV-Vis, ponieważ cząsteczka nie ma wypadkowego momentu dipolowego

Aczkolwiek jest to bardzo nierealistyczne, załóżmy, że sprzężony segment cząsteczki jest liniowy i opisujemy go modelem cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału, zgodnie z rys. 2. W tym przypadku długość pudła można przybliżyć wyrażeniem: $L = 1,40 \times n_c$ (w angstroemach, Å), gdzie n_c jest liczbą atomów węgla w sprzężonym segmencie.

Wykorzystaj tę informację do udzielenia odpowiedzi na pytania 5.2-5.6

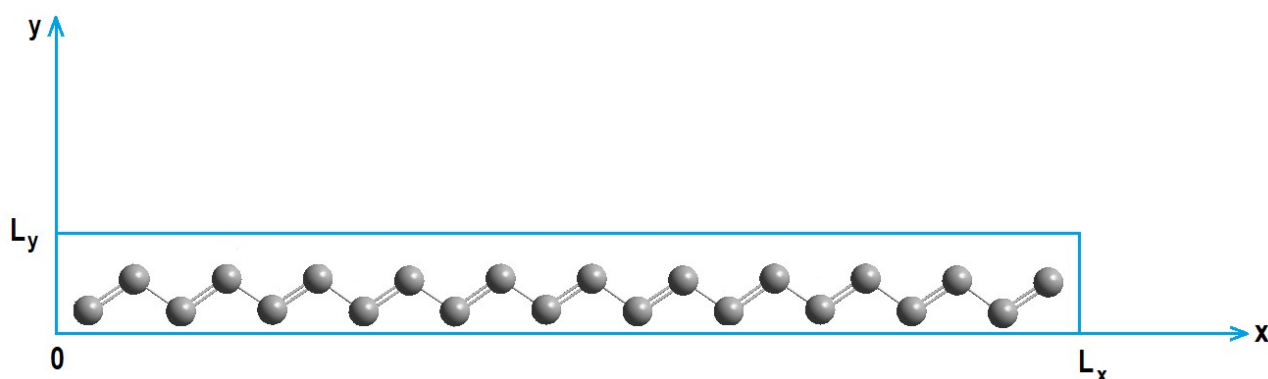


Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie liniowego sprzężonego segmentu złożonego z atomów węgla β -karotenu w jednowymiarowym pudle o długości L .



5.2	Oblicz energie (w J) dwóch najniższych poziomów energetycznych	13.0pt
5.3	Narysuj przebiegi funkcji falowych dla dwóch najniższych poziomów energetycznych, pamiętając o prawidłowych oznaczeniach osi x.	15.0pt
5.4	Narysuj diagram poziomów energetycznych do wartości $n=4$, pokazując prawidłowe względne odległości między nimi.	8.0pt
5.5	Ile wynosi całkowita energia elektronów π (w J) w cząsteczce?	12.0pt
5.6	Oblicz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między najwyższym obsadzonym i najniższym nieobsadzonym poziomem energetycznym.	10.0pt

Na podstawie modelu cząstki w dwuwymiarowym pudle odpowiedz na pytania 5.7-5.8.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie sprzężonych atomów węgla β -karotenu w dwuwymiarowym pudle.

Założ, że sprzężony segment złożony jest z atomów węgla, które wszystkie znajdują się względem siebie w położeniach *trans*. Ruch elektronów π analizowany jest w dwuwymiarowym prostokątnym pudle o rozmiarach $L_x = 26,0 \text{ \AA}$ (angstroema) i $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (rysunek 3).

5.7	Oblicz energie (w J) najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego oraz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między tymi poziomami energetycznymi.	17.0pt
5.8	Jaka powinna być wartość L_x (w angstroemach, $\text{\AA}$), aby cząsteczka absorbowiała światło o eksperymentalnie określonej wartości $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, jeżeli L_y utrzymywane jest na stałej wartości $3,0 \text{ \AA}$? (Założ, że liczby kwantowe dla HOMO i LUMO są takie same jak w pytaniu 5.7)	12.0pt



Konya, marchewka, beta-karoten, witamina A, układ odpornościowy, wzrok

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---|--|--|
| ☐ a) i oraz ii | ☐ b) i oraz iii | ☐ c) i oraz iv | ☐ d) i oraz v |
| ☐ e) ii oraz iii | ☐ f) ii oraz iv | ☐ g) ii oraz v | ☐ h) iii oraz iv |
| ☐ j) iii oraz v | ☐ k) iv oraz v | | |

5.2 (13.0 pt)

Obliczenia:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Obliczenia:

5.7 (17.0 pt)

Obliczenia:



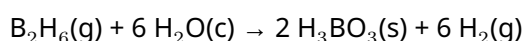
5.8 (12.0 pt)



Poznaj zasady termodynamiki poprzez podróż międzygwiazd- ną

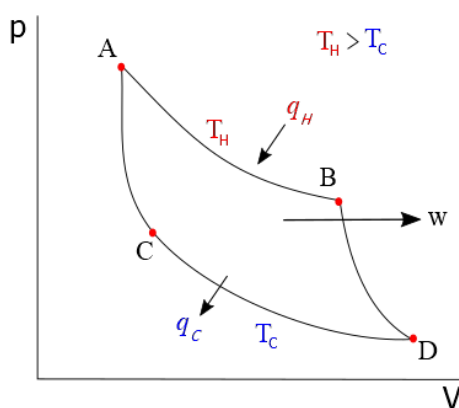
Część 1

W hipotetycznym wszechświecie, nieznana ilość diboranu podlega następującej reakcji:



Założ, że w tym hipotetycznym wszechświecie, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ powstałe w tej reakcji uległ całkowitej sublimacji w temperaturze 300 K. Niezbędna do tej sublimacji energia została uzyskana z pracy wykonanej w trakcie **pojedynczego cyklu** idealnego silnika cieplnego, w którym jeden mol jednoatomowego gazu doskonałego podlega cyklowi opisanemu przez poniższy diagram: ciśnienie (p) – objętość (V):

- A $\rightarrow$ B; izotermiczne odwracalne rozprężanie, związane z pobieraniem 250 J na drodze przeniesienia ciepła (q_H) w temperaturze 1000 K (T_H) z gorącego zbiornika.
- B $\rightarrow$ D; odwracalne, adiabatyczne rozprężanie.
- D $\rightarrow$ C; izotermiczne, odwracalne sprężanie w temperaturze 300 K (T_C), przebiegające z uwolnieniem pewnej ilości ciepła (q_C) do zimnego zbiornika.
- C $\rightarrow$ A; odwracalne adiabatyczne sprężanie.

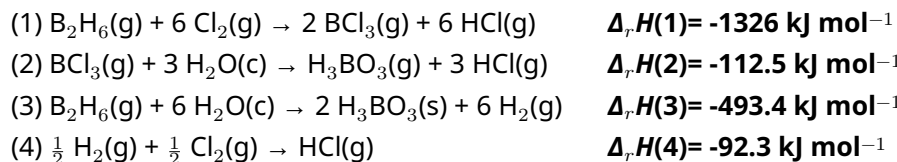


Po przepływach ciepła, pozostała energia uwalniana jest w postaci pracy (w). Wartości q_H i q_C są powiązane z T_C i T_H w następujący sposób:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Wydajność cyklu wyznacza się przez podzielenie pracy wykonanej w ramach cyklu (w) przez ciepło pochłonięte w trakcie cyklu (q_H).

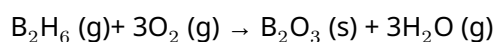
Dane są zmiany entalpii następujących reakcji w temperaturze 300 K.



6.1	Oblicz molową entalpię sublimacji (w kJ mol^{-1}) dla H_3BO_3 w 300 K.	5.0pt
6.2	Oblicz $\Delta_r U$ (energię wewnętrzną) w jednostkach kJ mol^{-1} w 300 K dla podanych wyżej reakcji (2) i (4) (załóż, że każdy gazowy składnik w każdej reakcji zachowuje się jak gaz doskonały).	12.0pt
6.3	Oblicz całkowitą pracę wykonaną przez silnik cieplny ($ w $) w jednostkach J i całkowitą ilość ciepła uwolnionego do zimnego zbiornika ($ q_C $) w jednostkach J.	6.0pt
6.4	Oblicz wydajność opisanego wyżej silnika cieplnego	3.0pt
6.5	Oblicz zmianę entropii (ΔS) dla procesów $A \rightarrow B$ i $D \rightarrow C$ w silniku cieplnym, w jednostkach J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Oblicz zmianę energii Gibbsa (entalpii swobodnej) (ΔG), w jednostkach J, dla procesów $A \rightarrow B$ i $D \rightarrow C$ w silniku cieplnym.	6.0pt
6.7	Oblicz stosunek ciśnienia w punkcie A do ciśnienia w punkcie B w cyklu (standardowe ciśnienie: 1 bar)	5.0pt
6.8	Oblicz ilość $\text{H}_2(\text{g})$ (w molach) wytworzonego w zgodnie z reakcją o schemacie podanym na początku zadania, w trakcie jednego cyklu silnika cieplnego	3.0pt

Część 2

Podróże międzygwiazdne można zrealizować używając diboranu jako paliwa raketowego. Poniższe równanie pokazuje spalanie diboranu:



Badano spalanie diboranu w zamkniętym zbiorniku o objętości 100 L, w różnych temperaturach i otrzymano charakterystykę warunków równowagi.



	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Cząstkowe ciśnienie $O_2(g)$ ustalono na poziomie 1 bara i utrzymywano na tej wartości dla wszystkich warunków. Załóż, że w tym hipotetycznym wszechświecie $\Delta_r S^\circ$ i $\Delta_r H^\circ$ nie zależą od temperatury, standardowa molowa entropia (S°) $B_2O_3(s)$ nie zmienia się z ciśnieniem, wszystkie składniki gazowe zachowują się jak gazy doskonałe oraz że wszystkie substancje pozostają w tej samej fazie, bez ulegania dalszemu rozkładowi przed i po reakcji, we wszystkich temperaturach. Dla takich warunków:

6.9	Oblicz K_p (ciśnieniową stałą równowagi) w 8930 K i 9005 K.	8.0pt
6.10	Oblicz $\Delta_r G^\circ$ reakcji (w kJ mol^{-1}) w 8930 K i 9005 K. (Jeśli nie możesz obliczyć K_p , w obliczeniach użyj wartości K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5)	6.0pt
6.11	Oblicz $\Delta_r G^\circ$ (w jednostkach kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (w jednostkach kJ mol^{-1}) oraz $\Delta_r S^\circ$ ((w jednostkach $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) reakcji spalania w 298 K. (jeśli nie możesz obliczyć K_p , w obliczeniach użyj K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5)	6.0pt
6.12	Zaznacz właściwą odpowiedź w tabeli przez określenie, czy reakcje spalania są uprzywilejowane czy nie w podanych temperaturach T , pod standardowym ciśnieniem (1 bar)	8.0pt
6.13	Oblicz $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) oraz S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) dla $H_2O(g)$ na podstawie wartości podanych w poniższej tabeli. ($\Delta_f H$ = entalpia tworzenia, S° = standardowa entropia) (Jeśli nie możesz obliczyć $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ reakcji spalania, użyj $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$B_2H_6(g)$	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$O_2(g)$	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$B_2O_3(s)$	-1273 kJ mol^{-1}	0,05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Poznaj zasady termodynamiki poprzez podróż międzygwiezd- ną

6.1 (5.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.2 (12.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.3 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:



6.4 (3.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.5 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.6 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:



6.7 (5.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.8 (3.0 pt)

Pokaż obliczenia:



6.9 (8.0 pt)

Pokaż obliczenia:



6.10 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:

6.11 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:

**6.12** (8.0 pt)

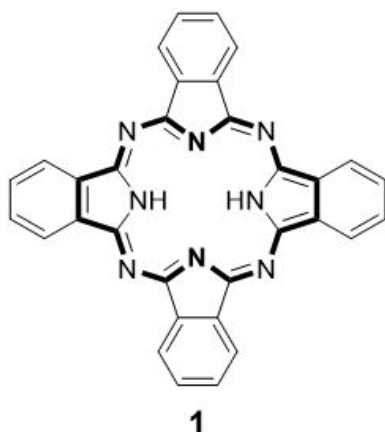
	uprzywilejowana	nieuprzywilejowana
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:



Ftalocyjaniny

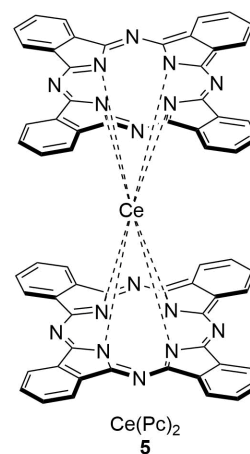
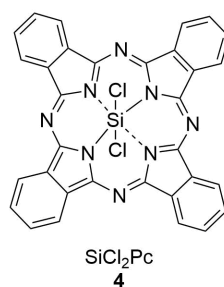
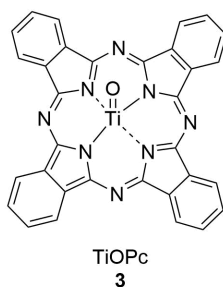
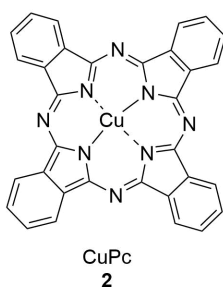


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Nazwa "ftalocyjanina" (Pc) pochodzi od greckiego słowa "naphta", które oznacza olej skalny, a "cyjanina" oznacza ciemnobłęską barwę. Turecki uczony Özer Bekaroğlu może być uważany za pioniera badań nad chemicznymi właściwościami Pc w Turcji.

Niezawierająca metalu ftalocyjanina (**1**, H_2Pc) jest dużym, płaskim, makrocyclicznym związkiem o wzorze $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$.

7.1 Ile elektronów π znajduje się w narysowanym wytłuszczonej linią obszarze cząsteczki H_2Pc w związku **1** pokazanym wyżej? 4.0pt





Ftalocyjaniny (Pc) zawierające jeden lub dwa jony metali nazywane są metaloftalocyjaninami (MPc). Wykazują różne geometrie cząsteczek, jak pokazują powyższe rysunki.

7.2 Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie liczby koordynacyjnej jonów centralnych w **2-5**. 8.0pt

7.3 Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie stopnia utlenienia każdego metal (Cu, Ti oraz Ce) w **2, 3 i 5**. 6.0pt

7.4 Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie struktury geometrycznej związków **2-5**. 8.0pt

7.5 Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie magnetycznych właściwości związków **2-5**. 8.0pt

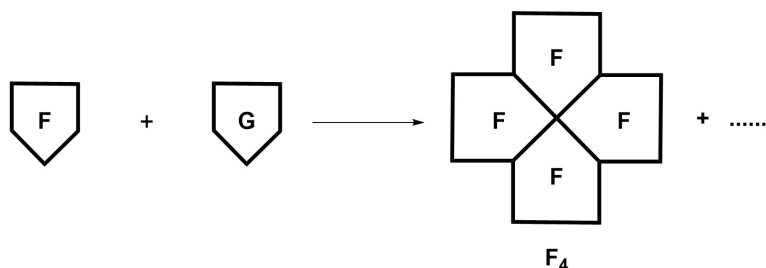
- Użyj litery "p" na określenie właściwości paramagnetycznych, natomiast "d" dla właściwości diamagnetycznych.

7.6 Napisz konfigurację elektronową stanu podstawowego dla jonu krzemu (Si) w związku **4**, i określ wszystkie liczby kwantowe dla elektronów 2p w jego stanie podstawowym. 14.0pt

Niezawierająca metalu ftalocyjanina (**1**, H_2Pc) jest zwykle otrzymywana przez cyklotetrameryzację ftalonitryli. Z drugiej strony, ftalocyjaniny zawierające różne podstawniki, nazywane dlatego asymetrycznymi, mogą być otrzymywane drogą statycznej cyklizacji dwóch różnych ftalonitryli. Metoda ta nie jest selektywna i otrzymany produkt jest mieszaniną wszystkich możliwych izomerów.

7.7 Narysuj możliwe produkty, które mogą wystąpić w metodzie statystycznej cyklizacji z użyciem **F** i **G**. Jeśli istnieją jakiekolwiek stereoizomery, oznacz je jako *cis* - lub *trans*-. 19.0pt

- **F** i **G** reprezentują dwie różne symetryczne ftalonitryle.
- Jednym z produktów jest F_4 , podany niżej.
- Narysuj inne produkty w formacie podobnym do przyjętego dla F_4 .



Ftalocyjaniny stosowane są jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT) nowotworów z powodu



silnego absorbowania przez nie promieniowania w zakresie widzialnym i wysokich molowych współczynników absorpcji. Trzy zasadnicze składniki stosowane są w terapii PDT: **fotouczulacz**, światło i tlen. Żaden z nich nie jest sam w sobie toksyczny, ale łącznie inicjują reakcję fotochemiczną, w wyniku której powstaje cytotoksyczny tlen singletowy ($^1\text{O}_2$), które może niszczyć komórki rakowe.

(multipletowość) $^1\text{O}_2$

- Multipletowość poziomu energetycznego definiowana jest jako $2S+1$
- Jeśli 2 spiny są równoległe, ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, a jeśli są antyrównoległe ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Narysuj** diagram orbitali molekularnych (MO) dla najniższego singletowego stanu ditlenu ($^1\text{O}_2$) i oblicz rząd wiązania.
• W tym stanie nie ma niesparowanych elektronów! 12.0pt

7.9 Jeśli długość fali światła, potrzebnego do wzbudzenia tlenu trypletowego do singletowego wynosi 1270 nm, **oblicz** energię (w kJ na mol) niezbędną do tego przejścia. 6.0pt



Ftalocyjaniny

7.1 (4.0 pt)

Liczba elektronów π w H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Jon centralny	Jon miedzi	Jon tytanu	Jon krzemu	Jony ceru
Liczba koordynacyjna				

7.3 (6.0 pt)

Metal w połączeniach	2	3	5
Stopień utlenienia			

7.4 (8.0 pt)

Struktura geometryczna	Związek
oktaedr	
pryzmat kwadratowy	
Piramida kwadratowa	
Płaski kwadrat	



7.7 (19.0 pt)

Produkty:



7.8 (12.0 pt)

Diagram MO:

Rząd wiązania:

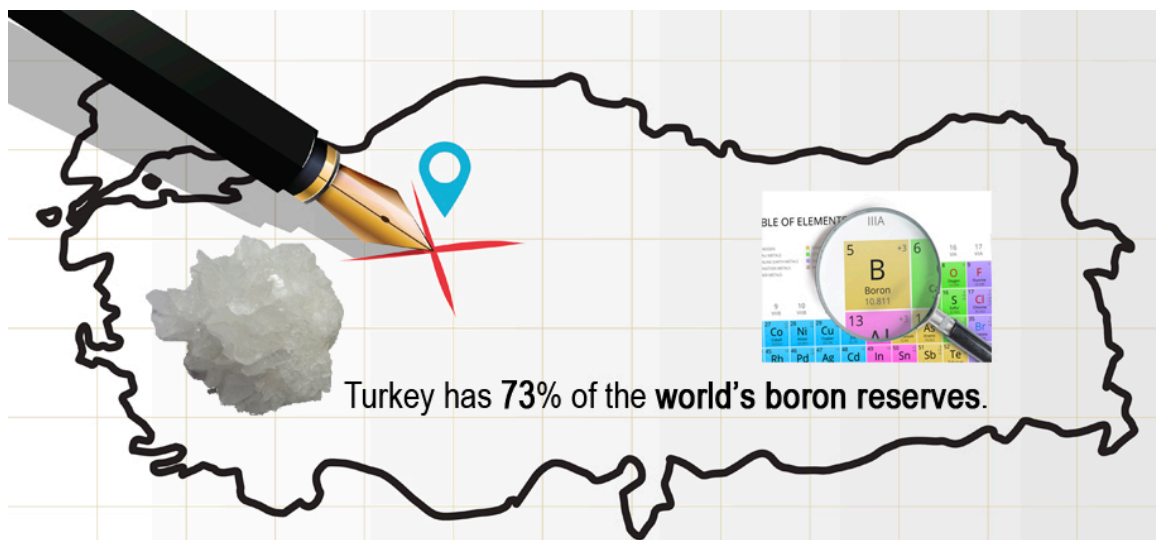
7.9 (6.0 pt)

Pokaż obliczenia:

Energia = kJ/mol



Związki boru i magazynowanie wodoru



Borowodorek sodu (NaBH_4) i borazan (BNH_6) to najintensywniej badane materiały do magazynowania wodoru. W zadaniu tym zapoznasz się z chemią boru i zastosowaniem związków boru jako materiałów do magazynowania wodoru.

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) jest minerałem boru, wydobywanym przez ETI Mining Company w Turcji. NaBH_4 można otrzymać przez redukcję bezwodnego boraksu metalicznym sodem, pod wysokim ciśnieniem gazowego wodoru, w obecności dwutlenku krzemu (krzemionki) w $700\text{ }^\circ\text{C}$; jest to proces Bayera. W procesie tym cała ilość wodoru magazynowana jest w postaci NaBH_4 . Z drugiej strony, wykazano, że borazan (BNH_6) można otrzymać w reakcji NaBH_4 i siarczanu amonu w suchym tetrahydrofuranie (THF) w $40\text{ }^\circ\text{C}$ (**Wskazówka:** Synteza BNH_6 musi być prowadzona pod dobrze wentylowanym wyciągiem, ponieważ jednym z jej produktów ubocznych jest palny gaz. O ile NaBH_4 jest związkiem jonowym, to borazan jest adduktem kwasu i zasady Lewisa).

8.1 **Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy NaBH_4 z bezwodnego boraksu. 3.0pt

8.2 **Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy borazanu z NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Narysuj** wzory, pokazujące molekularną geometrię jonu BH_4^- i cząsteczki BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Oblicz** zawartość wodoru (w procentach masowych, wt%) w NaBH_4 i BNH_6 . 4.0pt

Wodór zmagazynowany w obu związkach można uwolnić na drodze reakcji hydrolizy, w obecności odpowiedniego katalizatora, w temperaturze pokojowej. W trakcie reakcji hydrolizy, uwalniają się 4 i 3 mole



gazowego H_2 z hydrolizy, odpowiednio, 1 mola $NaBH_4$ i BNH_6 , z równoczesnym tworzeniem anionu metaboranu, zawierającego wiązania B-O.

8.5 Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznych hydrolizy $NaBH_4$ i BNH_6 . 4.0pt

Jednym z najprostszych trwałych połączeń oksoboranowych jest tritlenek diboru (B_2O_3). Można wytworzyć wyższe oksoborany, takie jak $B_3O_6^{3-}$ zawierające cykliczne struktury z wiązaniami B-O. Ze względu na to, że B_2O_3 jest związkiem kwasowym, reaguje on łatwo z wodą z wytworzeniem kwasu borowego (H_3BO_3). Z drugiej strony, prowadzona w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia reakcja B_2O_3 z amoniakiem prowadzi do dwuwymiarowego azotku boru, który składa się z płaskich arkuszy typu grafitowego, o naprzemiennych atomach B i N.

8.6 Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych syntezy kwasu borowego i azotku boru. 4.0pt

8.7 Narysuj struktury molekularne jonu $B_3O_6^{3-}$, kwasu borowego i pojedynczej, dwuwymiarowej warstwy azotku boru. **Wskazówka:** pokaż przynajmniej 10 atomów B w strukturze azotku boru. 6.0pt

Co więcej, związki B-H, nazywane boranami (borowodorami), stanowią ważną klasę połączeń boru. Najprostszym trwałym boranem jest diboran (B_2H_6), a wiele wyższych tego typu boranów można otrzymać przez pirolizę diboranu. Diboran można otrzymać w reakcji metatezy halogenku boru i źródła wodoru.

8.8 Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy diboranu na drodze oddziaływania BF_3 i $LiBH_4$. **Wskazówka:** oba produkty są związkami boru. 3.0pt

8.9 Narysuj geometrię molekularną cząsteczki diboranu. **Wskazówka:** w tej cząsteczce nie ma wiązania B-B. 2.0pt

BH_3 (boran) jest nietrwałą, wysoce reaktywną cząsteczką. Nie jest zatem możliwe wyizolowanie tego związku jako BH_3 w zwykłych warunkach. Można go jednak ustabilizować poprzez reakcję z tlenkiem węgla, z wytworzeniem boranu karbonylowego (BH_3CO), który jest związkiem o charakterze adduktu boranu. Otrzymywanie BH_3CO ma istotne znaczenie dla poznania właściwości chemicznych boranów, ponieważ wskazuje na prawdopodobne istnienie cząsteczki boranu.

8.10 Naszkicuj kropkową strukturę Lewisa cząsteczki BH_3CO , wskazując formalne ładunki. 3.0pt

8.11 Które ze stwierdzeń podanych w Arkuszu Odpowiedzi dotyczy wiązania C—O cząsteczki CO w trakcie tworzenia wiązania między BH_3 i CO? **Zaznacz** właściwy kwadracik. 2.0pt

Borazyna składa się z cyklicznego układu jednostek B—N, powiązanych pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami, z atomami wodoru przyłączonymi do tych atomów i ma wzór sumaryczny $B_3N_3H_6$. Jest izostrukturalna z benzenem. Borazynę można otrzymać na drodze dwuetapowej procedury, na którą składa się synteza symetrycznie trójpodstawionych chloropochodnych borazyny ($B_3N_3H_3Cl_3$) w wyniku reakcji chloru amonu z trichlorkiem boru oraz następcza redukcja $B_3N_3H_3Cl_3$ za pomocą $LiBH_4$ w THF.



8.12 **Napisz** uzgodnione równania reakcji chemicznych opisujące dwuetapową syntezę borazyny, rozpoczynającą się od chlorku amonu w THF (tetrahydrofuranie). **Wskazówka:** THF stabilizuje jeden z produktów poprzez tworzenie adduktu typu kwas-zasada Lewisa. 4.0pt

8.13 **Narysuj** molekularne struktury borazyny i jej symetrycznie trójpodstawionej chloropochodnej. 4.0pt

Katalizatory są substancjami, które przyspieszają szybkości reakcji przez umożliwienie ich biegu drogą o niższej energii. Katalityczna aktywność katalizatorów jest zwykle określana przez częstość obrotów (ang. turnover frequency, TOF), obliczaną przez podzielenie liczby moli produktu przez liczbę moli aktywnego katalizatora i przez czas ($\text{TOF} = \text{liczba moli produktu} / (\text{mol katalizatora} \times \text{czas})$). Typową w przebiegu hydrolizy BNH_6 przeprowadzono w 10,0 mL wody, używając 100,0 mM BNH_6 i 5,0 mg katalizatora CuPt/C (nanocząstek stopu CuPt naniesionych na sadzę, zawierającą 8,2 mas% atomów Pt). W ciągu 5 minut powstało 67,25 mL gazowego wodoru. .

8.14 Zakładając, że reakcja katalityczna przebiega w warunkach normalnych (1 atm i 273.15 K), **oblicz** wartość TOF (min^{-1}) katalizatora CuPt/C, **odnosząc ją wyłącznie do atomów Pt**, dla hydrolizy BNH_6 , na podstawie objętości wydzielonego wodoru. 4.0pt

W wyniku szczegółowej analizy krystalograficznej zsyntetyzowanych nanocząstek stopu Cu_xPt_y (indeksy dolne oznaczają procenty molowe atomów w strukturze stopu), określono, że komórka elementarna sieci regularnej ściennie centrowanej (ang. face centered cubic, fcc) jest tworzona przez atomy Pt, i uważa się, że atomy Pt na ścianie komórki elementarnej fcc są zastępowane przez atomy Cu, z wytworzeniem nanocząstek stopu Cu_xPt_y z przemieszczeniem atomów. Na podstawie tych informacji odpowiedz na następujące pytania:

8.15 **Wyznacz** skład nanocząstek stopu poprzez określenie wartości x i y w składzie stopu Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 **Naszkicuj** kształt opisanej krystalicznej komórki elementarnej Cu_xPt_y nanocząstek stopu poprzez pokazanie rozmieszczenia atomów w tej komórce. 2.0pt

8.17 Inny stop ma skład Cu_2Pt_1 . Załóż, że stop ten charakteryzuje się także komórką elementarną typu fcc o długości krawędzi 380 pm, ale atomy Cu i Pt są losowo rozłożone w pozycjach atomowych. **Oblicz** gęstość tego stopu w g/cm^3 . 4.0pt



Związki boru i magazynowanie wodoru

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Kwas borowy	Azotek boru



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ staje się dłuższe, ponieważ następuje zwrotne przekazywanie elektronów π (ang. π -back donation) z BH_3 do CO.
- ☐ staje się dłuższe, ponieważ CO jest donorem wiążących elektronów π do BH_3
- ☐ nie następuje żadna lub tylko niewielka zmiana, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3
- ☐ staje się krótsze, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π^* do BH_3 .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
Polish (Poland)





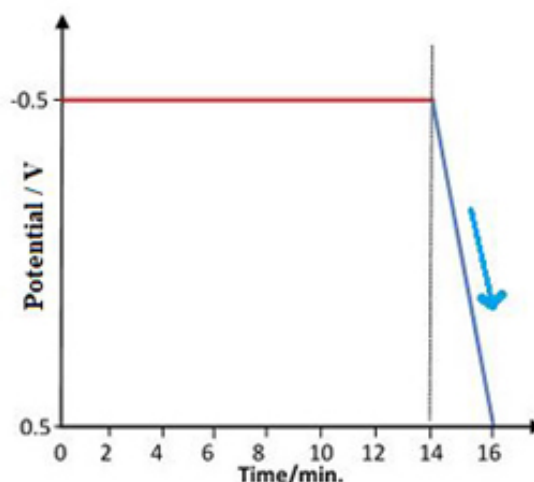
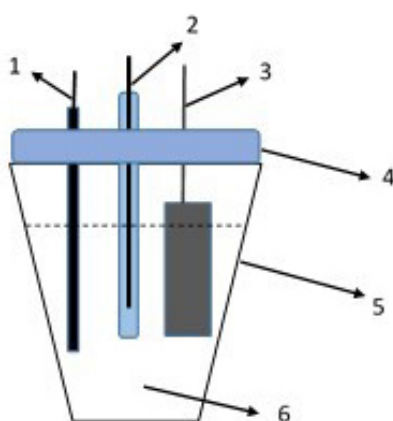
Ilościowe oznaczanie metali ciężkich

W celu określenia ilościowej zawartości jonów metali ciężkich w zbiorniku ze ściekami z fabryki, analityk przeprowadził następujące etapy badań w 298 K:

Etap 1) Próbkę, każda o objętości 10-mL, zostały pobrane z pięciu różnych obszarów zbiornika, wymieszane w zlewce o poj. 100 mL, a następnie mieszane przez 5 minut za pomocą mieszadła magnetycznego.

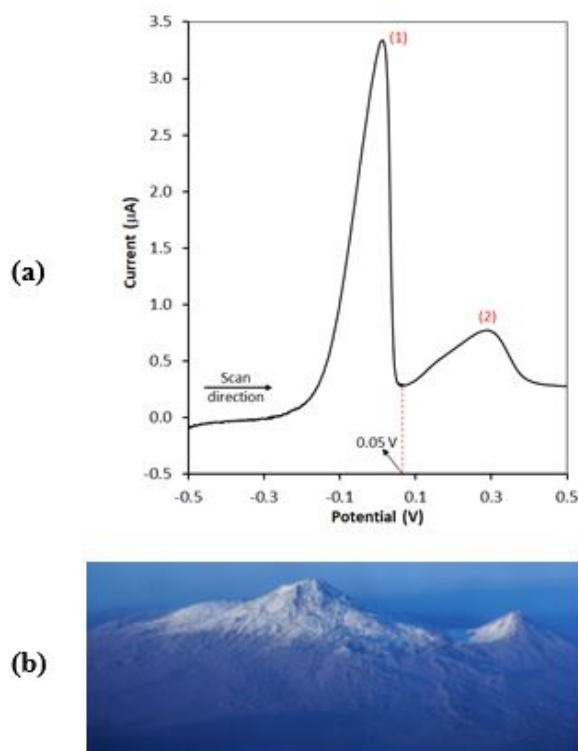
Etap 2) Ze 100 mL zlewki pobrano próbkę o obj. 10 mL i dodano, mieszając, 142 mg of Na_2SO_4 , po czym roztwór przeniesiono do trójelektrodowego naczynka elektrolitycznego, pokazanego na rys. 1a. W tym elektrochemicznym naczynku: drucik Pt, Ag/AgCl (3 M KCl) i folia Pt służyły jako elektrody, odpowiednio: pracująca, odniesienia i przeciwlektroda.

Etap 3) Trzy elektrody połączone z potencjostatem i przez 14 minut narzucano stały potencjał $-0,5$ V względem Ag/AgCl, jak pokazano na rys. 1b (linia pozioma). Uznano, że 14 minut to czas wystarczający dla całkowitego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.



Rysunek 1. a) Schemat naczynka elektrochemicznego; 1) Elektroda pracująca (drucik Pt), 2) elektroda odniesienia (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) elektroda pomocnicza (folia Pt), 4) pokrywa naczynka, 5) naczynko elektrochemiczne, 6) 10 mL roztworu próbki. **b)** Zmiana potencjału elektrody pracującej w funkcji czasu. Oś y: potencjał/V vs Ag/AgCl, oś x: czas/min.

Etap 4) Elektrody zostały opłukane wodą destylowaną, umieszczone w innym naczynku elektrochemicznym, zawierającym 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4 ; potencjał był teraz zmieniany między $-0,5$ i $+0,50$ V, jak pokazano na rysunku 1b (linia zstępująca w ciągu 2 min.). Odpowiadające temu eksperymentowi dane prąd vs. potencjał pokazano na rys. 2a a ich kształt przypomina piękny widok *Mount Ararat* (*Ağrı Dağı*), najwyższej góry w Turcji (rysunek 2b).



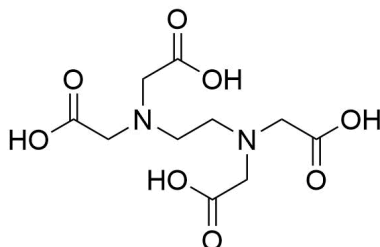
Rysunek 2. a) Przebieg zależności między zmieniającym się potencjałem elektrody pracującej a prądem w 0,1 M roztworze H_2SO_4 po utrzymywaniu potencjału przy stałej wartości -0.50 V dla 10 mL próbki ścieków, jak pokazano na rys. 1b (linia pozioma). Oś y: prąd/ μA , oś x: potencjał/V vs Ag/AgCl, b) Widok na szczyty: Wielki i Mały Ararat.

Etap 5) Pobraną inną 10 mL próbkę roztworu przygotowanego w *etapie 1* i potraktowaną ją kolejno tak, opisano w *etapie 2 i 3*. Elektrody opłukano wodą destylowaną i umieszczono w 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4 . Następnie potencjał elektrody pracującej utrzymywano na stałej wartości $+0.05\text{ V}$ przez 14 minut. Przyjęto, że 14 minut to czas wystarczający do pełnego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.

Etap 6) Po przeprowadzeniu *etapu 5*, roztwór z

w naczynku elektrochemicznym umieszczono w odpowiednim piecu i odparowano w $150\text{ }^\circ\text{C}$, do otrzymania suchej pozostałości.

Etap 7) 5 mL roztworu kwasu etylenodiaminatetraoctowego (EDTA, H_4Y) (Rysunek 3) dodano do stałej substancji otrzymanej w etapie 6 i całość wytrząsano do jej rozpuszczenia. Wiadomo, że 1 mL roztworu EDTA jest równoważny 3.85 mg/mL BaCO_3 . Następnie doprowadzono pH roztworu do 10,0. Nadmiar EDTA odmiareczkowano mianowanym 0,0010 M roztworem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i zaobserwowano, że do osiągnięcia punktu końcowego zostało zużyte 95,60 mL roztworu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Rysunek 3. Budowa chemiczna EDTA (H_4Y).

- W wodzie nasyconej H_2S , równowagowe stężenie $[H_2S]$ wynosi 0,1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reakcja	E° / V (dla 298 K)
$2H_2O(c) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(c)$	+1,23

9.1 Który proces może być przypisany któremu pikowi 1 i pikowi 2, odpowiednio, na rys. 2a? **Zaznacz** właściwy kwadracik w Arkuszu Odpowiedzi. 5.0pt

9.2 Które stwierdzenie jest właściwe, jeśli przyłożony zostanie potencjał $-1,2 V$, zamiast $-0,5 V$ w pierwszym etapie (linia pozioma) na rysunku 1b? **Zaznacz** właściwy kwadracik w Arkuszu Odpowiedzi. 5.0pt

9.3 **Oblicz** szybkość zmian potencjału odpowiadającą danym pokazanym na rys. 2a, w jednostkach mV/s , dla 298 K. 8.0pt

Zmierzony potencjał podanego niżej ogniwa wynosi 0,437 V.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(nas) | Ag$

9.4 **Oblicz** wartość standardowego potencjału elektrodowego (V) półogniwa $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ dla 298 K. 16.0pt
UWAGA: Musisz podać wszystkie swoje obliczenia.

9.5 Który z poniższych opisów jest głównym celem etapu 5 w tej analizie? **Zaznacz** właściwy kwadracik w Arkuszu Odpowiedzi. 5.0pt



Q9-4

Polish (Poland)

- | | | |
|-----|--|--------|
| 9.6 | Zapisz w Arkuszu Odpowiedzi, w postaci jonowej, równania przebiegające w trakcie reakcji kompleksowania i odmiareczkowania nadmiaru w etapie 7 | 6.0pt |
| 9.7 | Oblicz stężenie Ni^{2+} w mg/L w ściekach fabrycznych. <i>Uwaga:</i> Musisz pokazać wszystkie swoje obliczenia. | 25.0pt |
| 9.8 | Oblicz minimalną wartość pH odpowiadającą rozpoczęciu strącania się jonów Ni^{2+} w roztworze otrzymanym <i>etapie 5</i> , w wyniku nasycania roztworu gazowym H_2S aż do osiągnięcia stanu nasycenia. Jeśli nie możesz rozwiązać problemu 9.7, użyj w tym zagadnieniu wartości 20 mg/L Ni^{2+} dla próbki. <i>Uwaga:</i> Musisz pokazać wszystkie obliczenia. | 30.0pt |

**Ilościowe oznaczanie metali ciężkich****9.1** (5.0 pt)

- ☐ Pik 1: Elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ wydzielanie NO
- ☐ wydzielanie NO₂
- ☐ wydzielanie azotu
- ☐ wydzielanie tlenu
- ☐ wydzielanie wodoru

9.3 (8.0 pt)

Pokaż obliczenia:

Szybkość zmian potencjału = mV/s

**9.4** (16.0 pt)

Pokaż obliczenia

Standardowy potencjał elektrody = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modyfikacja drucika Pt filmem stopu Ni-Cu
- ☐ Modyfikacja drucika Pt filmem Ni
- ☐ Elektrochemiczne przeprowadzanie Cu i Ni z drucika Pt, zmodyfikowanego Cu-Ni, do roztworu
- ☐ Elektrochemiczne przeprowadzanie Cu z drucika Pt, zmodyfikowanego Cu-Ni, do roztworu
- ☐ Elektrochemiczne przeprowadzanie Ni z drucika Pt, zmodyfikowanego Cu-Ni, do roztworu

9.6 (6.0 pt)

Reakcja kompleksowania:

Reakcja odmiareczkowania nadmiaru:



9.7 (25.0 pt)

Pokaż obliczenia:

Stężenie Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Pokaż obliczenia:

Minimalna wartość pH :