



PRÓBNY II ETAP 58. OLIMPIADY CHEMICZNEJ

Witamy w próbnym II etapie Polskiej Olimpiady Chemicznej organizowanym przez portal www.olchem.org. Zadania wzorowane są na tych z etapu wstępnego OCh, więc jest bardzo prawdopodobne, że spotkasz się z podobnymi już za kilka tygodni. Masz niepowtarzalną okazję sprawdzić jak dobrze jesteś przygotowany!

AUTORZY ZADAŃ:

ZADANIE 1 – BOGUSZ FALKOWSKI

07565757@pro.onet.pl

ZADANIE 2 – FILIP OLECHNICKI

filipo121@wp.pl

ZADANIE 3 – BOGUSZ FALKOWSKI

07565757@pro.onet.pl

ZADANIE 4 – JOANNA RUDZKA, ŁUKASZ PRZEPIÓRKA

joasia.rudzka@gmail.com; equail@wp.pl

ZADANIE 5 – MARIA BUDNIK

maria.budnik@gmail.com

**ZA KAŻDE ZADANIE MOŻNA ZDOBYĆ 20 PKT
CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 min**

Podczas rozwiązywania zadań można korzystać z kalkulatora, układu okresowego pierwiastków oraz tabeli z przesunięciami chemicznymi (widma $^1\text{HNMR}$ i IR).

Próbne etapy organizowane przez Oficjalną Stronę Uczestników Olimpiady Chemicznej można wykorzystywać (kopiować, rozpowszechniać) wyłącznie w oryginalnej postaci (zabronione jest edytowanie).

Rozwiązania prosimy kierować do autorów zadań w celu uzyskania wyniku punktowego. Uwaga do zadania czwartego: rozwiązanie części pierwszej należy kierować do Łukasza Przepiórki natomiast części drugiej do Joanny Rudzkiej.

POWODZENIA !

ZADANIE 1***Pomiar spektrofotometryczny stałej dysocjacji błękitu bromotymolowego***

Przygotowano 6 roztworów błękitu bromotymolowego o różnych wartościach pH. W tym celu 0,5 ml wyjściowego roztworu błękitu o stężeniu $6,41 \cdot 10^{-4} \text{M}$ rozcieńczono 4,5 ml odpowiedniego roztworu buforowego. Dla tak przygotowanych roztworów zmierzono pH. Na podstawie widma absorbancji wyznaczono długość fali, przy której różnica absorbancji poszczególnych form indykatora jest największa i przy takiej długości fali ($\lambda=615 \text{ nm}$) zbadano absorbancję dla wszystkich roztworów. Uzyskane wyniki pomiarów zestawiono w poniższej tabeli:

Nr roztworu	pH	Absorbancja
1	3,48	0,015
2	5,28	0,050
3	6,83	0,580
4	7,60	1,150
5	9,59	1,500
6	10,48	1,523

Błękit bromotymolowy dysocjuje zgodnie z równaniem: $HIn \rightarrow H^+ + In^-$ a jego zakres zmiany barwy to pH 6,2–7,6. W środowisku kwaśnym przybiera barwę żółtą, w zasadowym błękitną, a w środowisku obojętnym zieloną.

Polecenia:

- (3 pkt) Oblicz współczynniki molowe absorpcji (ϵ) dla siedmiu roztworów z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Długość drogi optycznej w kuwecie wynosiła $L=1 \text{ cm}$. Na tym etapie pomiń różnice współczynników molowych absorpcji dla różnych form błękitu bromotymolowego.
- (6 pkt) Udowodnij, że dla niskich wartości pH absorbancja zależy tylko od stężenia formy niezdisocjowanej, a dla wysokich wartości pH od stężenia formy zdysocjowanej, a przy tym, że formy te są w zdecydowanej dominacji. W odpowiedzi wyprowadź wzory $A \approx L \cdot c_{ind} \cdot \epsilon_{HIn}$ oraz $A \approx L \cdot c_{ind} \cdot \epsilon_{In^-}$ dla odpowiednich założeń. Wskazówka do przybliżeń: K_{ind} jest wielkością rzędu 10^{-8} .
- (1 pkt) Podaj przybliżone (w liczbach całkowitych) wartości ϵ_{HIn} oraz ϵ_{In^-} .
- (5 pkt) Wyprowadź wzór pozwalający obliczyć logarytm ze stałej dysocjacji ($\log K_{ind}$) błękitu bromotymolowego w zależności od ϵ_{HIn} , ϵ_{In^-} , ϵ oraz pH. Podaj średnią wartość K_{ind} , która odpowiada w przybliżeniu jej rzeczywistej wartości. Oblicz K_{ind} dla roztworów 2,3,4 i 5. Pomiń wartości K_{ind} dla roztworów 1 i 6.
- (3 pkt) Podaj pH roztworu, w którym stężenia obu form błękitu bromotymolowego są takie same. Oblicz, ile procent promieniowania padającego na taką próbkę zostaje przez nią pochłonięte (zaabsorbowane). Stężenie indykatora pozostaje niezmiennione.
- (2 pkt) Oblicz stopień dysocjacji błękitu bromotymolowego w $\text{pH}=10,48$ wyrażony w procentach z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Będzie to dowód wyprowadzenia z podpunktu **b**.

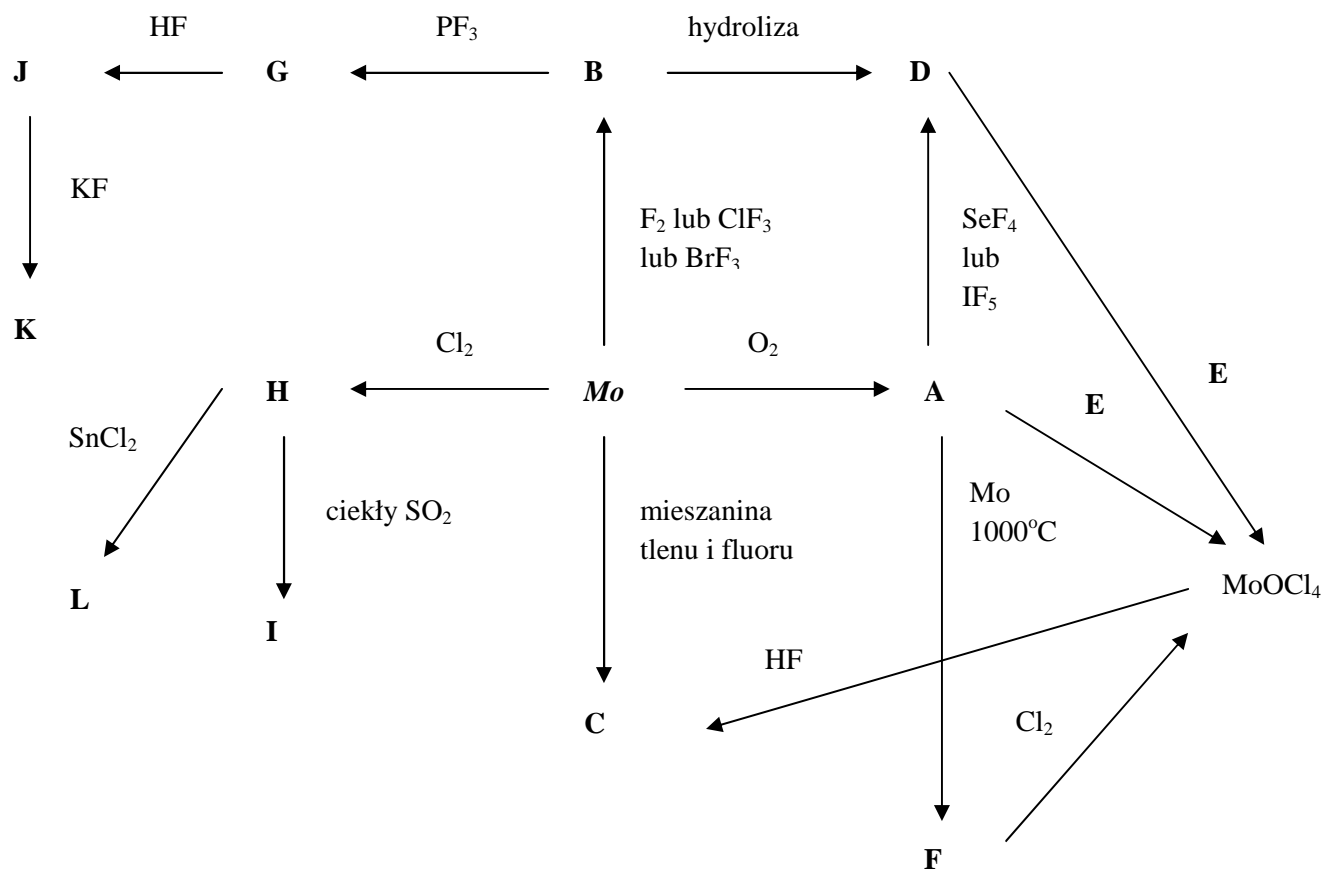
W rozwiązaniu wykorzystaj oznaczenia, które podano w treści zadania oraz poniższe:

c_{ind} – całkowite stężenie błękitu bromotymolowego

$[In^-]$, $[HIn]$ – stężenia odpowiednich form błękitu bromotymolowego

A_{HIn} , A_{In^-} - absorbancje pochodzące od odpowiednich form błękitu bromotymolowego

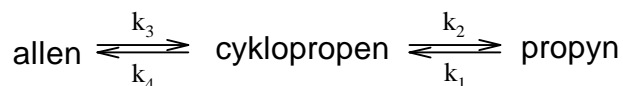
P – procent pochłoniętego promieniowania

ZADANIE 2**Molibden**Polecenia:

- (12 pkt.) Podaj wzory sumaryczne i nazwy systematyczne związków A – L.
- (6 pkt.) Narysuj struktury obu odmian związku C.
- (2 pkt.) Podaj jeden z możliwych wzorów strukturalnych anionu akwapentachloromolibdenianu(III).

ZADANIE 3**Kinetyka izomeryzacji allenu**

Przeprowadzono reakcję izomeryzacji allenu (propadienu) w fazie gazowej w temperaturze 800K zgodnie z przedstawionym poniżej schematem reakcji:



Dla powyższych reakcji, w wyniku eksperymentów prowadzonych w różnych temperaturach, poznano umieszczone w tabeli dane: E_a – energię aktywacji oraz A – zwany czynnikiem przedwykładniczym w równaniu Arrheniusa dla poszczególnych reakcji.

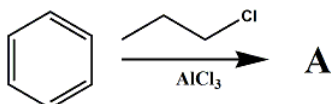
Stała szybkości na schemacie [s^{-1}]	E_a [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	A
k_1	272,28	$10^{13,42}$
k_2	182,84	$10^{13,85}$
k_3	296,23	$10^{14,03}$
k_4	210,87	$10^{14,18}$
$R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		

Polecenia:

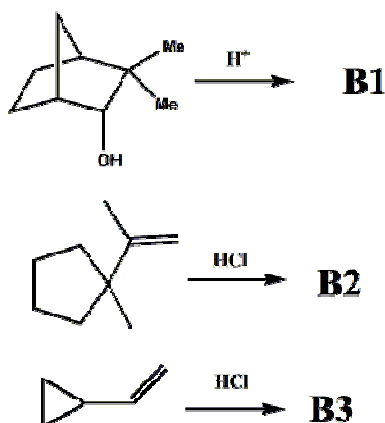
- (3 pkt) Oblicz wartości czterech stałych szybkości poszczególnych reakcji k_1 , k_2 , k_3 , k_4 .
- (4 pkt) Oblicz wartość stałej równowagi reakcji $\text{allen} \rightarrow \text{propyn}$ z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.
- (3 pkt) Oblicz stężenia równowagowe allenu $[A]$ i propynu $[P]$, jeżeli początkowe stężenie allenu $[A]_0$ wynosiło $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Załóż, że stężenie równowagowe cyklopropenu $[C] \approx 0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- (4 pkt) Wykorzystując tzw. „przybliżenie stanu stacjonarnego” (polega ono na założeniu, że stężenie produktu pośredniego szybko osiąga wartość stałą i nie ulega praktycznie zmianom w czasie reakcji, co wynika z założenia, że szybkość powstawania produktu pośredniego jest w przybliżeniu równa szybkości jego rozpadu) i zakładając, że spełnione jest ono dla produktu pośredniego powyższego procesu, oblicz stężenie $[C]$. Na podstawie uzyskanego wyniku potwierdź założenie z podpunktu c.
- (6 pkt) Wyprowadź równanie kinetyczne szybkości reakcji względem allenu. Doprowadź je do następującej postaci $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ przy założeniu, że równanie będzie opisywać szybkość początkową. Podaj wartość stałej k .

ZADANIE 4**Część I Nietypowe reakcje organiczne**

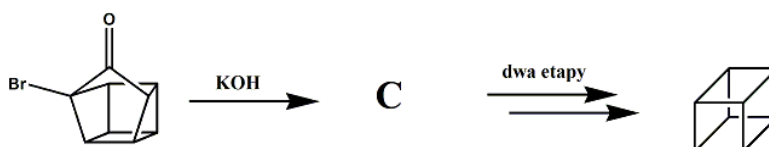
a. (0,5 pkt.) Przedstaw produkt reakcji alkilowania Friedla-Craftsa. W widmie ^{13}C NMR związku **A** jest 6 sygnałów.



b. (2 pkt.) Narysuj wzory produktów reakcji. Widmo ^1H NMR związku **B1** zawiera 4 sygnały, natomiast widmo ^{13}C NMR 5 sygnałów.



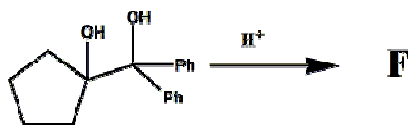
c. (1 pkt.) W 1964 dwaj amerykańscy chemicy po raz pierwszy otrzymali ciekawy związek, kuban. Podaj produkt jednego z końcowych etapów syntezy kubanu. Wzór sumaryczny związku **C**: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$.



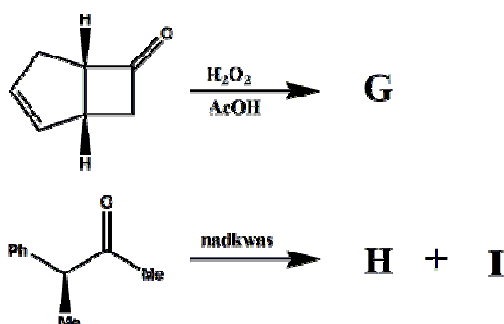
d. (1,5 pkt.) Poniżej przedstawiono ładną syntezę bicyklicznego alkenu. Podaj wzory związków **D** i **E**. Widmo ^{13}C NMR związku **E** zawiera 3 sygnały (dwa w strefie 0-50 ppm, jeden w strefie 50-100 ppm).



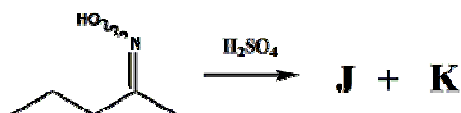
e. (1 pkt.) W poniższej reakcji powstaje w przewodzie związek **F**. W widmie IR występuje m. in. charakterystyczne pasmo przy 1740 cm^{-1} .



f. (3 pkt.) Dwie poniższe reakcje przedstawiają przegrupowanie Baeyera-Villigera. Podaj wzory związków **G**, **H** i **I**. Produkt **H** powstaje z 87% wydajnością, produkt **I** z 13% wydajnością. Podpowiedź: w niektórych przypadkach nadkwas można zastąpić nadtlenkiem wodoru.



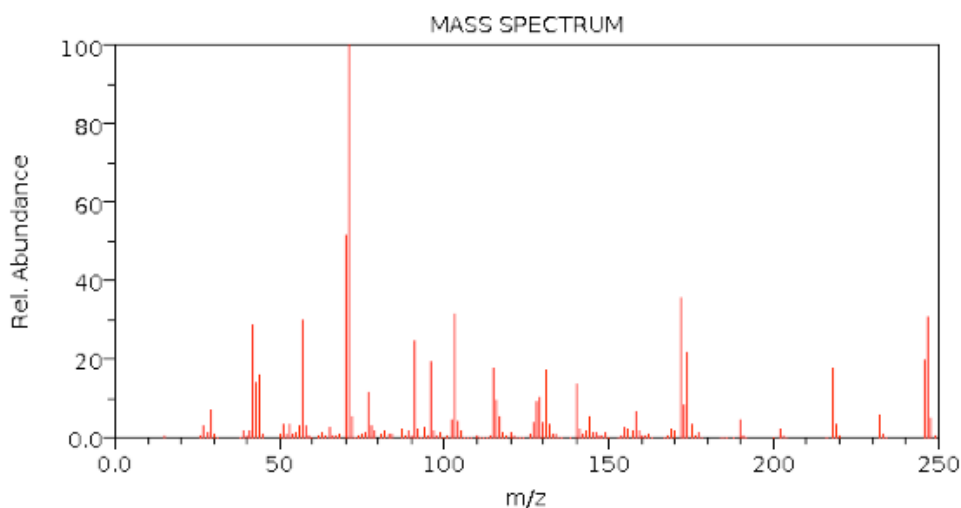
g. (1 pkt.) Podaj struktury **J** i **K**. Wzór sumaryczny produktów: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$. Napisz, w jaki sposób można odróżnić od siebie związki **J** i **K**.



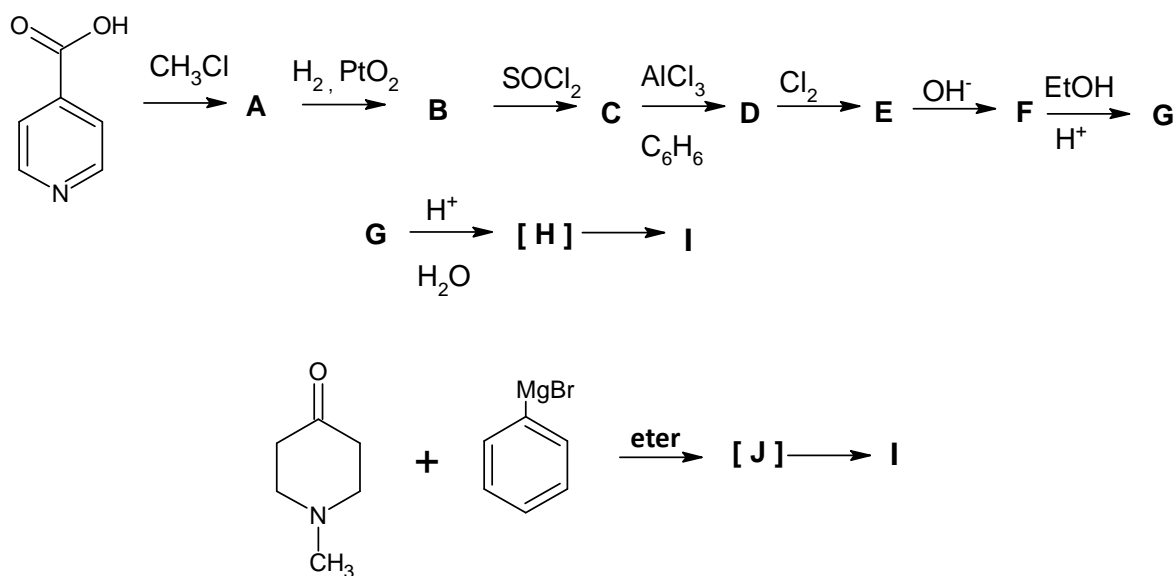
Część II Synteza leku przeciwbólowego

Rozwiązując zadania przygotowawcze z folderu B spotkałeś się z reakcjami przegrupowań, które są często wykorzystywane w syntezie. Przykładowo, jednym z etapów syntezy petydyny jest przegrupowanie, zwane przegrupowaniem **quasi-Favorskiego**. Nazywamy je tak, ponieważ produkt tej reakcji jest taki sam jak produkt, którego spodziewalibyśmy się po zajściu przegrupowania Favorskiego, jednakże mamy do czynienia z zupełnie innym mechanizmem – analogicznym jak w przegrupowaniu *benzylowym*.

Petydyna, sprzedawana w postaci handlowej jako *Demerol* to syntetyczny lek przeciwbólowy o działaniu narkotycznym, pochodna 4 – fenylopiperydyny. Agonista receptorów opioidowych μ , posiada właściwości odurzające, zaliczany jest do opioidów. Petydyny używa się w leczeniu bólów o średnim i dużym nasileniu, np. nowotworowych, a także w położnictwie. Działa spazmolitycznie, więc można ją stosować w kolkach wątrobowych, nerkowych. Jednakże nie stosuje się petydyny długotrwale, ponieważ jest lekiem silnie uzależniającym. Oto jej widmo masowe:



Aby otrzymać petydynę, poddajemy kwas izonikotynowy ciągowi reakcji zgodnie z poniższym schematem. Petydynie odpowiada związek oznaczony literą **G**.



Wskazówki:

- związek **B** nie zawiera atomów chloru, w widmie IR obserwujemy sygnały m.in. przy 1750 cm^{-1} oraz 3500 cm^{-1} , brak jest drgań rozciągających C=C w zakresie $1450\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$
- związek **E** zawiera 1 atom chloru
- przejście od **E** do **F** to reakcja quasi-Favorskiego
- **H** to produkt hydrolizy kwasowej **G**, kolejna reakcja to degradacja do związku **I**, który można otrzymać również w reakcji bromku fenylomagnezowego z 1-metylopiperidonem
- wzór sumaryczny związku **G** to $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2$

Polecenia:

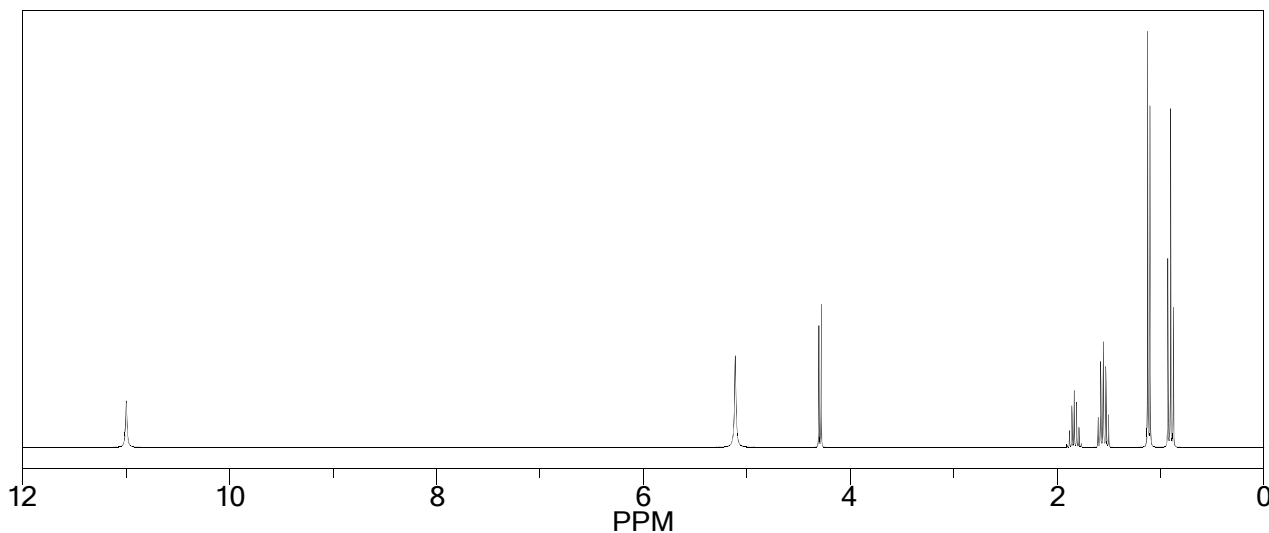
- a. (9 pkt.) Podaj wzory wszystkich produktów od **A** do **J**.
- b. (0,5 pkt.) Jak nazywamy reakcję $\text{D} \rightarrow \text{E}$? Uzasadnij otrzymany wzór substancji **E**.
- c. (1,75 pkt.) Przedstaw mechanizm reakcji Favorskiego na przykładzie reakcji 1-chloro-butan-2-onu z etanolanem sodu
- d. (1,25 pkt.) Wytłumacz, dlaczego związek **E** nie może ulec normalnemu przegrupowaniu Favorskiego.

ZADANIE 5***Chemia przeciwciał***

Przeciwciała to białka biorące udział w odpowiedzi odpornościowej typu humoralnego. Wszystkie przeciwciała są zbudowane według wspólnego schematu. Są to białkowe cząsteczki przypominające budową literę „Y” złożone z czterech glikolizowanych łańcuchów peptydowych. Dwa z tych łańcuchów, określane mianem łańcuchów ciężkich (H, od ang. Heavy) są dłuższe. Pozostałe dwa łańcuchy, nazywane lekkimi (L, od ang. Light) są związane z łańcuchami ciężkimi. Badania wykazały, że w łańcuchach długich, jak i lekkich, można wyróżnić fragmenty stałe i fragmenty zmienne. Najczęściej stosowaną klasyfikację przeciwciał opiera się na różnicach występujących w części stałej ciężkiego łańcucha. Twoim zadaniem będzie ustalenie sekwencji części stałej fragmentu ludzkiej immunoglobuliny G.

A) Analiza fragmentu immunoglobuliny G

Analizowany polipeptyd P składa się z sześciu różnych aminokwasów. Polipeptyd P poddany działaniu trypsyny utworzył pentapeptyd P1 i aminokwas A o właściwościach kwasowych, który jest syntezowany przez ssaki w wyniku transaminacji kwasu szczawiooctowego. W wyniku reakcji pentapeptydu P1 z chlorkiem dansylu powstał związek o masie 398 g/mol i peptyd P2 o masie 475 g/mol. Ten ostatni składa się m.in. z dwóch aminokwasów, które mają po dwa centra stereogeniczne. W wyniku hydrolizy peptydu P2 powstały dwa fragmenty, z czego jeden o masie 232 g/mol. Dla lżejszego fragmentu wyodrębniono C-końcowy aminokwas (aminokwas B) i wykonano widmo ^1H NMR, które zamieszczono poniżej:



Kolejnym pikom (patrząc od lewej) można przypisać następujące intensywności: 1:2:1:1:2:3:3.

B) Immunoglobuliny a medycyna

Oznaczenie zawartości immunoglobulin w surowicy krwi pozwala określić funkcjonowanie układu odpornościowego pacjenta. W tym celu wytrąca się immunoglobuliny z surowicy krwi, następnie poddaje się je reakcji biuretowej i dokonuje pomiaru absorbancji przy 530 nm. Jednak wcześniej należy wykreślić krzywą wzorcową. Aby to zrobić, do sześciu probówek dodano po 800µl 0,9% roztworu NaCl i 200µl odczynnika biuretowego. Następnie, do tak przygotowanych roztworów, dodano kolejno 1, 2, 4, 6, 8, 10 µl roztworu immunoglobulin G o stężeniu 1,11 µg/µl. Dla opisanych próbek dokonano pomiaru absorbancji przy 530 nm. W tabelce poniżej zestawiono wyniki tych pomiarów:

Objętość roztworu immunoglobulin G [µl]	Absorbancja przy 530 nm
1	0,061
2	0,091
4	0,131
6	0,169
8	0,207
10	0,256

Po zbadaniu surowicy krwi pana Kowalskiego ustalono, że absorbancja przy 530 nm wynosi 0,150.

Uwaga!

Transaminacja – reakcja chemiczna przeniesienia grupy aminowej z aminokwasu na ketokwas, w wyniku czego powstaje nowy aminokwas i nowy ketokwas.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1 g/mol, C – 12 g/mol, N – 14 g/mol, O – 16 g/mol, S – 32 g/mol

Polecenia:

a. (1,0 pkt.) Przedstaw schemat reakcji, w wyniku której powstaje aminokwas A (jako źródło grupy aminowej przyjmij glicynę).

b. (3,5 pkt.) Narysuj wzór półstrukturalny aminokwasu B. Poszczególnym atomom wodoru przypisz piki z widma ^1H NMR.

c. (3,0 pkt.) Podaj ogólny schemat reakcji z chlorkiem dansylu oraz wzór półstrukturalny pochodnej, której powstawanie opisano w treści zadania.

d. (9,0 pkt.) Podaj sekwencję peptydów P2, P1 i P

e. (3,5 pkt.) Wykreśl krzywą wzorcową dla immunoglobulin G (absorbancja w funkcji stężenia) oraz oszacuj zawartość immunoglobulin G w surowicy krwi pana Kowalskiego (w wynik podaj w µg/µl).