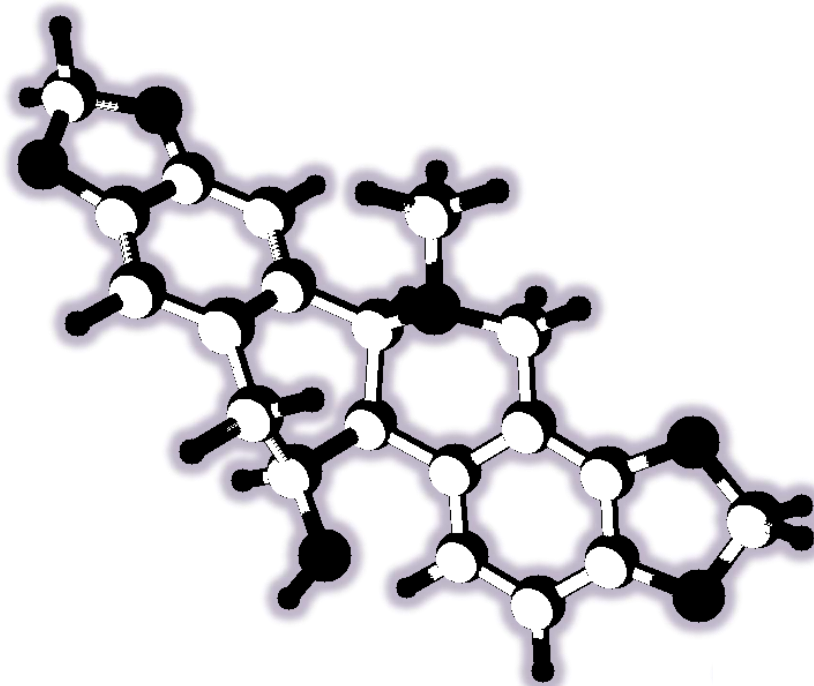


CHEMIA ORGANICZNA



ZADANIA OBLICZENIOWE

Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

Identyfikacja węglowodoru

10,6 g pewnego węglowodoru pod działaniem mieszaniny nitrującej tworzy 13,8 g mononitropochodnej z wydajnością 91,4%. Mając na uwadze, że węglowódor ten nie odbarwia (w temp. pokojowej) roztworu KMnO_4 , ani też nie reaguje z roztworem bromu w CHCl_3 , oraz że wspomniany produkt reakcji nitrowania jest jedynym izomerem, jaki może powstawać po podstawieniu jednej grupy nitrowej, podaj:

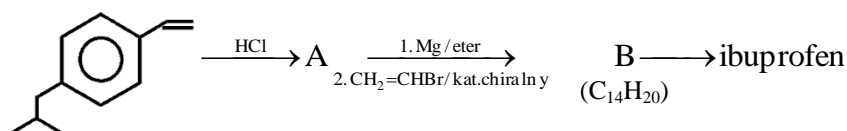
- masę molową tego węglowodoru.
- wzór strukturalny węglowodoru.
- wzór strukturalny jego mononitropochodnej.

Masy atomowe w g/mol: H – 1, C – 12, N – 14, O – 16.

ZADANIE 2.

Kataliza enancjoselektywna

Jeden ze znanych leków o działaniu przeciwbólowym i przeciwzapalnym, ibuprofen, o składzie pierwiastkowym: C – 75,7%, H – 8,8%, O – 15,5%, zawiera jeden asymetryczny atom węgla. Jest to związek krystaliczny, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast w wodnych roztworach NaOH oraz NaHCO_3 . Substancją czynną farmakologicznie jest enancjomer o konfiguracji S, natomiast forma R jest nieaktywna, a nawet może osłabiać działanie leku. Z tego powodu poszukiwane są metody tzw. syntezy asymetrycznej, w której z substratu achiralnego otrzymuje się produkt o możliwie dużym nadmiarze enancjomerycznym pożądanego izomeru optycznego. Schemat jednej z dróg syntezy ibuprofenu wygląda następująco:



Jeżeli podczas przejścia **A** \rightarrow **B** (w 2. etapie) zastosuje się dobrze dobrany katalizator chiralny, to produktem głównym jest odpowiedni enancjomer związku **B**, który tworzy się z zadanym nadmiarem enancjomerycznym wynoszącym ponad 80%. W ostatnim etapie reakcji, przebiegającym bez inwersji konfiguracji otrzymuje się ibuprofen o podobnym nadmiarze enancjomerycznym izomeru o konfiguracji S.

Polecenia:

- Podaj wzór strukturalny (np. szkieletowy) związku **A**.
- Podaj wzór stereochemiczny (S)-ibuprofenu.
- Podaj wzór stereochemiczny głównego produktu **B** i oznacz konfigurację absolutną (R lub S), na asymetrycznym atomie węgla;
- Spośród niżej podanych zestawów wybierz warunki przekształcenia związku **B** w ibuprofen i uzasadnij swój wybór.

a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4, \Delta\text{T}$	c) $\text{KMnO}_4, \text{NaIO}_4$
b) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$	d) $\text{O}_3, \text{NaBH}_4$

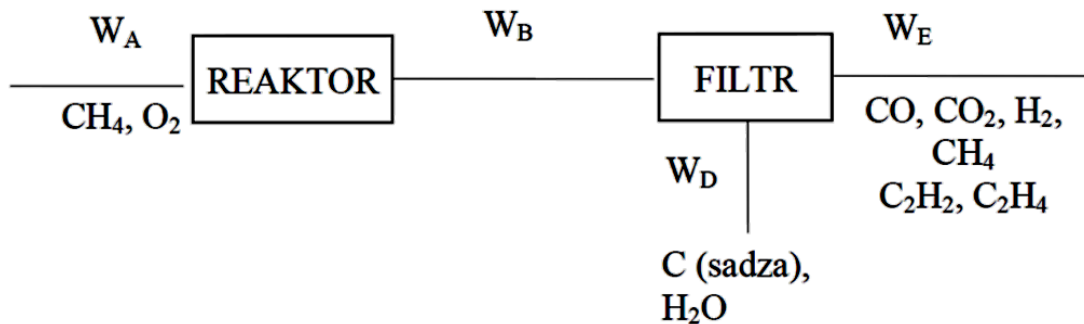
ZADANIE 3.

Półspalanie metanu

W procesie półspalania metanu w tlenie powstaje: acetylen, etylen, wodór, para wodna, tlenek i dwutlenek węgla oraz sadza. Gaz po procesie zawiera również nieprzereagowany metan. Całkowity stopień przemiany metanu wynosi 95%:

$$\frac{W_A[\text{CH}_4] - W_E[\text{CH}_4]}{W_A[\text{CH}_4]} = 0,95$$

Stężenie tlenu w mieszaninie z metanem (strumień W_A) wynosi 38% objętościowych. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na rysunku:



Stosunek molowy powstałego w reakcji tlenku węgla do nieprzereagowanego metanu wynosi 10:

$$\frac{W_E[\text{CO}]}{W_E[\text{CH}_4]} = 10$$

Stopień przemiany metanu w sadzę wynosi 2%:

$$\frac{W_D[\text{C}]}{W_A[\text{CH}_4]} = 0,02$$

Stosunek molowy wytworzonej w reaktorze pary wodnej do tlenku węgla wynosi 1:

$$\frac{W_D[\text{H}_2\text{O}]}{W_E[\text{CO}]} = 1$$

Przyjmując za podstawę bilansu 100kmol/s strumienia W_A wyznacz zależność ułamka molowego acetylenu (b) w strumieniu W_E od n , gdzie n oznacza stosunek molowy wytworzonego acetylenu do sadzy ($W_E[\text{C}_2\text{H}_2]/W_D[\text{C}] = n$).

$$\frac{W_E[\text{C}_2\text{H}_2]}{W_D[\text{C}]} = n$$

Uwaga: symbol $W_A[\text{CH}_4]$ oznacza liczbę moli metanu w strumieniu A.

ZADANIE 4.

Biotransformacja aminokwasów do substancji zapachowych

Aminokwasy o łańcuchach rozgałęzionych są ważnymi prekursorami w biosyntezie związków zapachowych w dojrzewających owocach, np. z leucyny powstają między innymi: octan izoamylu o zapachu banana i ester etylowy kwasu 3-metylobutanowego o zapachu jabłka. Produktem pośrednim powstającym w wyniku enzymatycznej transaminacji i dekarboksylacji jest 3-metylobutanal.

Polecenia:

1. Wychodząc z 3-metylobutanalu zaproponuj chemiczną syntezę octanu izoamylu i oblicz ile $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ wydzieli się w reakcji estryfikacji 5 g odpowiedniego kwasu.
2. Wychodząc z tego samego związku zaproponuj chemiczną syntezę estru etylowego kwasu 3-metylobutanowego i oblicz ile g kwasu 3-metylobutanowego powstanie z 5 g estru poddanego hydrolizie w zasadowym środowisku.

ZADANIE 5.

Acetale

U podstaw zrozumienia budowy cukrów leży reakcja aldehydów (również ketonów) z alkoholami, w wyniku której otrzymuje się hemiacetale (półacetale) i acetale. Zwykle hemiacetale są nietrwałe i nie można ich wyodrębnić w czystej postaci. Wyjątek stanowią hemiacetale cykliczne, utworzone w wyniku wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji hydroksyaldehydów (lub hydroksyketonów). Trwałe są też acetale, które powstają w wyniku reakcji aldehydów (lub niektórych ketonów) w odpowiednich warunkach z nadmiarem alkoholu.

Polecenia:

1. Podaj wzór strukturalny hemiacetalu utworzonego z 4-hydroksybutanalu.
2. W wyniku reakcji aldehydu **X** z alkoholem **Y** powstaje acetal **Z**. Próbką 100 mg związku **Z** poddana całkowitemu spalaniu daje 223,5 mg CO_2 oraz 106,7 mg H_2O (związek **Z** składa się tylko z węgla, wodoru i tlenu). Gęstość par związku **Z** jest 4,075 razy większa od gęstości powietrza (pomiar w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia). Podaj możliwy(e) wzór(ory) strukturalny(e) związku **Z** oraz schemat(y) reakcji otrzymywania.

ZADANIE 6.

Reakcje cukrów

Przeprowadzono całkowitą hydrolizę próbki sacharozy o masie 9 g, a powstałe monocukry poddano reakcji z nadmiarem fenylhydrazyny.

Polecenia:

- a) Narysuj schemat reakcji monocukrów z pochodną hydrazyny, korzystając ze wzorów Fischera i podaj nazwę produktu.
- b) Oblicz, ile gramów produktu powstało, zakładając, że wydajność reakcji jednego z monocukrów z fenylhydrazyną wynosi 80%, a drugiego 65%.

ZADANIE 7.**Węglowodory**

Węglowodór **A** jest gazem w temperaturze pokojowej, pod normalnym ciśnieniem. Węglowodór **B** ma masę molową dwa razy większą niż węglowodór **A**. Po reakcji z nadmiarem chloru, przebiegającej bez wydzielania się chlorowodoru, z węglowodoru **A** tworzy się produkt o masie molowej wynoszącej 269% masy molowej substratu. Produkt ten zawiera asymetryczny atom węgla. Węglowodór **B** reaguje z chlorem w obecności światła, z wydzielaniem chlorowodoru. Jeżeli chlor nie jest użyty w nadmiarze, w reakcji powstaje tylko jedna monochloropochodna związku **B**. Bez dostępu światła węglowodór **B** z nie reaguje chlorem.

Polecenie: Przeprowadź niezbędne obliczenia i podaj wzory strukturalne związków **A** oraz **B**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12,0 g/mol

H – 1,0 g/mol

Cl – 35,5 g/mol.

ZADANIE 8.**Nitrowe pochodne propanu**

Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek **X** o tzw. zerowym bilansie tlenowym w rozpadzie na CO₂, H₂O i N₂ (zerowy bilans tlenowy oznacza, że związek ten w trakcie rozkładu nie zużywa tlenu z zewnątrz).

Polecenia:

- Wyznacz wzór sumaryczny związku **X** i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka,
- Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (przyjmij ciśnienie 1 atm) wytworzy się z 1 g związku **X** w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej (819,45K), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

ZADANIE 9.**Identyfikacja związku organicznego**

Masa molowa związku organicznego **A**, nie wykazującego izomerii optycznej, ani geometrycznej oraz nie zawierającego czwartorzędowego atomu węgla, wynosi 100. W wyniku całkowitego spalania 100 mg tego związku powstaje 372 mg mieszaniny złożonej tylko z dwutlenku węgla i wody. Produktem reakcji utleniania związku **A** za pomocą K₂Cr₂O₇ w łagodnych warunkach jest związek **B** o masie molowej 98. Związek **A** nie reaguje z roztworem bromu w tetrachlorku węgla.

Podać:

- wzór sumaryczny związku **A**.
- grupy funkcyjne występujące w związkach **A** i **B**.
- wzory strukturalne związków **A** i **B**.

Masy molowe w g/mol:

H – 1

C – 12

O – 16

ZADANIE 10.**Podstawowe zagadnienia z chemii organicznej**

A. Do roztworu zawierającego 2 g HBr wprowadzono 2 g propenu, tak aby zapewnić całkowity przebieg reakcji.

Polecenia:

- Oceń, czy roztwór po reakcji zawiera bromowodór. Uzasadnij swoją odpowiedź.
- Podaj nazwę i wzór strukturalny głównego produktu tej reakcji.

B. Ustal wzór sumaryczny węglowodoru zawierającego 80,0% mas. węgla.

C. Jedną z reakcji charakterystycznych dla aldehydów jest kondensacja aldolowa, w wyniku której tworzy się nowe wiązanie C-C i z dwu cząsteczek aldehydu powstaje cząsteczka produktu. Końcowym produktem kondensacji aldolowej aldehydu octowego jest monoaldehyd, który ma następujący skład pierwiastkowy: 68,54% C, 8,63% H i 22,83% O.

Polecenie: Wyprowadź wzór sumaryczny tego związku i podaj jego wzór strukturalny wiedząc, że jest on izomerem *trans*.

D. Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek, który wykazuje tzw. zerowy bilans tlenowy, czyli nie wymaga zużycia tlenu z otoczenia, gdyż zawiera go dokładnie tyle, ile potrzeba do rozpadu związku na CO₂, H₂O i N₂.

Polecenia:

- Wyznacz wzór sumaryczny związku i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka.
- Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (objętość końcowa po rozprężeniu do ciśnienia normalnego, tzn. 1 atm.) wytworzy się z 1 g tej substancji w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej (819,45K), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

ZADANIE 11.**Oznaczanie grup aminowych w aminokwasach**

Reakcja pierwszorzędowych amin alifatycznych z kwasem azotawym prowadzi do otrzymania gazowego azotu z wydajnością ilościową i stanowi podstawę oznaczania azotu grup aminowych metodą van Slyke'a. Jaka objętość gazowego azotu będzie uwalniana w warunkach normalnych ze 100 mg:

- fenylalaniny?
- lizyny?
- proliny?
- metioniny?

Podać wzory Fishera (lub wzory przestrzenne) wszystkich powyższych aminokwasów.

Masy molowe w g/mol: C – 12 O – 16 S – 32 H – 1 N – 14

ZADANIE 12.**Enzymatyczna degradacja aminokwasu**

Naturalny aminokwas **A** pod wpływem działania pewnego enzymu ulega rozkładowi do związku **B**, wykazującego silne działanie biologiczne. Opisana reakcja enzymatyczna nie narusza łańcucha bocznego aminokwasu **A**. Na podstawie poniższych danych zidentyfikuj aminokwas **A** i związek **B**.

- Z próbki 31,0 mg (0,2 mmola) aminokwasu poddanej całkowitemu spalaniu otrzymano 52,8 mg CO₂ i 16,2 mg H₂O (podczas spalania nie stwierdzono zawartości tlenków siarki)
- Oznaczenie azotu w 1 mmolu (111 mg) substancji **B** prowadzi do otrzymania 33,6 cm³ tego gazu (pomiar w warunkach normalnych)
- Z 1 mmola substancji **B** podczas całkowitego spalania otrzymuje się 220 mg CO₂ i 81 mg H₂O.

Polecenia:

- a) Podaj wzór sumaryczny związku **B**. Odpowiedź uzasadnić
- b) Podaj wzór sumaryczny aminokwasu **A**. Odpowiedź uzasadnić
- c) Narysuj wzór strukturalny aminokwasu **A**. Odpowiedź uzasadnić
- d) Narysuj wzór strukturalny związku **B**. Odpowiedź uzasadnić
- e) Dla substancji posiadającej węgiel asymetryczny narysuj w rzucie Fischera oba stereoizomery, zaznacz izomer występujący w przyrodzie.
- f) Napisz reakcję zachodzącą pod wpływem enzymu.

Masy molowe [g/mol]: C – 12 H – 1 O – 16 N – 14

ZADANIE 13.**Alkohole**

Trzy monohydroksylowe alkohole **A**, **B** i **C**, będące izomerami, poddano reakcji utleniania w takich samych warunkach. Produktem utleniania alkoholu **A** jest związek **D**, który zawiera: C 66,61%, H 11,20%, a produktem utleniania alkoholu **B** – związek **E** zawierający: C 54,52%, H 9,17% (resztę w obu przypadkach stanowi tlen). Alkohol **C** nie ulega utlenianiu. W wyniku reakcji eliminacji cząsteczki wody z alkoholi **B** i **C** tworzy się taki sam produkt.

Polecenia:

- a) Podaj (wraz z obliczeniami i uzasadnieniem) wzór sumaryczny związku **D**.
- b) Podobnie wyprowadź wzór sumaryczny związku **E**.
- c) Podaj wzory strukturalne związków **A** – **E**.
- d) Podaj wzór strukturalny produktu eliminacji alkoholi **B** i **C**.
- e) Podaj wzory strukturalne trzech teoretycznie możliwych produktów eliminacji (cząsteczki wody) z alkoholu **A** i wskaż, który z nich powstaje w przeważającej ilości (główny produkt).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol

O – 16,00 g/mol

C – 12,01 g/mol

ZADANIE 14.**Identyfikacja związku organicznego**

Związek charakteryzujący się przyjemnym zapachem, poddano reakcji hydrolizy w środowisku kwaśnym. Produktami tej reakcji były dwa organiczne związki **A** i **B**. Związek **A** zidentyfikowano jako alkohol o masie molowej 32 g/mol. Związek **B** zidentyfikowano jako kwas karboksylowy. Redukcja tego kwasu (za pomocą wodorku litowo-glinowego) prowadziła do otrzymania związku o masie molowej 60 g/mol i następującym składzie: 60% C, 13,4% H, 26,6% O.

Polecenia:

- Podaj wzór strukturalny związku **A**.
- Podaj wzór strukturalny produktu redukcji związku **B**.
- Podaj wzór strukturalny związku **B**.
- Podaj wzór i nazwę wyjściowego związku.

Masy molowe [g/mol]: C – 12 H – 1 O – 16

ZADANIE 15.**Ustalanie wzoru sumarycznego związku organicznego**

W wyniku całkowitego spalania 10 mmoli związku organicznego **X** tworzy się 0,896 dm³ (wartość po przeliczeniu na warunki normalne) mieszaniny dwutlenku węgla i pary wodnej. Stosunek wagowy zużytego podczas spalania tlenu do masy próbki związku **X** wynosi 1,818.

Polecenie: Podaj wzór sumaryczny związku **X** i możliwe odpowiadające mu wzory strukturalne.

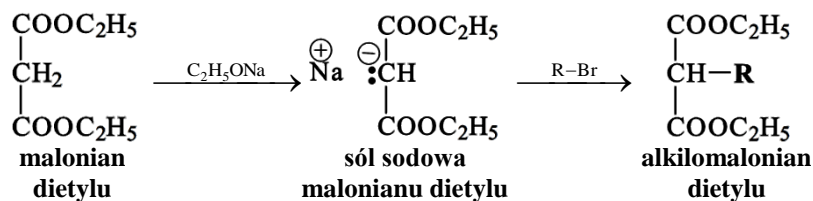
Masy molowe (w g/mol): H – 1, C – 12, O – 16.

ZADANIE 16.**Reakcje związków organicznych**

Węglowodór **A**, ciecz o niskiej temperaturze wrzenia ($t. \text{wrz.} < 50^\circ\text{C}$), w reakcji z bromowodorem tworzy związek **B** o zawartości bromu 53,6 %. W wyniku reakcji związku **A** z bromem powstaje natomiast związek **C** o zawartości bromu 70,1%. Utlenianie zaś związku **A** za pomocą KMnO_4 w środowisku kwaśnym daje tylko jeden produkt organiczny o zawartości tlenu 48,4 % (związek **D**, który nie zawiera innych pierwiastków oprócz węgla, wodoru i tlenu). Związki **A**, **B** i **D** nie zawierają asymetrycznych atomów węgla. Podać wzory strukturalne związków **A** – **D** oraz zapis schematów wymienionych wyżej reakcji, wskazując na główny produkt reakcji w przypadku, gdy możliwe jest powstawanie różnych produktów.

ZADANIE 17.**Malonian dietylu - substrat do syntezy kwasów karboksylowych**

Alkilowanie estrów kwasu malonowego za pomocą halogenków organicznych:



znajduje ważne zastosowanie w syntezie kwasów karboksylowych, z którą zapoznasz się rozwiązując następujące zadanie.

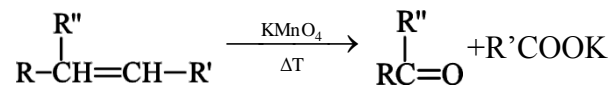
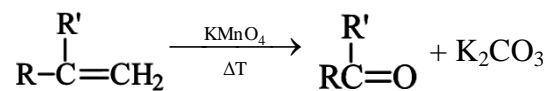
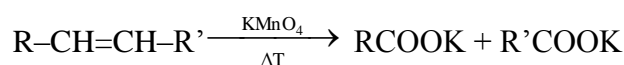
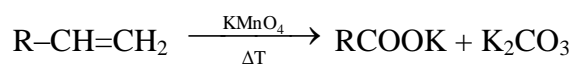
W wyniku alkilowania malonianu dietylu bromkiem allilu ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$) otrzymano związek **A**, który ogrzewano następnie z wodnym roztworem NaOH, otrzymując – po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej – związek **B**. Związek **B** pod wpływem ogrzewania ulega rozkładowi na dwa związki: **C** i gazowy związek **D**. Związek **C** reaguje z wodorowęglanem sodu z wydzieleniem CO_2 , zaś jego analiza elementarna wykazuje 60,00% węgla i 8,00% wodoru. Gęstość par związku **C** jest 3,125 razy większa od gęstości tlenu. W wyniku utlenienia związku **C** nadmanganianem potasu na gorąco (jest to reakcja, która przebiega z całkowitym rozrywaniem podwójnego wiązania – patrz: uwagi na końcu tekstu) otrzymuje się – po zakwaszeniu – kwas butanodiowy.

Polecenia:

- Podaj wzory substancji **A**, **B**, **C** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- Podaj nazwę systematyczną substancji **C**.
- Wykorzystując podaną wyżej metodę, zaproponuj syntezę kwasu heptanodiowego z wykorzystaniem malonianu dietylu.

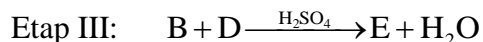
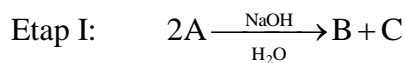
Uwagi:

- W obliczeniach masy molowe węgla, wodoru i tlenu należy zaokrąglić do liczb całkowitych.
- Alkeny pod wpływem KMnO_4 na gorąco ulegają następującym reakcjom:



ZADANIE 18.**Synteza leku**

Związek **E**, lek stosowany zewnętrznie przeciwko świerzbowi, można otrzymać ze związku **A** w trzyetapowej syntezie według następującego schematu:



Związek **A** zawiera pierścień benzenowy i reaguje pozytywnie w próbie Trommera. Etap I jest przykładem reakcji dysproporcjonowania w chemii organicznej, czyli reakcji utleniania i redukcji, w której zarówno utleniaczem jak i reduktorem jest ten sam związek. W wyniku analizy spalenkowej ze 100 mg związku **E** otrzymano 290,4 mg CO_2 i 50,9 mg H_2O . Ponadto wiadomo, że w skład związków **A**, **B**, **D** i **E** wchodzi – oprócz węgla i wodoru – tylko tlen, masa molowa każdego ze związków **A**, **B** i **D** nie przekracza 125 g/mol, oraz że masa molowa związku **E** stanowi dwukrotność masy molowej związku **A**.

Polecenia:

1. Podać wzory strukturalne związków **A** – **E**. Odpowiedzi należy uzasadnić, wyprowadzając przy tym wzór sumaryczny związku **E**.
2. Wskazać, który ze związków: **B** czy **C** powstał w wyniku redukcji, a który w wyniku utleniania związku **A**.

Uwaga! Masy molowe należy w obliczeniach zaokrąglić do drugiego miejsca po przecinku.

ZADANIE 19.**Obliczenia w chemii organicznej**

A. 62,40 g równomolowej mieszaniny bezwodnego kwasu monokarboksylowego i bezwodnego alkoholu jednowodorotlenowego poddano reakcji estryfikacji, przy czym masa użytego kwasu była większa od masy alkoholu. W skład obu tych związków wchodzi, oprócz tlenu, tylko wodór i węgiel. Reakcja przebiegła z wydajnością 60%, a końcowa zawartość wody w mieszaninie wyniosła 6,48 g.

Podaj:

- a) masę wydzielonego po reakcji estru (z dokładnością do 0,01 g), jeżeli straty podczas operacji wyodrębniania wyniosły 5%.
 - b) masę molową estru (jako liczbę całkowitą).
 - c) wzór strukturalny estru i jego nazwę (systematyczną lub zwyczajową).
 - d) zapis równania reakcji.
- B. Związek **X**, którego cząsteczka zawiera jeden atom tlenu, a poza tym tylko wodór i węgiel, zredukowano wodorem uzyskując związek **Y**. W cząsteczce związku **Y** znajduje się również jeden atom tlenu. Związek **X** nie reaguje z wodnym roztworem KMnO_4 , a jego reszta węglowodorowa nie zawiera układu aromatycznego oraz trzecio- ani czwartorzędowego atomu węgla. Analiza elementarna wykazała, że zawartość wodoru w związku **X** wynosi 9,5% a w związku **Y** – 11,6 %.

Podaj:

- masę molową związku **X** (jako liczbę całkowitą).
- wzory strukturalne związków **X** i **Y**.
- schemat reakcji **X** → **Y**.

Do obliczeń przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

$$M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}} = 1 \text{ g/mol}$$

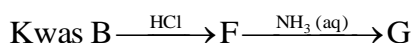
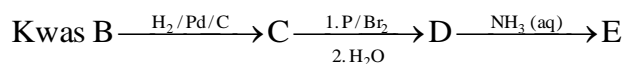
$$M_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$$

ZADANIE 20.**Synteza nienaturalnych aminokwasów**

W syntezie organicznej duże znaczenie mają reakcje dobudowy szkieletów węglowych, czyli tworzenia nowych wiązań C–C. Przykładem takiej reakcji jest kondensacja aldolowa, w której z dwu cząsteczek aldehydu tworzy się tzw. aldol – nowy aldehyd o większej cząsteczce.

W wyniku kondensacji aldolowej aldehydu octowego i po eliminacji cząsteczki wody z aldolu (reakcja I) otrzymuje się aldehyd **A**. W wyniku utleniania aldehydu **A** tworzy się kwas karboksylowy **B** o następującym składzie pierwiastkowym: C 55,8%, H 7,0%, O 37,2%.

Kwas **B** poddano reakcjom przedstawionym na poniższym schemacie, których produktami są dwa nienaturalne, izomeryczne aminokwasy **E** i **G**.



Związek **D** ma wzór sumaryczny $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$, a pierwszy etap przejścia **C** → **D** nosi nazwę reakcji α -halogenowania. Aminokwasy **E** i **G** otrzymuje się w postaci mieszanin racemicznych, które można rozdzielić na poszczególne enancjomery.

Polecenia:

- Podaj wzór empiryczny (elementarny) i sumaryczny kwasu **B**.
- Napisz schemat kondensacji aldolowej aldehydu octowego, podając wzory półstrukturalne substratu, produktu pośredniego (aldolu) i produktu końcowego po reakcji eliminacji.
- Narysuj wzór strukturalny tego izomeru związku **A**, który powstaje w wyniku odwodnienia produktu pośredniego kondensacji aldolowej (jest to trwalsza z dwu możliwych form związku **A**).
- Podaj wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) związków **C** – **G**.
- Narysuj wzory konfiguracyjne (perspektywiczne) enancjomerów *S* aminokwasów **E** i **G**.

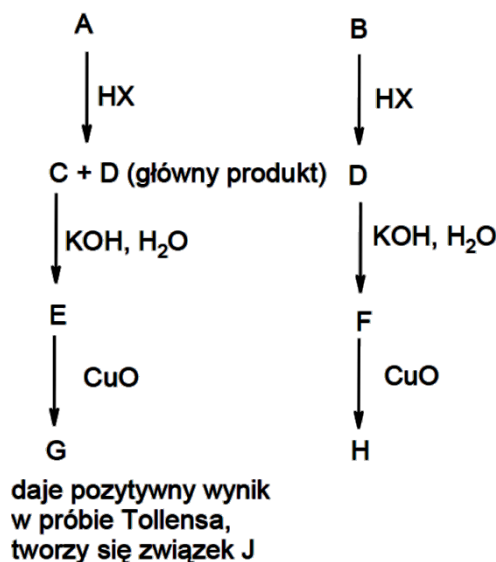
ZADANIE 21.**Izomery**

Substancje **A** i **B**, są izomerami konstytucyjnymi o wzorze C_4H_8 , a ponadto jedna z nich występuje w postaci mieszaniny izomerów geometrycznych. Wiadomo też, że związki te ulegają reakcji z wodorem, prowadzonej z zastosowaniem katalizatora palladowego.

Substancje **A** i **B** poddano szeregowi przekształceń chemicznych pokazanych na schemacie. Po addycji halogenowodoru, ze związku **A** otrzymano dwa izomery konstytucyjne **C** i **D**, przy czym produktem głównym był **D**. Związek **B** dawał w tej reakcji tylko i wyłącznie produkt **D**. W obydwu reakcjach produkt **D** okazał się być mieszanina racemiczną.

Na podstawie widma masowego stwierdzono, że wszystkie produkty **C** i **D** miały masę molową równą 92,5 g/mol.

Następnie związki **C** i **D** poddano reakcji z KOH w wodzie, w wyniku czego otrzymano związki **E** i **F**. Te produkty z kolei poddano reakcji utleniania za pomocą CuO i otrzymano odpowiednio związki **G** i **H**. Związek **G** dał pozytywny wynik w próbie Tollensa (powstał związek **J**), podczas gdy **H** dał wynik negatywny.

Polecenia:

- Narysuj wzory półstrukturalne wszystkich izomerów o wzorze sumarycznym C_4H_8 .
- Narysuj wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) związków **A** – **H**.
- Wskaż, który ze związków, **A** czy **B**, występuje w postaci izomerów geometrycznych.
- Wyjaśnij, dlaczego w reakcji addycji halogenowodoru do związku **A** powstaje mieszanina produktów (**C** i **D**) i dlaczego **D** jest głównym produktem.
- Stosując wzory klinowe narysuj stereoizomer **D** o konfiguracji absolutnej *R*.
- Oblicz, ile gramów enancjomeru **D** o konfiguracji absolutnej *R* otrzymano z 0,5 mola związku **B**, jeśli wydajność reakcji wyniosła 80%.
- Narysuj wzór półstrukturalny związku **J** i określ, do jakiej grupy związków organicznych on należy.

ZADANIE 22.**Estryfikacja**

W wyniku reakcji kwasu karboksylowego **X** z alkoholem jednowodorotlenowym **Y** tworzy się ester **Z**. Cząsteczki związków **X**, **Y**, i **Z** składają się tylko z atomów węgla, wodoru i tlenu, przy czym zawartość tlenu w kwasie karboksylowym (bezwodnym) **X** wynosi 71,1%.

Gdy reakcję estryfikacji prowadzi się w zwykłych warunkach (metoda I), tzn. ogrzewa się kwas karboksylowy z pewnym nadmiarem alkoholu w obecności kwasu siarkowego(VI), otrzymuje się ester z małą wydajnością.

Wydajność tę można znacznie zwiększyć, gdy wprowadzi się modyfikację (metoda II) polegającą na dodaniu chloroformu do mieszaniny reakcyjnej i zastosowaniu tzw. destylacji azeotropowej (azeotrop to mieszanina cieczy, które destylują razem, mimo że temperatury wrzenia czystych składników tej mieszaniny są różne; jeżeli azeotrop tworzą ciecze, których wzajemna rozpuszczalność jest ograniczona, skroplony destylat ulega rozwarstwieniu). Skroplony destylat rozwarstwa się i dolna warstwa, zawierająca głównie chloroform jest zwracana do kolby reakcyjnej, a górną odrzuca się. Stosując ten zmodyfikowany sposób postępowania z 20,0 g kwasu otrzymano 27,0 g estru **Z**, co stanowi wydajność ponad 80%.

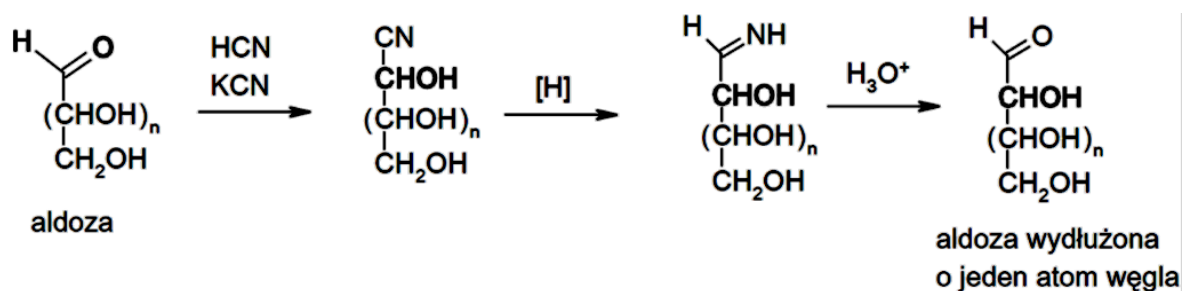
Polecenia:

- a) Zapisz ogólne równanie reakcji estryfikacji używając symbolu RCOOH dla kwasu karboksylowego i symbolu R'-¹⁸OH dla alkoholu ze znacznym izotopowo atomem tlenu.
- b) Oceń, czy reakcja estryfikacji w obecności kwasu nieorganicznego jest odwracalna.
- c) Wyprowadź wzór kwasu karboksylowego **X**. Podaj sposób rozumowania i odpowiednie obliczenia.
- d) Wyprowadź wzór estru **Z** (użyty alkohol **Y** nie jest znaczone izotopowo). Przeprowadź odpowiednie obliczenia i wykaż, że inne estry tego kwasu nie spełniają warunków zadania.
- e) Podaj z dokładnością do 0,1% wydajność, z jaką otrzymano ester **Z** metodą II.
- f) Wskaż poprawne dokończenia zdania: Zmodyfikowany sposób estryfikacji pozwala na uzyskanie większej wydajności estru, ponieważ:
 - A. w obecności chloroformu zwiększa się szybkość tworzenia estru.
 - B. modyfikacja pozwala na przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia estru.
 - C. w toku reakcji tworzy się czynnik bardziej reaktywny od kwasu.
 - D. w toku reakcji tworzy się czynnik bardziej reaktywny od alkoholu.
- g) Wyjaśnij rolę chloroformu w tej metodzie estryfikacji.

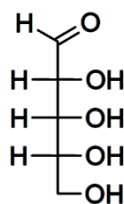
ZADANIE 23.**Stereochemiczne łamigłówki**

Ustalanie stereochemii związków jest zadaniem niełatwym i często wymaga użycia zaawansowanych metod takich jak jądrowy rezonans magnetyczny czy analiza rentgenostrukturalna. Czasami jednak, aby ustalić konfigurację związków, wystarczy dokonać prostych przemian chemicznych i chwilę pomyśleć, o czym przekonasz się rozwiązując dwa poniższe problemy.

- Emil Fischer zasłynął między innymi ustaleniem względnych konfiguracji absolutnych wszystkich monocukrów od aldotrioz po aldoheksozy. Swoje ustalenia oparł na wzajemnych przekształceniach cukrów, polegających na skracaniu lub wydłużaniu ich łańcuchów węglowych o jeden atom. Do wydłużania łańcucha węglowego Fischer stosował reakcje przedstawione na poniższym schemacie:



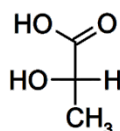
Gdy przeprowadził taki ciąg przemian wychodząc z naturalnego cukru, D-rybozy, otrzymał mieszaninę dwóch aldoheksoz: aldoheksozy **A** i aldoheksozy **B**.



D-ryboza

Fischer stwierdził, że otrzymaną przez niego aldoheksozę **A** można zredukować do polialkoholu **A1**, który skręca wiązkę światła spolaryzowanego, natomiast produkt redukcji aldoheksozy **B**, polialkohol **B1**, jest nieczynny optycznie. To wystarczyło mu, aby ustalić strukturę obu aldoheksoz.

- Inny badacz izolował kwas mlekowy z dwóch szczepów bakteryjnych (szczep 1 i szczep 2). Chciał się on dowiedzieć, czy badane przez niego bakterie wytwarzają czysty kwas L-mlekowy, czy też może racemiczną (równomolową) mieszaninę kwasu DL-mlekowego.



kwas L-mlekowy

Niestety badacz ten nie dysponował polarymetrem. Aby ustalić czystość optyczną otrzymanych próbek kwasu mlekowego, ogrzał niewielką ilość każdej z nich i zauważył że podczas przebiegających reakcji wydziela się para wodna. Pozostałość po ogrzewaniu kwasu mlekowego ze szczepu 1, badacz uznał za mieszaninę dwóch izomerycznych produktów: **C** oraz **D**, które rozdzielił metodą chromatografii adsorpcyjnej. Produkty **C** i **D** różniły się wieloma właściwościami, m.in. wartościami temperatury topnienia, miały też różne widma

NMR. Natomiast ogrzewanie kwasu mlekowego ze szczepu 2 doprowadziło do powstania tylko jednego produktu **C1**.

Następnie badacz postanowił sprawdzić, czy uzyskane przez niego produkty ulegają hydrolizie pod wpływem pewnego enzymu X. Stwierdził on, że enzym ten powoduje całkowitą hydrolizę produktu **C1** przekształcając go z powrotem w kwas mlekowy, natomiast produkt **D** w ogóle nie ulega działaniu tego enzymu. Jeszcze inaczej zachowuje się produkt **C**, z którego połowa pod wpływem enzymu ulega hydrolizie do kwasu mlekowego, a połowa pozostaje niezhydrolizowana. Dodatkowe badania wykazały, że wszystkie związki organiczne powstające w wyniku ogrzewania kwasu mlekowego są cykliczne, mają masy molowe równe 144 g/mol i zawierają: 50% C, 44,4% O i 5,6% H.

Polecenia:

- a) Narysuj wzory Fischera polialkoholi **A1** i **B1**. Wyjaśnij dlaczego alkohol **A1** skręca wiązkę światła spolaryzowanego, a alkohol **B1** nie.
- b) Narysuj wzory Fischera aldoheksozy **A** i aldoheksozy **B**.
- c) Narysuj wzór Fischera dowolnych dwóch innych aldoheksoz, nie będących enancjomerami aldoheksoz **A** i **B**, z których w wyniku redukcji powstawałby polialkohol nieczynny optycznie.
- d) Przedstaw kwas L-mlekowy w postaci wzoru klinowego. Określ konfigurację absolutną kwasu L-mlekowego.
- e) Podaj wzór sumaryczny związków powstających podczas ogrzewania kwasu mlekowego. Narysuj wzór strukturalny takiego związku nie uwzględniając jego stereochemii.
- f) Ustal, czy któryś ze szczepów bakteryjnych (1 lub 2), wytwarza czysty kwas L-mlekowy. Odpowiedź uzasadnij.
- g) Ustal, czym są produkty **C**, **C1** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- h) Narysuj wzory strukturalne produktów **C1** i **D**, uwzględniając ich stereochemię.

Etap 2.

ZADANIE 24.

Identyfikacja trzech organicznych związków siarki

Cząsteczki związków **X**, **Y** i **Z** zawierają po jednym atomie siarki, w każdym związku na innym, odpowiednio coraz wyższym stopniu utlenienia. Związek **X** składa się z węgla, wodoru i siarki, związki **Y** i **Z** również z tlenu. Zawartość w nich siarki w związkach **X**, **Y** i **Z** wynosi odpowiednio: 51,6%, 41,0% i 34,0%. Wiadomo ponadto, że żaden z tych związków nie tworzy z wodnym roztworem NaOH soli sodowych, ani też nie ulegają one reakcji hydrolizy.

Podaj:

- masy molowe związków **X**, **Y** i **Z**.
- wzory strukturalne tych związków.
- wzory strukturalne trwałych izomerów tych związków, po jednym dla każdego, (odpowiednio **X**₁, **Y**₁ i **Z**₁), które mogą tworzyć sole sodowe z wodnym roztworem NaOH, ale nie ulegają reakcji hydrolizy.
- wzory strukturalne jednego trwałego izomeru związku **Y** (o wzorze **Y**₂) i jednego trwałego izomeru związku **Z** (o wzorze **Z**₂), które ulegają hydrolizie; zapisz równania reakcji hydrolizy związku **Y**₂ i **Z**₂ w środowisku zasadowym.

Masy atomowe w [g/mol]: H – 1 C – 12 O – 16 S – 32

ZADANIE 25.

Analiza związków naturalnych

Analiza chemiczna związku **A**, charakteryzującego się zapachem ananasów dostarcza następujących danych. Substancja zawiera węgiel, wodór i tlen, przy czym zawartość węgla i wodoru razem wynosi 77,8 %. W wyniku hydrolizy w środowisku kwaśnym ze związku **A** tworzą się dwa produkty organiczne **B** i **C**, przy czym przyjemny zapach zanika, a pojawia się odrażająca woń pochodząca głównie od związku **B**. Stwierdzono, że związek **B** można otrzymać utleniając związek **C**. Masa molowa związku **A** ustalona na podstawie położenia piku macierzystego (o bardzo małej intensywności) w widmie spektroskopii mas (MS) wynosi 144. W widmie absorpcyjnym w podczerwieni (IR) związku **B** charakterystyczne są dwa pasma, jedno przy 1725 cm⁻¹ o bardzo dużej intensywności i drugie szerokie w zakresie 2500 – 3300 cm⁻¹, również intensywne. Z kolei widmo ¹H NMR związku **B** wykazuje cztery grupy sygnałów o względnej intensywności 3:2:2:1, przy czym ten najmniejszy sygnał o przesunięciu chemicznym δ = 10,6 ppm jest singletem i zanika po dodaniu D₂O (ciężkiej wody) do rozpuszczalnika, w którym wykonuje się widmo.

Podaj:

- wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C**.
- uzasadnienie budowy związku **B** na podstawie danych widmowych.
- zapis stechiometryczny równania hydrolizy związku **A**.
- zapis stechiometryczny równania reakcji utleniania związku **C** do związku **B** za pomocą K₂Cr₂O₇ w obecności kwasu siarkowego.

Masy molowe [g/mol]: C – 12 H – 1 O – 16