

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΗ



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



Γενικές οδηγίες

- Το φύλλο της θεωρητικής εξέτασης περιέχει 61 σελίδες.
 - Μόλις δοθεί το σήμα έναρξης Start μπορείτε να αρχίσετε να γράφετε.
 - Η θεωρητική εξέταση έχει διάρκεια 5 ώρες.
 - Όλοι οι υπολογισμοί και οι απαντήσεις πρέπει να καταχωρούνται με μελάνι στους καθορισμένους χώρους στο φύλλο εξέτασης. Οποιοσδήποτε απαντήσεις εκτός των συγκεκριμένων χώρων δεν θα βαθμολογηθούν.
 - Αν χρειάζεστε πρόχειρα φύλλα, χρησιμοποιείτε το πίσω μέρος των φύλλων εξέτασης. Υπενθυμίζεται ότι οτιδήποτε αναγραφεί εκτός των καθορισμένων χώρων δεν θα βαθμολογηθεί.
 - Να χρησιμοποιήσετε μόνο το στυλό (πέννα) και την υπολογιστική μηχανή που σας έχουν δοθεί.
 - Η επίσημη Αγγλική έκδοση της θεωρητικής εξέτασης είναι διαθέσιμη, αν ζητηθεί, και χρησιμεύει μόνο για διευκρινιστικούς σκοπούς.
 - Εάν χρειαστεί, να βγείτε από τον χώρο εξέτασης για την τουαλέτα ή για να πάρετε κάποιο γεύμα, ανασηκώστε την σχετική κάρτα με το σήμα της IChO. Θα σας συνοδεύσει ο επιβλέπων της εξέτασης.
 - Όταν θέλετε να αλλάξετε την απάντησή σας στις ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής, μαυρίστε όλο το πλαίσιο της αρχικής σας επιλογής και στη συνέχεια σχηματίστε ένα νέο κενό πλαίσιο δίπλα από το αρχικό.
 - Ο επιβλέπων της εξέτασης θα σας ενημερώσει 30 λεπτά πριν από το σήμα της λήξης Stop.
 - Μόλις δοθεί το σήμα λήξης Stop, θα πρέπει να σταματήσετε οτιδήποτε αμέσως. Μη συμμόρφωσή σας για περισσότερο από $\frac{1}{2}$ λεπτό, θα οδηγήσει στο μηδενισμό σας στην θεωρητική εξέταση.
 - Μετά το σήμα λήξης Stop, τοποθετήστε το φύλλο της εξέτασης στον φάκελο και περιμένετε στη θέση σας. Ο επιβλέπων της εξέτασης θα έρθει κοντά σας για να σφραγίσει τον φάκελο στην παρουσία σας και να τον παραλάβει.
-
- **ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ**

Πίνακας περιεχομένων

Αυτή η θεωρητική εξέταση αποτελείται από 9 ανεξάρτητα προβλήματα, τα οποία αναγράφονται παρακάτω. Η σχετική εκατοστιαία αναλογία βαθμολογίας, δηλώνεται μέσα σε παρένθεση.

Πρόβλημα T1: Απειρόβαθο πηγάδι και βουταδιένιο	(6%)	σελ. 8
Πρόβλημα T2: Παραγωγή υδρογόνου με διάσπαση νερού	(7%)	σελ. 13
Πρόβλημα T3: Αναφορικά με τον χλωριούχο άργυρο	(5%)	σελ. 19
Πρόβλημα T4: Από το μπαρούτι στην ανακάλυψη του ιωδίου	(7%)	σελ. 24
Πρόβλημα T5: Σύμπλοκα αζωβενζολίου με β-κυκλοδεξτρίνηγια το σχηματισμό νανομηχανών	(8%)	σελ. 31
Πρόβλημα T6: Χαρακτηρισμός ενός συμπολυμερούς κατά συστάδες (block-copolymer)	(8%)	σελ. 40
Πρόβλημα T7: Κίνηση δακτυλίου στο [2]κατενάνιο ([2]catenane)	(6%)	σελ. 48
Πρόβλημα T8: Ταυτοποίηση και παρασκευή ινοσιτολών	(6%)	σελ. 53
Πρόβλημα T9: Παρασκευή της levobupivacaine	(7%)	σελ. 58

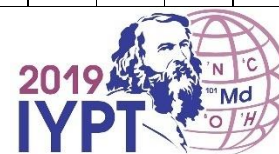
Φυσικές σταθερές και τύποι

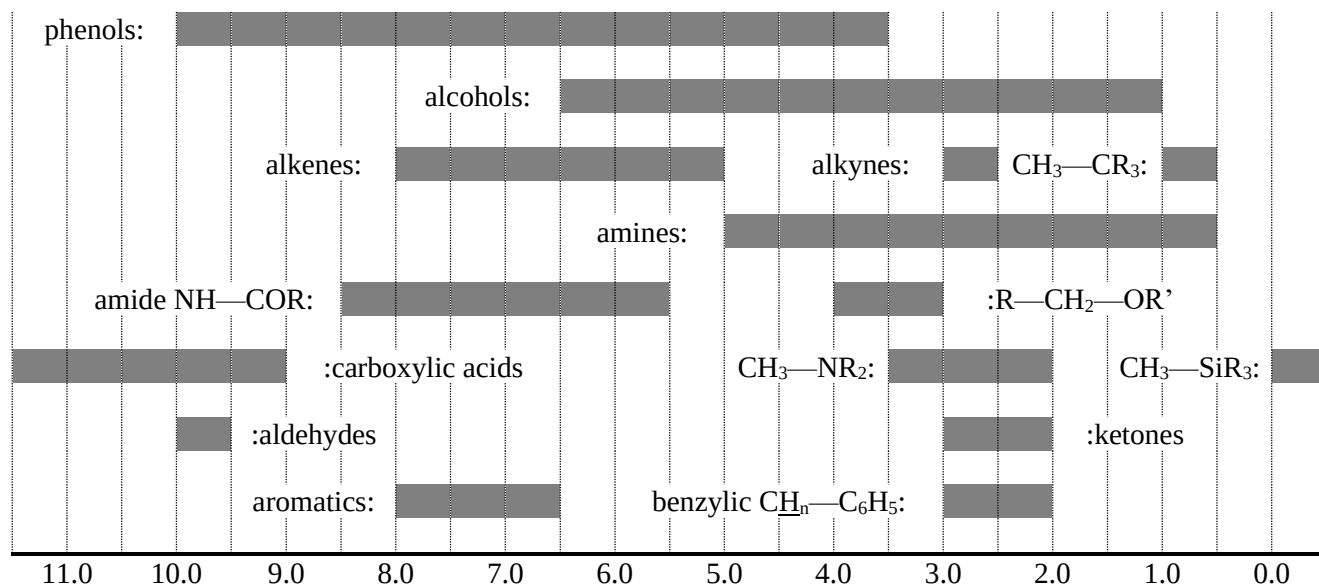
In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L^{-1} . To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hour:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Planck constant:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda = h \nu$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaction quotient Q for a reaction $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson–Hasselbalch equation:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst–Peterson equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Beer–Lambert law:	$A = \varepsilon l c$
Rate laws in integrated form:	
- Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Second order:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Half-life for a first order process:	$\frac{\ln 2}{k}$
Number average molar mass M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Mass average molar mass M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersity index I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Περιοδικός Πίνακας

1																	18																																																																												
1 H 1.008		2															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 -																																																											



^1H NMR**Χημικές μετατοπίσεις του υδρογόνου (σε ppm / TMS)****Σταθερές σύζευξης H-H (σε Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

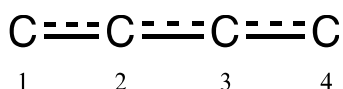
Πίνακας φασματοσκοπίας IR

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Θεωρητικό Πρόβλημα T1 6% του συνόλου	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σύνολο
	Μονάδες	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Βαθμολογία												

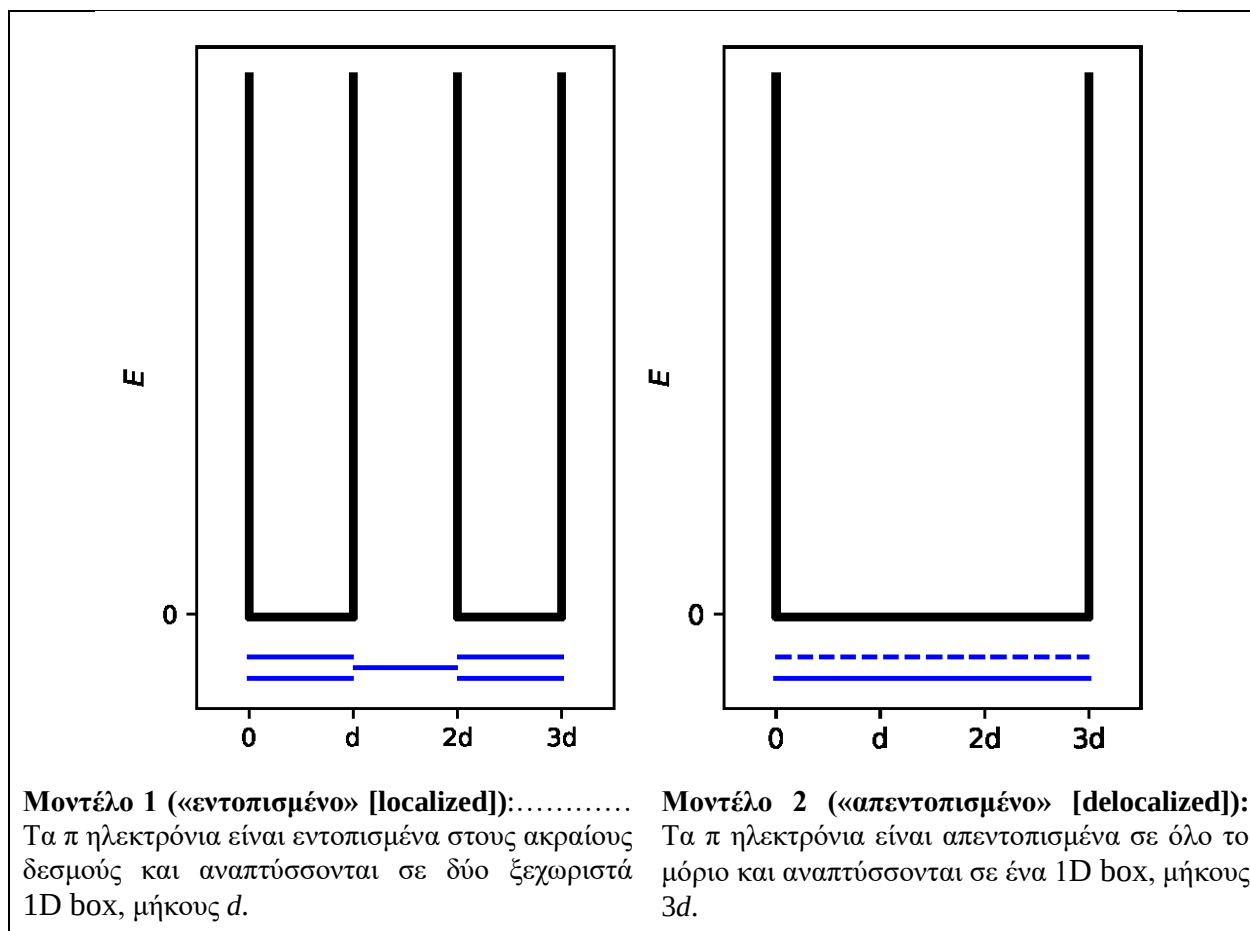
Πρόβλημα T1: Απειρόβαθο πηγάδι και βουταδιένιο

Το μόριο του βουτ-1,3-διενίου συχνά γράφεται $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, όπου εναλλάσσονται απλοί και διπλοί δεσμοί. Η χημική του δραστηριότητα δεν είναι συμβατή με αυτή την περιγραφή και τα π ηλεκτρόνια περιγράφονται καλύτερα με την κατανομή κατά μήκος των τριών δεσμών:



Το σύστημα μπορεί να προσομοιωθεί σαν ένα μονοδιάστατο κουτί [1D box], όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται σε αυτό το 1D box, μήκους L δίνεται από τον τύπο: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, όπου n είναι ένας **μη μηδενικός** ακέραιος αριθμός.

- Θα μελετήσουμε δύο διαφορετικά μοντέλα. **Να σχεδιάσετε** τουλάχιστον τα τρία πρώτα επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας E_n **για κάθε ένα μοντέλο** χρησιμοποιώντας το αντίστοιχο διάγραμμα. Να φαίνεται η σχετική ενεργειακή διαφορά τόσο μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων στο ίδιο μοντέλο όσο και μεταξύ των μοντέλων.



2. **Να τοποθετήσετε** τα π ηλεκτρόνια για το μοντέλο 1 στο προηγούμενο διάγραμμα, στα ενεργειακά τους επίπεδα και **να εκφράσετε** την ολική ενέργεια του π συστήματος του μοντέλου 1 σε συνάρτηση με τα h , m_e και d .

$$E(1) =$$

3. **Να τοποθετήσετε** τα π ηλεκτρόνια για το μοντέλο 2 στο προηγούμενο διάγραμμα, στα ενεργειακά τους επίπεδα και **να εκφράσετε** την ολική ενέργεια του π συστήματος του μοντέλου 2 σε συνάρτηση με τα h , m_e και d .

$$E(2) =$$

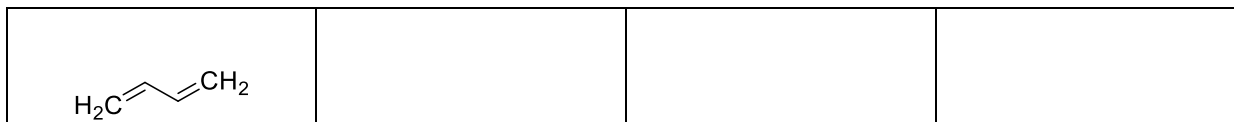
Η ενέργεια συζυγίας [conjugation energy] είναι η ολική ενέργεια του πραγματικού π συστήματος, αν αφαιρέσουμε το άθροισμα των ενεργειών των μορίων αιθενίου, στα οποία υπάρχει ο ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων.

4. **Να εκφράσετε** την ενέργεια συζυγίας ΔE_c του βουταδιενίου, σε συνάρτηση με τα h , m_e και d .

$$\Delta E_c =$$

Τα μοντέλα 1 και 2 είναι αρκετά απλοποιημένα. Ένα νέο μοντέλο αναλύεται λεπτομερώς παρακάτω.

5. **Να σχεδιάσετε** τρεις ακόμη δομές συντονισμού για το βουταδιένιο, χρησιμοποιώντας τα σύμβολα Lewis.



Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος των ατόμων άνθρακα, το μοντέλο 2 τροποποιείται στο μοντέλο 3, ως εξής:

- το νέο μήκος του πηγαδιού [1D box] είναι L και εκτείνεται μεταξύ των τετμημένων 0 και του L .
- τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στην τετμημένη στις θέσεις $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ και $7L/8$.

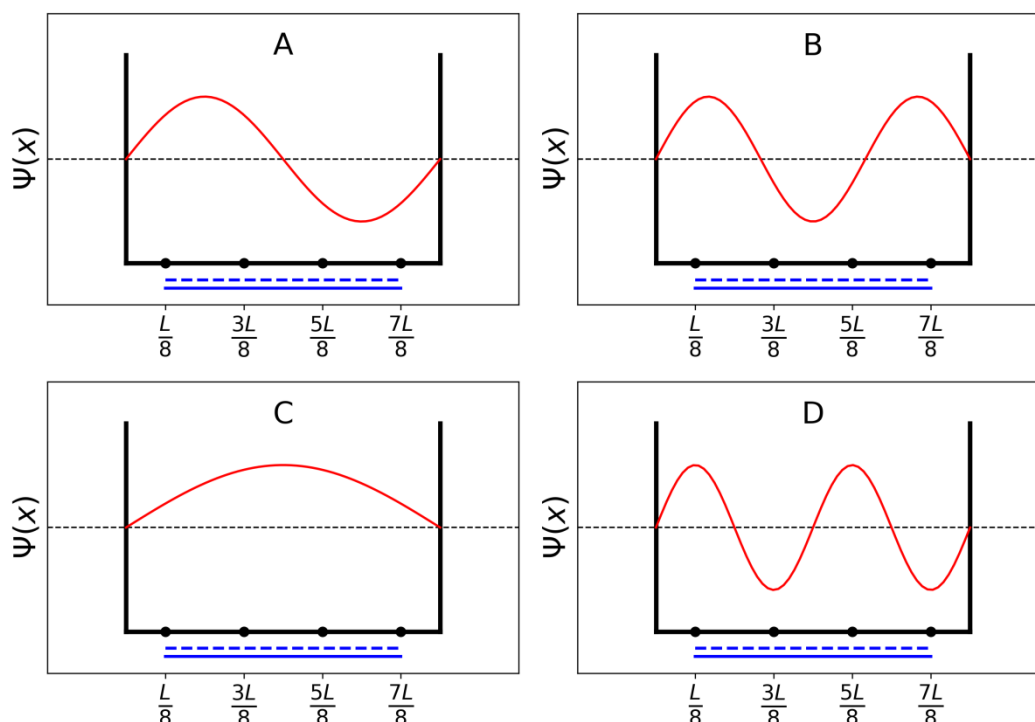
Για κάθε ενεργειακό επίπεδο n , τότε η π -κυματοσυνάρτηση δίνεται από τον τύπο:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

και η συνάρτηση της π-ηλεκτρονιακής πυκνότητας για ένα σύστημα που έχει N π ηλεκτρόνια δίνεται από τον τύπο:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Οι τέσσερις π-κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες αναφέρονται στα μοριακά τροχιακά του π συστήματος, απεικονίζονται παρακάτω (με τυχαία σειρά)



6. **Να κατατάξετε** τις ενέργειες των τεσσάρων π-κυματοσυναρτήσεων (E_A , E_B , E_C , και E_D).

< < <

7. **Να γράψετε** ποιά από τα πιο πάνω τροχιακά (A, B, C ή D), είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια στο βουταδιένιο.

8. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο 3, **να υπολογίσετε** τις τιμές των π-κυματοσυναρτήσεων ψ_n που είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια στις θέσεις 0, $L/4$ και $L/2$, για $n = 1$ και $n = 2$, σε συνάρτηση του L .

$\psi_1(0) =$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

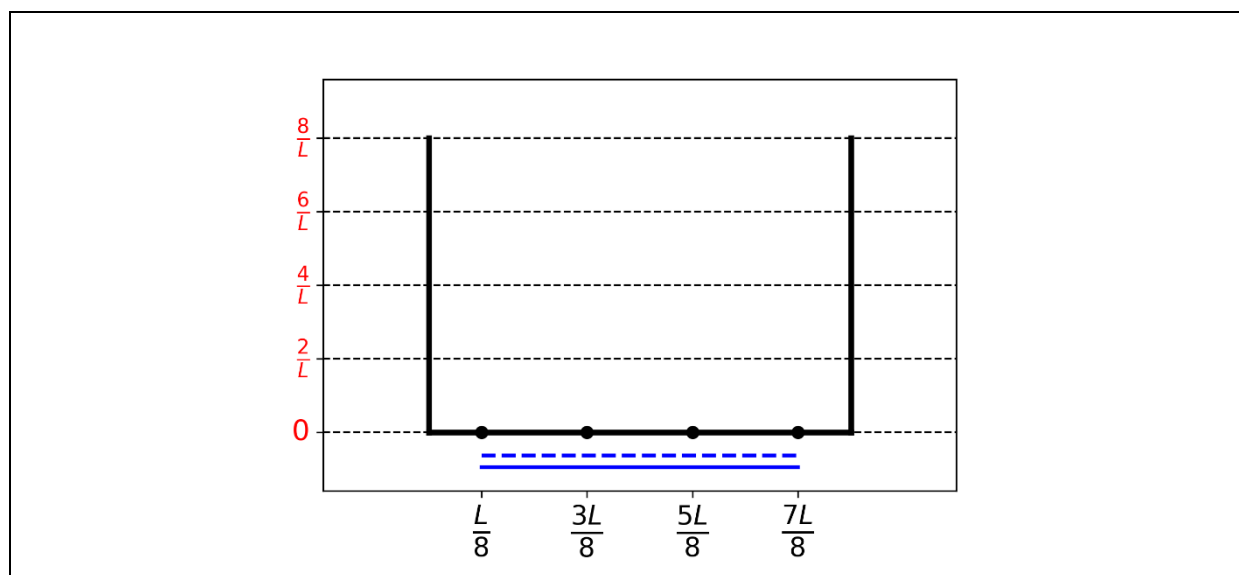
9. Για το μοντέλο 3, να υπολογίσετε τις τιμές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των π ηλεκτρονίων στις θέσεις 0, $L/4$ και $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. Να σχεδιάσετε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ 0 και L .



11. Να κατατάξετε τους επόμενους δεσμούς CC (B1, B2, ..., B5) κατά σειρά αυξανόμενου μήκους χρησιμοποιώντας τα σύμβολα $=$ ή $<$:

- B1: C1C2 στο μόριο του βουταδιενίου
 B2: C2C3 στο μόριο του βουταδιενίου
 B3: C3C4 στο μόριο του βουταδιενίου
 B4: CC στο μόριο του αιθανίου
 B5: CC στο μόριο του αιθενίου

Θεωρητικό Πρόβλημα T2 7% του συνόλου	Ερωτήσεις	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σύνολο
	Μονάδες	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Βαθμολογία											

Πρόβλημα T2: Παραγωγή υδρογόνου με διάσπαση νερού

Δεδομένα:

Ουσία	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Το μοριακό υδρογόνο (H₂) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια εναλλακτική λύση για τα καύσιμα που εκπέμπουν διοξείδιο του άνθρακα. Ως εκ τούτου, αποτελεί μεγάλη πρόκληση η μείωση του κόστους παραγωγής του και της περιβαλλοντικής της επίπτωσης. Σε αυτό τον τομέα, η διάσπαση του νερού είναι μια υποψήφια τεχνολογία με καλή προοπτική.

1. Να γράψετε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση της διάσπασης του υγρού νερού. Το νερό να έχει στην αντίδραση συντελεστή 1.

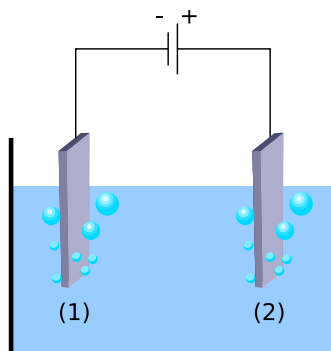
2. Χρησιμοποιώντας μόνο τα θερμοδυναμικά δεδομένα που δίνονται στον πιο πάνω πίνακα, να δείξετε με υπολογισμούς, εάν αυτή η αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά στους 298 K.

Υπολογισμοί:

Η αντίδραση ευνοείται θερμοδυναμικά;

☐ Ναι
☐ Όχι

Η διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί ηλεκτροχημικά χρησιμοποιώντας δύο ηλεκτρόδια σε όξινο υδατικό διάλυμα, τα οποία είναι συνδεδεμένα με μια πηγή (Εικ. 1). Παράγονται φυσαλίδες αερίων και στα δύο ηλεκτρόδια.



Εικ.. 1 – Διάσπαση νερού σε ηλεκτροχημικό στοιχείο.

3. **Να γράψετε** τις ισοσταθμισμένες ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο.

Στο ηλεκτρόδιο (1):

Στο ηλεκτρόδιο (2):

4. Χρησιμοποιώντας μόνο τα θερμοδυναμικά δεδομένα που δίνονται στον πιο πάνω πίνακα (ή από την ερώτηση 2), **να υπολογίσετε** (με 3 δεκαδικά ψηφία) τη θεωρητική τιμή του δυναμικού ΔE_{th} , το οποίο πρέπει να εφαρμοστεί ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. **Να επιλέξετε** τη σωστή σχέση που συνδέει το πραγματικά εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων $\Delta E_{applied}$ σε σχέση με τη θεωρητική τιμή δυναμικού ΔE_{th} έτσι ώστε η διαδικασία να ευνοείται θερμοδυναμικά στους 298 K. Όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι σε πρότυπη κατάσταση.

Υπολογισμοί:

☐ $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$

☐ $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$

☐ $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

$\Delta E_{th} = \dots\dots\dots$ V (να δώσετε την απάντησή σας με 3 δεκαδικά ψηφία)

Αν δεν μπορείτε να υπολογίσετε την ΔE_{th} , να χρησιμοποιήσετε την τιμή 1.200 V, για τους επόμενους υπολογισμούς.

Πειραματικά, απαιτείται υψηλότερη διαφορά δυναμικού, για να διασπαστεί το νερό. Για μια συγκεκριμένη κάθοδο από Pt, η ελάχιστη απαιτούμενη διαφορά δυναμικού ΔE_{min} , για να παρατηρηθεί η διάσπαση του νερού, εξαρτάται από το υλικό της ανόδου, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Άνοδος	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Η διαφορά μεταξύ των τιμών των ΔE_{min} και ΔE_{th} είναι υπεύθυνη για τις ενεργειακές απώλειες του στοιχείου.

5. **Να εκφράσετε** την απόδοση της ισχύος του στοιχείου η_{elec} (το μέρος της ισχύος που καταναλώνεται για τη διάσπαση του νερού) ως συνάρτηση των ΔE_{th} και ΔE_{min} . Αν εφαρμοστεί η ίδια τιμή έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος I , **να υπολογίσετε** την απόδοση της ισχύος του στοιχείου, όταν χρησιμοποιούνται Pt ως κάθοδος και Fe_2O_3 ως άνοδος. **Να γράψετε** για ποιο υλικό του προηγούμενου πίνακα έχουμε την μεγαλύτερη απόδοση.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

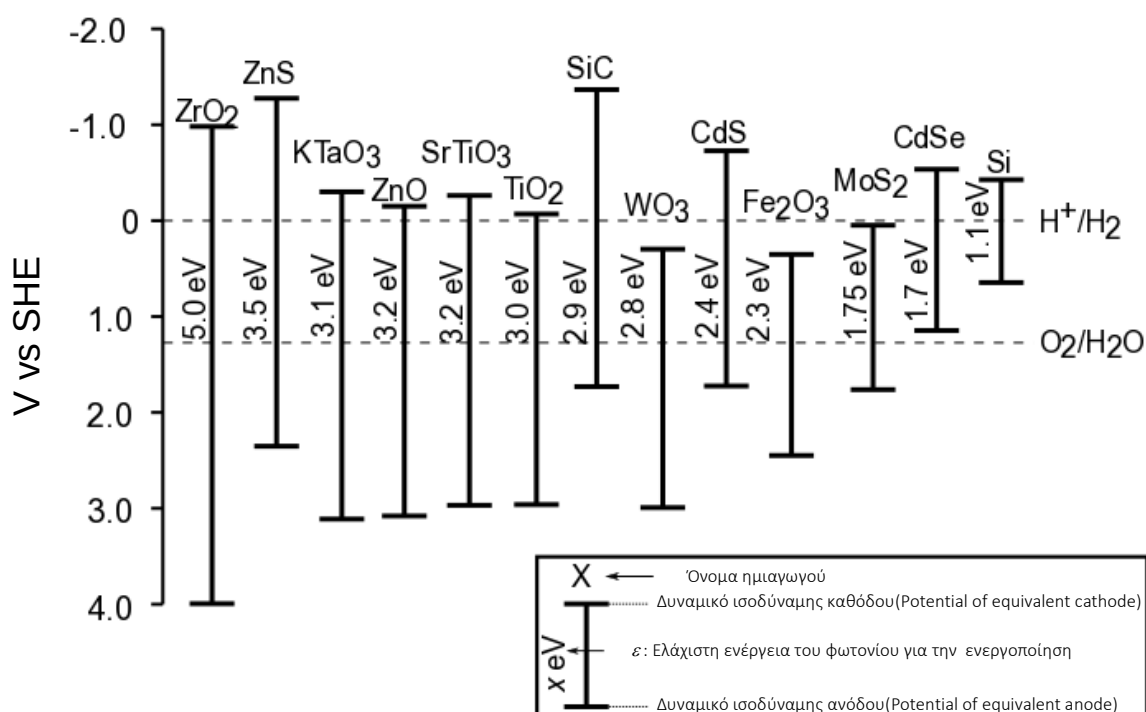
Απόδοση της ισχύος του στοιχείου, όταν χρησιμοποιούνται ο Pt ως κάθοδος και το Fe_2O_3 ως άνοδος:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

Πιο αποτελεσματική άνοδος:

Αν δεν μπορείτε να υπολογίσετε την η_{elec} , να χρησιμοποιήσετε την τιμή $\eta_{\text{elec}} = 75\%$, για τους επόμενους υπολογισμούς.

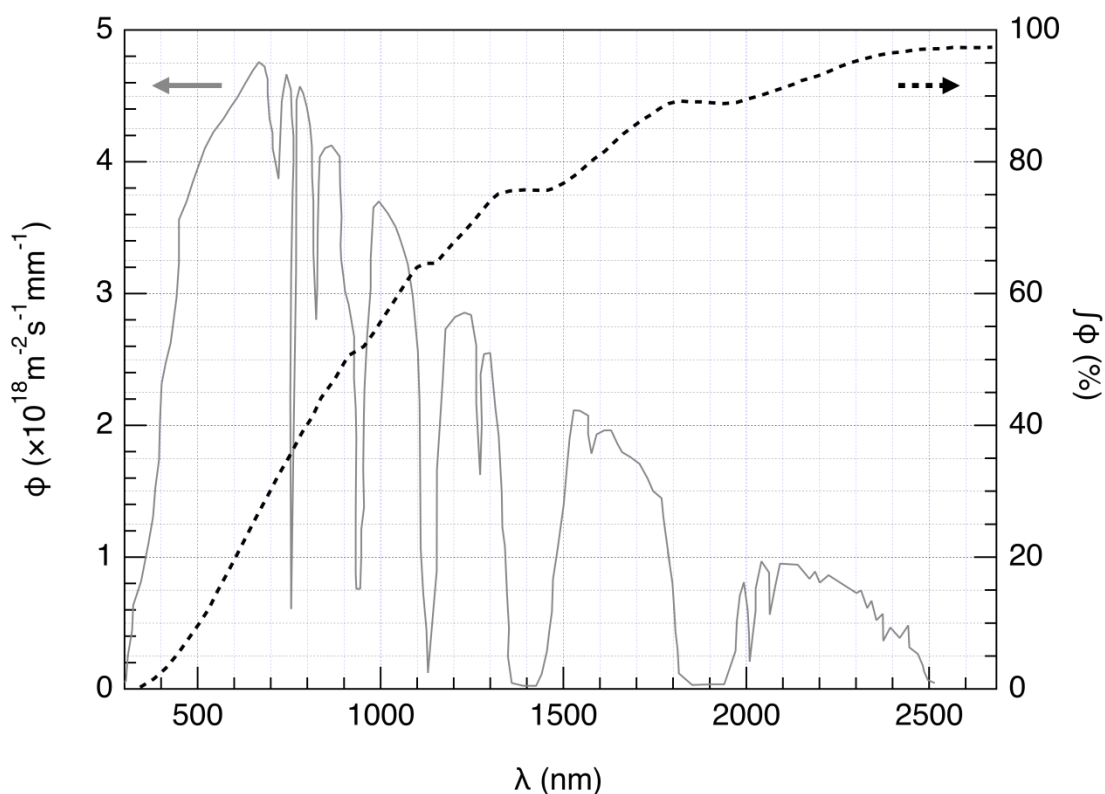
Μια εναλλακτική πρόταση για την ηλεκτρόλυση του νερού, είναι η απ' ευθείας φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Χρησιμοποιεί ένα ημιαγωγό, ο οποίος ενεργοποιείται απορροφώντας φως.



Εικ. 2 – Συνθήκη ενεργοποίησης και δυναμικό ισοδύναμου ηλεκτροδίου για διαφορετικούς ημιαγωγούς.

Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής του νερού.

SHE = Πρότυπο δυναμικό υδρογόνου.



Εικ. 3 – Αριστερός άξονας: Κατανομή της ροής ϕ των φωτονίων από τον ήλιο σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. Ροή φωτονίων είναι ο αριθμός φωτονίων που φτάνουν στον ημιαγωγό ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Ο δεξιός άξονας και η διακεκομμένη γραμμή: η αθροιστική ροή φωτονίων (π.χ. το κλάσμα της ροής φωτονίων που έχουν μικρότερο μήκος κύματος).

6. **Να υπολογίσετε** το κλάσμα της ροής φωτονίων, από τον ήλιο, τα οποία φωτόνια μπορούν να ενεργοποιήσουν κάθε ένα από τους ημιαγωγούς: TiO_2 , CdS , Si . **Να καταγράψετε** όλες τις εξισώσεις και τις μονάδες, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε αυτούς τους υπολογισμούς.

Επεξήγηση / υπολογισμοί:

	Κλάσμα κατά προσέγγιση
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Η ενεργοποίηση ενός ημιαγωγού οδηγεί σε διαφοροποίηση του επιφανειακού δυναμικού, ώστε να μπορεί να λειτουργήσει σαν να είναι δύο ηλεκτρόδια με διαφορετικά δυναμικά.

7. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από την Εικ. 2, **να επιλέξετε**, από την παρακάτω λίστα, τον/τους ημιαγωγό/ους, ο οποίος/οι όταν ενεργοποιηθεί μπορεί να δράσει τόσο ως άνοδος όσο και ως κάθοδος για την αντίδραση διάσπασης του νερού.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Να γράψετε** τον χημικό τύπο του ημιαγωγού, ο οποίος δρα ως κάθοδος και ως άνοδος, και αναμένεται να είναι ο πιο αποτελεσματικός στη διάσπαση του νερού, κάτω από δεδομένη ηλιακή φωτεινότητα.

Πρόσφατα, έχει μελετηθεί η έκλυση H₂ και O₂, όταν ο ημιαγωγός ακτινοβολείται με ηλιακό φως σε $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε p_{atm} . Μετά από πάροδο χρόνου 1 ώρας, $\Delta t = 1\text{ hr}$, ο όγκος του παραγόμενου H₂(g) μετρήθηκε και ήταν $V = 0.37\text{ cm}^3$. Η ισχύς του προσπίπτοντος φωτός είναι $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ και χρησιμοποιείται φωτοηλεκτρόδιο επιφανείας $S = 16\text{ mm}^2$.

9. **Να υπολογίσετε** την απόδοση της ισχύος, η_{direct} για τη μετατροπή.

Υπολογισμοί:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \quad \quad \%$$

Αν δεν μπορείτε να υπολογίσετε την η_{direct} , να χρησιμοποιήσετε την τιμή $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ για τους επόμενους υπολογισμούς.

Θα συγκριθούν οι δύο μέθοδοι μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο: η απ' ευθείας φωτοκαταλυτική και η έμμεση φωτο-ηλεκτρόλυση που συνδυάζει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο και ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Η απόδοση των φωτοβολταϊκών στοιχείων, της αγοράς, είναι περίπου $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Να συγκρίνετε** τις αποδόσεις των δύο μεθόδων η_{direct} και η_{indirect} , χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδια Fe_2O_3 και Pt για την ηλεκτρόλυση.

Υπολογισμοί:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Θεωρητικό πρόβλημα T3 5% του συνόλου	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σύνολο
	Μονάδες	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Βαθμολογία													

Πρόβλημα T3: Αναφορικά με τον χλωριούχο άργυρο

Δεδομένα στους 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7 \text{ και } pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Δυναμικά οξειδοαναγωγής σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου:

$$\text{Πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Φαινομενικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (στο θαλασσινό νερό): } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Μέρος A: Αποσπάσματα από ένα μάθημα χημείας του Louis Joseph Gay-Lussac

Τα παρακάτω αποσπάσματα από ένα μάθημα χημείας του Louis Joseph Gay-Lussac (Γάλλος χημικός και φυσικός, 1778–1850) αναφέρονται σε ορισμένες ιδιότητες του χλωριούχου αργύρου.

Απόσπασμα A: “Θα μιλήσω τώρα για τον χλωριούχο άργυρο, ένα λευκό στερεό. Λαμβάνεται εύκολα με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος σε υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.”

Απόσπασμα B: “Αυτό το άλας είναι άγευστο καθώς είναι αδιάλυτο.”

Απόσπασμα C: “Αυτή η ένωση είναι εντελώς αδιάλυτη τόσο σε αλκοόλη όσο και σε οξέα, εκτός από το πυκνό υδροχλωρικό οξύ στο οποίο διαλύεται εύκολα.”

Απόσπασμα D: “Από την άλλη πλευρά, ο χλωριούχος άργυρος είναι ιδιαίτερα διαλυτός σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας.”

Απόσπασμα E: “Στη συνέχεια, μπορούμε να φτιάξουμε ξανά χλωριούχο άργυρο προσθέτοντας ένα οξύ, το οποίο αντιδρά με την αμμωνία.”

Απόσπασμα F: “Αν χρησιμοποιήσετε ένα μπολ από ασήμι για να εξατμίσετε αλμυρό θαλασσινό νερό, θα παραχθεί ακάθαρτο χλωριούχο νάτριο, αναμεμειγμένο με ένα λευκό στερεό.”

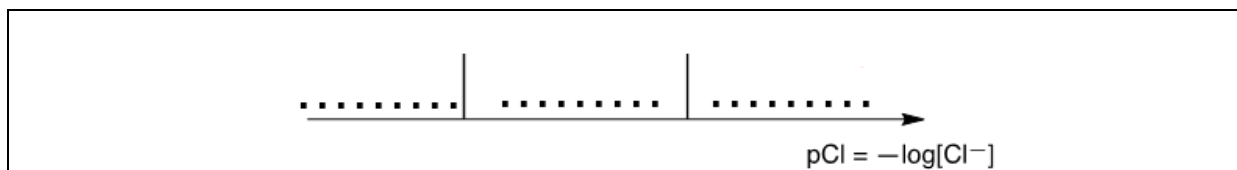
1. **Απόσπασμα A:** Να γράψετε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση σχηματισμού του AgCl(s) .

2. **Απόσπασμα B:** Να υπολογίσετε τη διαλυτότητα του AgCl(s) στο νερό στους 298 K σε mol L^{-1} .

Υπολογισμοί:

$s = \quad \quad \quad \text{mol L}^{-1}$

3. **Απόσπασμα C:** Σε ένα πολύ πυκνό διάλυμα ιόντων χλωρίου, σχηματίζεται ένα καλά καθορισμένο σύμπλοκο με στοιχειομετρία 1:2. Στον ακόλουθο ποιοτικό άξονα (όπου το pCl αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά), να τοποθετήσετε σε κάθε τμήμα, τις χημικές μορφές του αργύρου που επικρατούν (ή υπάρχουν, για τα στερεά). Να μην συμπεριλάβετε τις οριακές (ακραίες) τιμές pCl .



Απόσπασμα D: Όταν προστεθεί αμμωνία στον χλωριούχο άργυρο, σχηματίζεται ένα καλά καθορισμένο σύμπλοκο με στοιχειομετρία n .

4. Να γράψετε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση σύνθεσης του συμπλόκου $[Ag(NH_3)_n]^+$ από χλωριούχο άργυρο και αμμωνία και να υπολογίσετε την αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας.

Χημική εξίσωση:

Υπολογισμοί:

$$K =$$

Εάν δεν μπορέσατε να υπολογίσετε την τιμή της K , τότε να χρησιμοποιήσετε στο υπόλοιπο πρόβλημα την τιμή: $K = 10^{-3}$

5. Προστίθεται αμμωνία σε 0,1 mol χλωριούχου αργύρου σε 1 λίτρο νερού έως ότου εξαφανιστεί πλήρως το ίζημα. Εκείνη τη στιγμή, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. Να προσδιορίσετε τη στοιχειομετρία του συμπλόκου, αγνοώντας την επίδραση της αραίωσης.

Υπολογισμοί:

$$n =$$

6. Να γράψετε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση που αναφέρεται στο **απόσπασμα Ε**.

7. Το θαλασσινό νερό είναι ελαφρώς βασικό και πλούσιο σε οξυγόνο. Σε αυτές τις συνθήκες ο μεταλλικός άργυρος ανάγει το O_2 . Να γράψετε την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση σχηματισμού του στερεού που αναφέρεται στο **απόσπασμα F**. Ο συντελεστής του O_2 να είναι 1. Να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας στους 298 K.

Χημική εξίσωση:

Υπολογισμοί:

$K =$

Μέρος Β: Η μέθοδος Mohr

Η μέθοδος Mohr βασίζεται στην ογκομέτρηση των Cl^- με Ag^+ παρουσία χρωμικού καλίου ($2K^+$, CrO_4^{2-}). Σε όγκο $V_0 = 20.00$ mL ενός διαλύματος χλωριούχου νατρίου άγνωστης συγκέντρωσης C_{Cl} προστίθενται τρεις σταγόνες (~ 0.5 mL) διαλύματος K_2CrO_4 συγκέντρωσης περίπου $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Αυτό το διάλυμα ογκομετρείται στη συνέχεια με νιτρικό άργυρο (Ag^+ , NO_3^-) με $C_{Ag} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, και σχηματίζεται άμεσα ένα στερεό **A**. Ένα κόκκινο ίζημα (στερεό **B**) εμφανίζεται σε $V_{Ag} = 4.30$ mL.

8. **Να γράψετε** τις ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις των δύο αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος. **Να υπολογίσετε** τις αντίστοιχες σταθερές ισορροπίας.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Να ταυτοποιήσετε** τα στερεά.

Στερεό **A**:

Στερεό **B**:

10. **Να υπολογίσετε** την άγνωστη συγκέντρωση C_{Cl} των χλωριούχων ιόντων, στο διάλυμα του χλωριούχου νατρίου.

Υπολογισμοί:

$$C_{\text{Cl}} = \text{mol L}^{-1}$$

Εάν δεν μπορέσατε να υπολογίσετε την τιμή C_{Cl} , τότε να χρησιμοποιήσετε στο υπόλοιπο πρόβλημα την τιμή $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$.

11. **Να υπολογίσετε** τον ελάχιστο όγκο $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ για τον οποίο αρχίζει η καταβύθιση του AgCl(s) .

Υπολογισμοί:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Να υπολογίσετε** τη συγκέντρωση των χλωριούχων ιόντων που απομένουν στο διάλυμα $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ όταν αρχίζει η καταβύθιση του χρωμικού αργύρου. **Να διευκρινίσετε** γιατί τα χρωμικά ιόντα CrO_4^{2-} είναι ένας καλός δείκτης για τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου ισοδύναμου σημείου της ογκομέτρησης, συγκρίνοντας δύο τιμές.

Υπολογισμοί:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Τα ιόντα CrO_4^{2-} είναι ένας καλός δείκτης προσδιορισμού του ισοδύναμου σημείου διότι:

Θεωρητικό Πρόβλημα T4 7% του συνόλου	Ερωτήσεις	1	2	3	4	5	6	7	8	Σύνολο
	Μονάδες	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Βαθμολογία									

Πρόβλημα T4: Από το μπαρούτι στην ανακάλυψη του ιωδίου

Τον 19^ο αιώνα ο Γάλλος επιχειρηματίας B. Courtois ειδικεύτηκε στην παραγωγή νιτρικού άλατος **A** ($M_A(NO_3)_m$), τα οποία χρησιμοποιούνταν στην παραγωγή μπαρουτιού. Αρχικά η ουσία **A** εισαγόταν από την Ασία, αλλά μετά παραγόταν από το νιτρικό άλας **B** ($M_B(NO_3)_n$), με μια αντίδραση αντικατάστασης με την χρήση της ουσίας **C**, η οποία λαμβανόταν από άλγες.

1. Να γράψετε τους χημικούς τύπους των νιτρικών αλάτων **A** και **B**, αν γνωρίζετε ότι είναι άνυδρα άλατα με αλκάλιο ή αλκαλική γαία (M_A και M_B). Ένα από τα δύο νιτρικά άλατα περιέχει λιγότερο από 1% w/w μη μεταλλικές προσμίξεις ενώ το άλλο περιέχει $9 \pm 3\%$ w/w προσμίξεις. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων των M_A και M_B σε μέταλλο είναι 38.4 % w/w και 22.4 % w/w αντίστοιχα. Να καταγράψετε όλους τους υπολογισμούς σας, για να στηρίξετε την απάντησή σας.

A:

και **B:**

Για την παρασκευή του **A**, προστέθηκαν 262.2 g στερεής ουσίας **C** σε ένα διάλυμα που περιέχει 442.8 g της ουσίας **B**. Το **B** βρίσκεται σε περίσσεια. Παράγονται 190.0 g λευκού ιζήματος **D**, τα οποία απομακρύνονται με διήθηση. Το διήθημα εξατμίζεται και το παραγόμενο στερεό μίγμα **E** θερμαίνεται μέχρις ότου η μάζα του δείγματος παραμείνει σταθερή (περιέχει μόνο νιτρώδη NO_2^-). Κατά τη θέρμανση παράγεται μόνο ένα αέριο, το οποίο είναι το οξυγόνο και έχει όγκο 60.48 L στους 0 °C και 1 atm (το μόριο του οξυγόνου συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο).

2. Να υπολογίσετε τη σύσταση % w/w του μίγματος **E** θεωρώντας ότι περιέχει μόνο τις ουσίες **A** και **B** και καθόλου προσμίξεις, και ότι η ουσία **C** παραλαμβάνεται σε άνυδρη μορφή.

% w/w **A**:

και % w/w **B**:

3. Να γράψετε τους χημικούς τύπους των ουσιών **C** και **D** και να γράψετε την ισοσταθμισμένη εξίσωση μεταξύ των **B** και **C**.

C:

και **D:**

Χημική αντίδραση μεταξύ **B** και **C**:

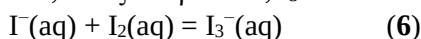
Το 1811, όταν ο Courtois εργαζόταν με τις στάχτες των αλγών, παρατήρησε ότι τα χάλκινα δοχεία καταστρέφονταν πιο γρήγορα από ότι συνήθως. Καθώς μελετούσε αυτό το φαινόμενο, η γάτα του μπήκε στο εργαστήριο και έχυσε το διάλυμα του πυκνού θειικού οξέος στις αποξηραμένες στάχτες των αλγών: Εκλύθηκαν αμέσως ιώδεις ατμοί από το δοχείο (1, το θειικό οξύ είναι οξειδωτική ουσία): το ιώδιο (I_2) μόλις είχε ανακαλυφθεί! Στο ιώδιο οφειλόταν η διάβρωση του χαλκού (2). Επειδή το ιώδιο είχε μεγάλη χρήση στην ιατρική, ο Courtois άνοιξε ένα νέο εργοστάσιο, για να το παράγει από την αντίδραση του χλωρίου με τις άλγες. (3).

Σήμερα, το ιώδιο παράγεται με δύο σύνολα αντιδρώντων (NO_3^- , I^- , H^+) (4) ή (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

4. **Να γράψετε** τις ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις αντιδράσεις 1–5.

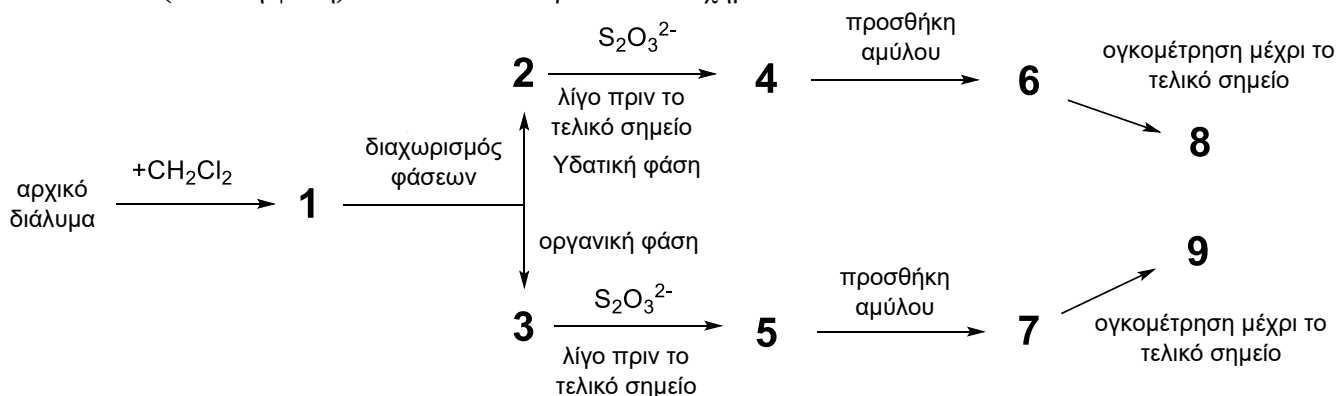
1
2
3
4
5

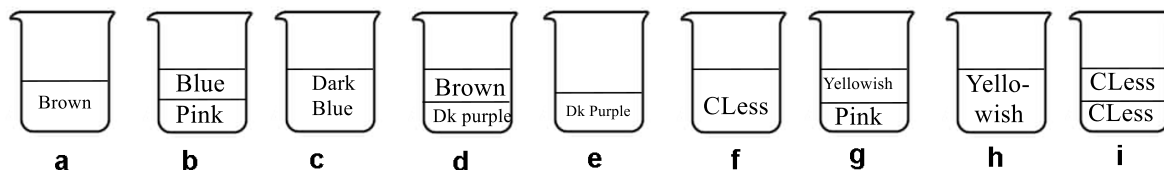
Η διαλυτότητα του ιωδίου στο νερό είναι πολύ μικρή, αλλά αυξάνεται σημαντικά όταν προστεθούν ιωδιούχα ιόντα. Σχηματίζονται ιόντα, όπως το τριϊώδιο, I_3^- :



Η ισορροπία (6) μπορεί να μελετηθεί με εκχύλιση του I_2 με τη χρήση διχλωρομεθανίου. Στην πραγματικότητα τα I^- και I_3^- δεν διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες, ενώ το I_2 διαλύεται, και κατά την εκχύλισή του, η συγκέντρωσή του στη φάση του διχλωρομεθανίου είναι 15 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή του, στο νερό.

Έχει πραγματοποιηθεί το ακόλουθο πείραμα. Για την ετοιμασία του αρχικού διαλύματος, μερικοί κρύσταλλοι στερεού ιωδίου διαλύονται σε 50.0 mL υδατικού διαλύματος ιωδιούχου καλίου (0.1112 g). Στη συνέχεια προστίθενται 50.0 mL διχλωρομεθανίου και το μίγμα ανακινείται έντονα μέχρι να φτάσει σε ισορροπία. Μετά το διαχωρισμό των δύο φάσεων, η κάθε φάση ογκομετρείται παρουσία αμύλου με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου, το οποίο έχει παραχθεί από (14.9080 g πενταένυδρου θειοθειικού νατρίου σε 1.000 L διαλύτη). Καταναλώθηκαν 16.20 mL (οργανική φάση) και 8.00 mL (υδατική φάση). Η διαδικασία παριστάνεται σχηματικά πιο κάτω:





CLess = colourless Dk = dark

a Brown= καφέ, **b** Blue= μπλε, Pink= ροζ **c** Dark blue = σκούρο μπλε, **d** Brown= καφέ, **e** dark purple= σκούρο ιώδες, **f** Cless= άχρωμο, **g** Yellowish = κίτρινο, Pink= ροζ **h** Yellowish = κίτρινο, **i** Cless= άχρωμο, Cless= άχρωμο

5. **Να αντιστοιχίσετε** τα βήματα της διαδικασίας στο πιο πάνω σχήμα με ένα από γράμματα (**a-i**), τα οποία αναφέρονται στα χρώματα των δοχείων.

Βήμα	Εικόνα δοχείου
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Να γράψετε** τις ισοσταθμισμένες εξισώσεις για τις δύο πιθανές χημικές αντιδράσεις, κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης της υδατικής φάσης, μεταξύ των διαφορετικών μορφών του ιωδίου και του θειοθειικού νατρίου.

7. **Να υπολογίσετε** τη μάζα του ιωδίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του αρχικού διαλύματος.

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

8. Να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας K° για την χημική ισορροπία της αντίδρασης (6).

$$K^{\circ} =$$

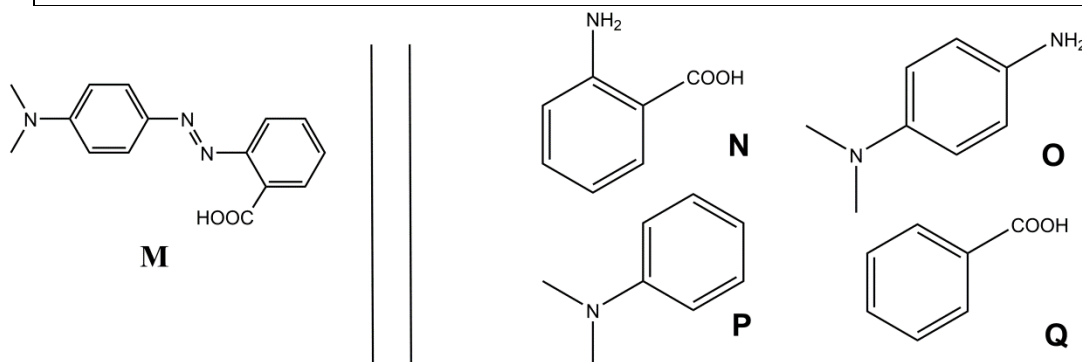
Θεωρητικό Πρόβλημα T5 8% του συνόλου	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σύνολο
	Μονάδες	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Βαθμολογία													

Πρόβλημα T5: Σύμπλοκα αζωβενζολίου με β-κυκλοδεξτρίνη για το σχηματισμό νανομηχανών

Οι νανομηχανές είναι μοριακές δομές, οι οποίες επιτρέπουν τη μετατροπή μιας πηγής ενέργειας σε νανοκινήσεις για διάφορες εφαρμογές όπως η μεταφορά φαρμάκων. Πάρα πολλές νανομηχανές χρησιμοποιούν τον ισομερισμό των αζωενώσεων ($R-N=N-R'$) με την επίδραση ακτινοβολίας.

1. Να σχεδιάσετε τα στερεοϊσομερή του αζωβενζολίου ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) και να σχεδιάσετε τη γραμμή μεταξύ των δύο πιο απομακρυσμένων ατόμων του άνθρακα. Να συγκρίνετε τις δύο αποστάσεις (d_{trans} και d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Σύγκριση: d_{trans}	d_{cis}



Εικ. 1 – Πιθανά αντιδρώντα για τη σύνθεση της **M**.

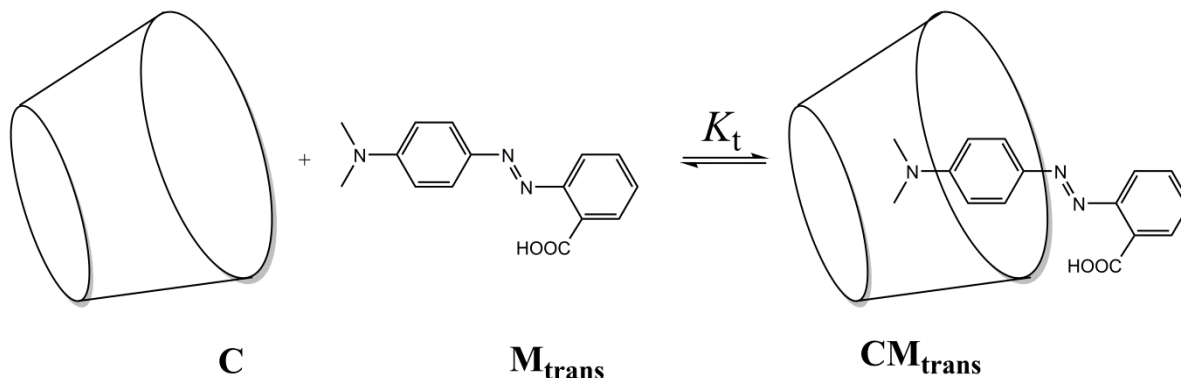
2. Η **M** μπορεί να παρασκευαστεί σε δύο στάδια από απλά αντιδρώντα (Εικ. 1). Να επιλέξετε ανάμεσα από τα προταθέντα αντιδρώντα (**N** μέχρι **Q**) αυτά, τα οποία μπορούν να συνθέσουν τη **M** με μεγάλη τοποεκλεκτικότητα. Το νιτρώδες νάτριο σε ψυχρό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο στο πρώτο στάδιο της παρασκευής.

Αντιδρώντα:

και

Προσδιορισμός της σταθεράς σχηματισμού K_t

Η β-κυκλοδεξτρίνη (**C**, Εικ. 2) είναι ένα κυκλικό επταμερές της γλυκόζης, το οποίο μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα εγκλεισμού (inclusion complexes) με αζωενώσεις. Στις ερωτήσεις 3 έως 6, θα προσδιορίσουμε φασματοσκοπικά τη σταθερά σχηματισμού K_t , που αναφέρεται στο σχηματισμό του συμπλόκου εγκλεισμού CM_{trans} όπως απεικονίζεται στην Εικ. 2.



Εικ. 2 – Σχηματισμός συμπλόκου εγκλεισμού CM_{trans} .

Παρασκευάζεται μια σειρά διαλυμάτων με ανάμειξη της **C** και του M_{trans} σε διάφορες αναλογίες, έτσι ώστε να έχουν αρχικές συγκεντρώσεις $[C]_0$ και $[M_{trans}]_0$. Η $[M_{trans}]_0$ είναι η ίδια για όλα τα διαλύματα, ενώ η $[C]_0$ διαφέρει. Παρακολουθήσαμε, σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, την μεταβολή της τιμής της διαφοράς στην απορρόφηση ΔA , μεταξύ των απορροφήσεων του κάθε διαλύματος και του διαλύματος που περιέχει μόνο M_{trans} . Οι μοριακοί συντελεστές απορρόφησης των CM_{trans} και M_{trans} , συμβολίζονται με $\epsilon_{CM_{trans}}$ και $\epsilon_{M_{trans}}$, αντίστοιχα. Το L είναι το μήκος της οπτικής διαδρομής μέσα από το δείγμα. Η απορρόφηση της **C** (ϵ_C) είναι αμελητέα.

3. Να αποδείξετε ότι $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ και να εκφράσετε το α σε σχέση με την/τις γνωστή/ές σταθερά/ές, που σας έχουν δοθεί πιο πάνω.

Απόδειξη:

$$\alpha =$$

4. **Να αποδείξετε** ότι, όταν η **C** είναι σε πολύ μεγάλη περίσσεια σε σχέση με το **M_{trans}** (π.χ. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), η συγκέντρωση της **C** μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερή, $[C] \simeq [C]_0$.

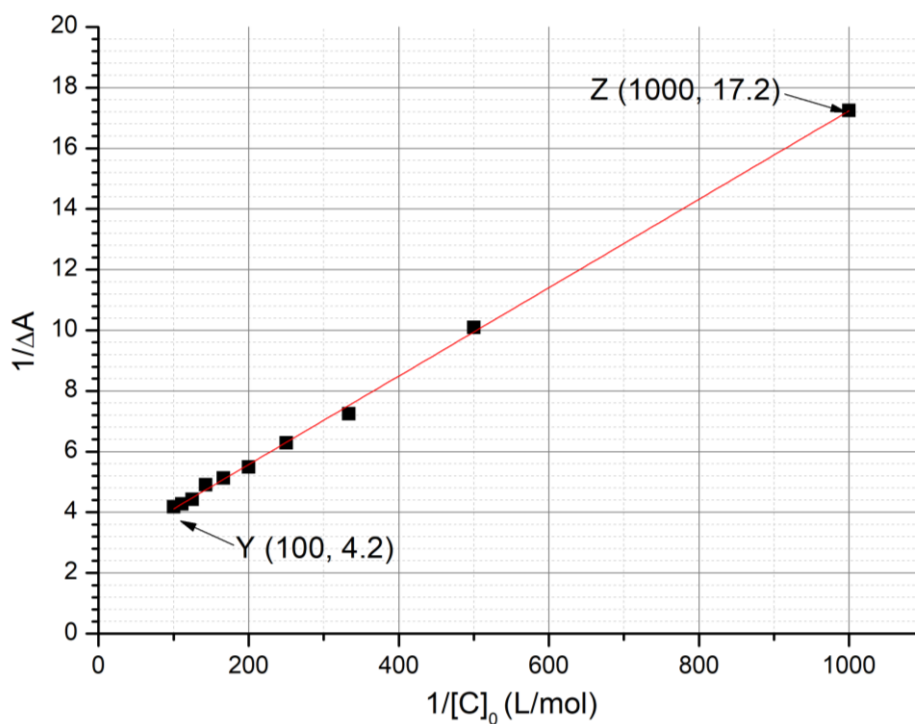
Απόδειξη:

5. **Να αποδείξετε** ότι, όταν η **C** είναι σε πολύ μεγάλη περίσσεια σε σχέση με το **M_{trans}** (π.χ. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), ισχύει $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ και να **εκφράσετε** το β σε συνάρτηση την/τις σταθερά/ές, και την/τις αρχική/ές συγκέντρωση/εις.

Απόδειξη:

$$\beta =$$

6. Να υπολογίσετε την K_t χρησιμοποιώντας την παρακάτω πειραματική καμπύλη (Εικ. 3).



Εικ. 3 – Εξέλιξη του $1/\Delta A$ ως συνάρτηση του $1/[C]_0$.

Υπολογισμοί:

$$K_t =$$

Προσδιορισμός της σταθεράς σχηματισμού K_c

Στις ερωτήσεις 7 έως 9, θα προσδιορίσουμε τη σταθερά σχηματισμού K_c , η οποία αναφέρεται στο σχηματισμό συμπλόκου εγκλεισμού με το $\mathbf{M}_{cis}$, $\mathbf{CM}_{cis}$, μελετώντας την κινητική της αντίδρασης. Ένα δείγμα το οποίο περιέχει μόνο $\mathbf{M}_{trans}$ ακτινοβολείται, και παράγει μια γνωστή ποσότητα $\mathbf{M}_{cis}$, το $[\mathbf{M}_{cis}]_0$. Μετά το $\mathbf{M}_{cis}$ (ελεύθερο ή ενωμένο στο σύμπλοκο εγκλεισμού) με θέρμανση ισομεριώνεται σε $\mathbf{M}_{trans}$. Στην απουσία της $\mathbf{C}$, η ισομερείωση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με σταθερά k_1 . Όλες οι ισορροπίες συμπλοκοποίησης είναι ταχύτερες από την ισομερείωση. Τα στάδια που ακολουθούνται σε αυτό το πείραμα φαίνονται στην Εικ. 4.

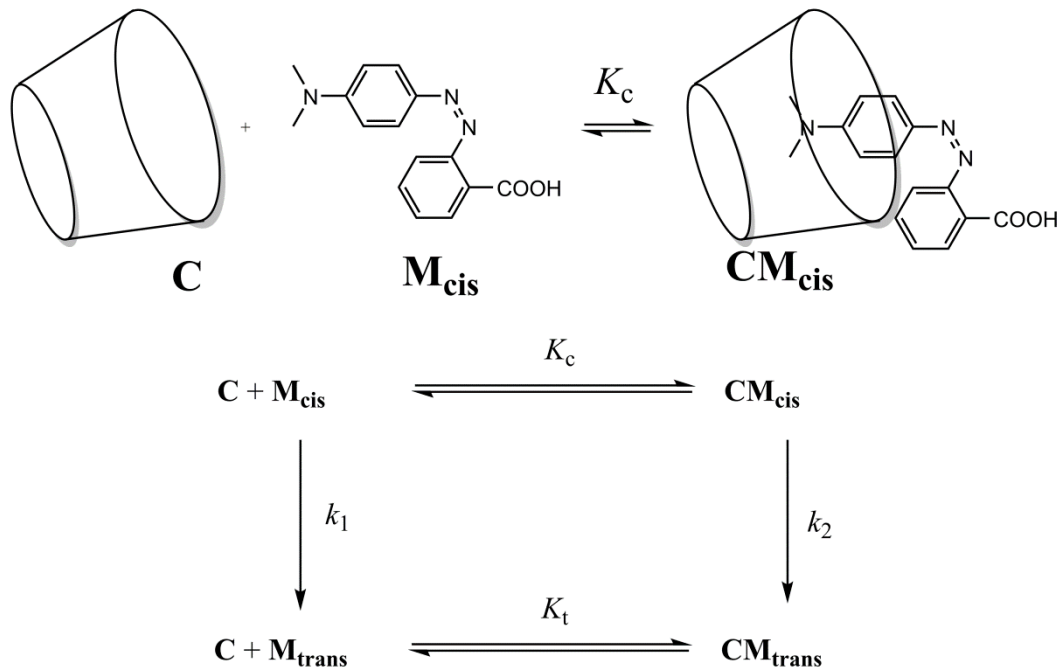


Fig. 4 – Τα στάδια ισομερείωσης της $\mathbf{M}_{cis}$ παρουσία της $\mathbf{C}$.

Η ταχύτητα κατανάλωσης r της ολικής ποσότητας $\mathbf{M}_{cis}$ (ελεύθερης ή συνδεδεμένης) ορίζεται ως:

$$r = k_1[\mathbf{M}_{cis}] + k_2[\mathbf{CM}_{cis}]$$

Πειραματικά, η r φαίνεται να ακολουθεί μια κινητική πρώτης τάξης με σταθερά ταχύτητας k_{obs} :

$$r = k_{obs}([\mathbf{M}_{cis}] + [\mathbf{CM}_{cis}])$$

7. Να αποδείξετε ότι $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$ και να εκφράσετε τα γ και δ σε συνάρτηση με τη/τις γνωστή/ές σταθερά/ές.

Απόδειξη:

$$\gamma =$$

και

$$\delta =$$

8. **Να επιλέξετε** σε ποια/ες κατάσταση/εις ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$, ο οποίος αντιστοιχεί στο k_{obs} εκφράζεται από τον τύπο:

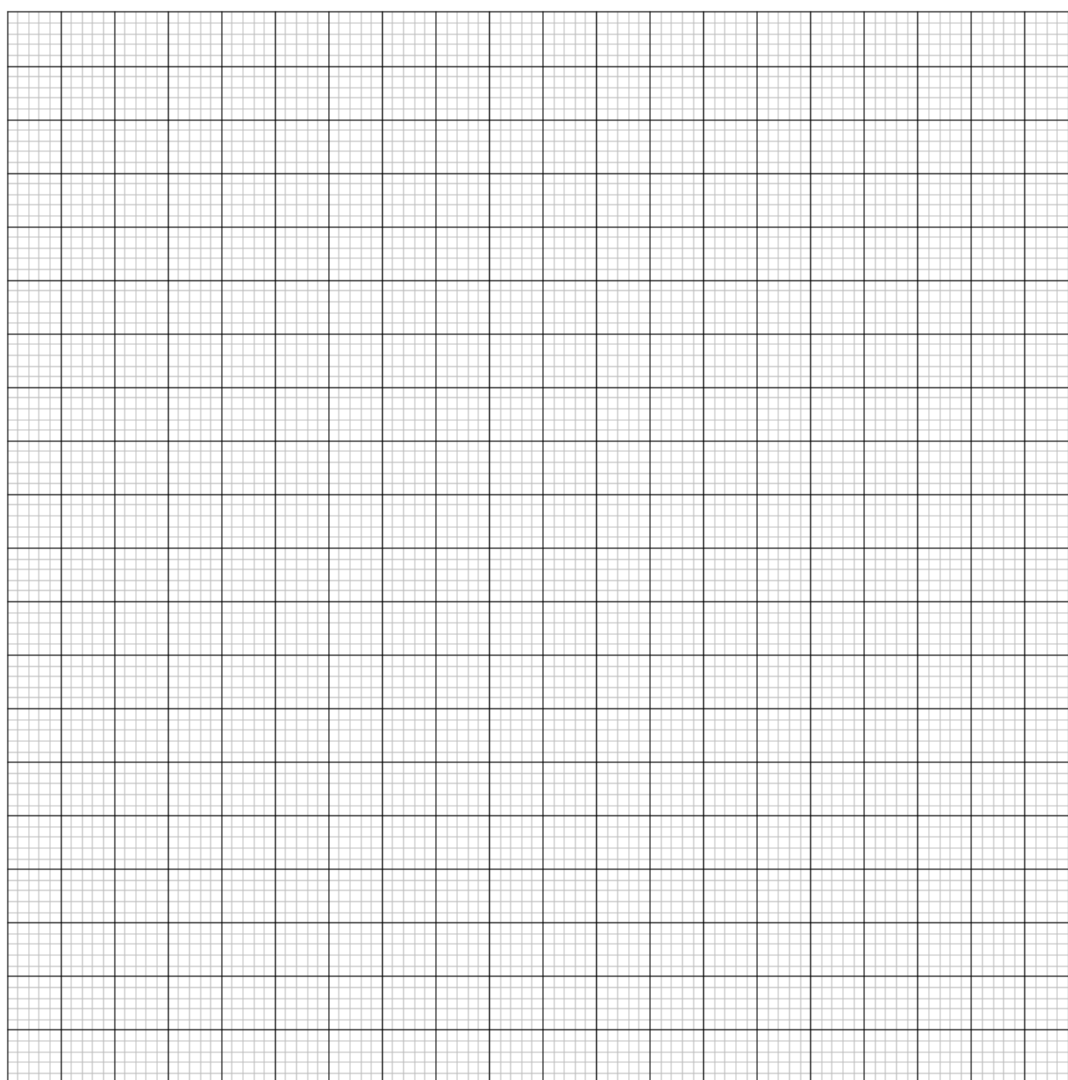
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ δίνεται ότι $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$. **Να συμπεριλάβετε** στην απάντησή σας, όλους τους υπολογισμούς.

- ☐ Πολύ αργή ισομερείωση του M_{cis} μέσα στην κυκλοδεξτρίνη
- ☐ Πολύ αργή ισομερείωση του ελεύθερου M_{cis}
- ☐ Το CM_{cis} είναι πολύ σταθερό
- ☐ Το CM_{trans} είναι πολύ σταθερό

Απόδειξη:

9. Θεωρώντας ότι ισχύουν τα δεδομένα της ερώτησης 8, **να προσδιορίσετε** την K_c από την ευθεία παλινδρόμησης [linear regression], χρησιμοποιώντας τα παρακάτω δεδομένα. Η ευθεία μπορεί να κατασκευαστεί είτε χρησιμοποιώντας την υπολογιστική μηχανή είτε να εξαχθεί από τη γραφική παράσταση.

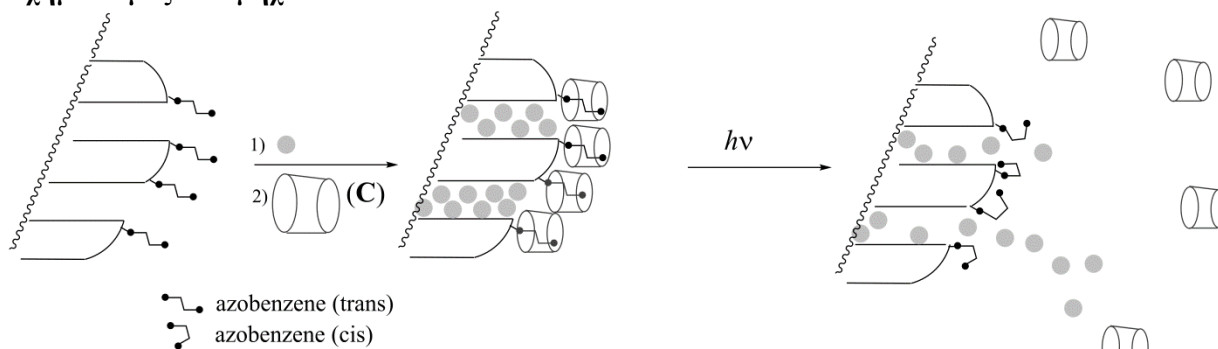
$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Εξίσωση ευθείας παλινδρόμησης:

$$K_c =$$

Σχηματισμός νανομηχανών



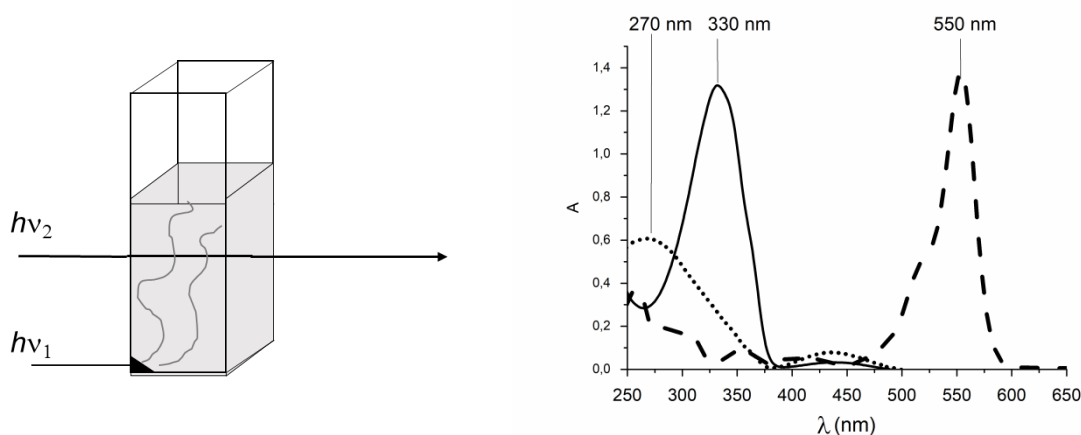
Εικ. 5 – Διάσπαση ενός συμπλόκου εγκλεισμού αζωβενζολίου και κυκλοδεξτρίνης με ισομερείωση, παρουσία φωτός, η οποία μπορεί να επιτρέψει τη μεταφορά μιας χρωστικής (γκρίζοι κύκλοι)

Μια άλλη ένωση του αζωβενζολίου (για την οποία $K_c \ll K_t$), βρίσκεται αρχικά στην *trans* μορφή, έχει συνδεθεί ομοιοπολικά σε οξείδιο του πυριτίου (Εικ. 5). Οι πόροι του οξειδίου του πυριτίου γεμίζονται με μια χρωστική (ροδαμίνη Β, γκρίζοι κύκλοι στην εικ. 5). Με την προσθήκη της **C**, σχηματίζεται ένα σύμπλοκο εγκλεισμού, το οποίο φράσσει τους πόρους και δεν επιτρέπει την απελευθέρωση της χρωστικής.

10. **Να επιλέξετε** τις πιο κατάλληλες συνθήκες (μόνο μια επιλογή) έτσι ώστε η χρωστική, η οποία είναι εγκλωβισμένη μέσα στους πόρους, οι οποίοι πόροι είναι φραγμένοι λόγω της παρουσίας της **C**, να μπορεί να απελευθερωθεί μόνο με ακτινοβολήση.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ και $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ και $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Η σκόνη αζωβενζολίου-οξειδίου του πυριτίου, γεμάτη με χρωστική εισάγεται στη γωνία μιας κυψελίδας (Εικ. 6), με τρόπο ώστε αυτή η σκόνη να μην μπορεί να εισέλθει στο διάλυμα. Η σκόνη ακτινοβολείται με φως μήκους κύματος λ_1 , η οποία πυροδοτεί την απελευθέρωση της χρωστικής από τους πόρους. (Εικ. 5). Για να παρακολουθήσουμε αυτή την απελευθέρωση με φασματοσκοπία απορρόφησης μετρούμε την απορρόφηση του διαλύματος σε μήκος κύματος λ_2 .



Εικ. 6 – Αριστερά: πειραματική διάταξη, η οποία χρησιμοποιείται στην παρακολούθηση της απελευθέρωσης της χρωστικής. Δεξιά: φάσμα απορρόφησης του *trans*-αζωβενζολίου (συνεχής γραμμή), *cis*-αζωβενζόλιο (γραμμή με τελείες) και ροδαμίνη Β (διακεκομμένη γραμμή).

11. **Να υπολογίσετε** το λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Να υπολογίσετε** το λ_2 .

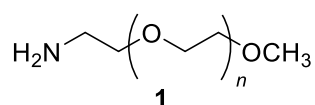
$\lambda_2 =$ nm

Θεωρητικό πρόβλημα T6	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Σύνολο
	Μονάδες	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8% του συνόλου	Βαθμολογία										

Πρόβλημα T6: Χαρακτηρισμός ενός συμπολυμερούς κατά συστάδες (block-copolymer)

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες [block-copolymers], που λαμβάνονται με σύνδεση διαφορετικών πολυμερών (blocks), έχουν μοναδικές ιδιότητες, όπως την ικανότητα αυτό-οργάνωσης. Σε αυτό το πρόβλημα, μελετάται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενός τέτοιου μακρομορίου.

Μελέτη της πρώτης συστάδας (block)

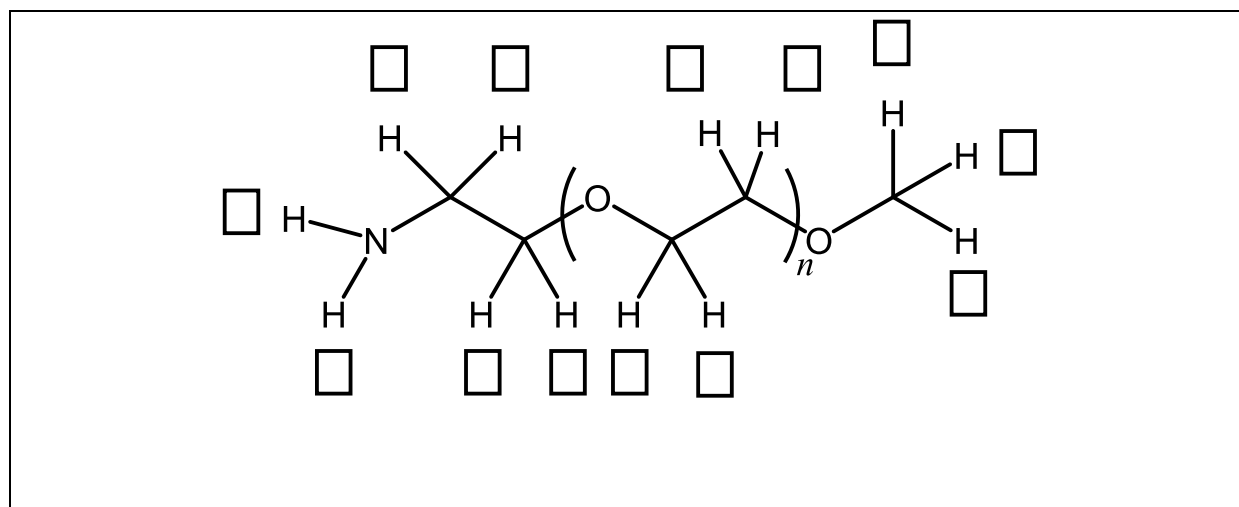


Στο πρώτο μέρος, θα μελετήσουμε το υδατοδιαλυτό ομοπολυμερές **1** (α-methoxy-ω-aminopolyethyleneglycol). Το φάσμα ^1H NMR του **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) περιλαμβάνει τις παρακάτω κορυφές:

Ένδειξη	δ (ppm)	Εμβαδό επιφάνειας κορυφής
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Πίνακας 1, *παρουσία D_2O , η κορυφή στα 2.7 ppm εξαφανίζεται.

- Να γράψετε** στα παρακάτω πλαίσια, τα γράμματα (a, b, c, d) του Πίνακα 1 που αναφέρονται στα αντίστοιχα υδρογόνα των κορυφών του ^1H NMR.



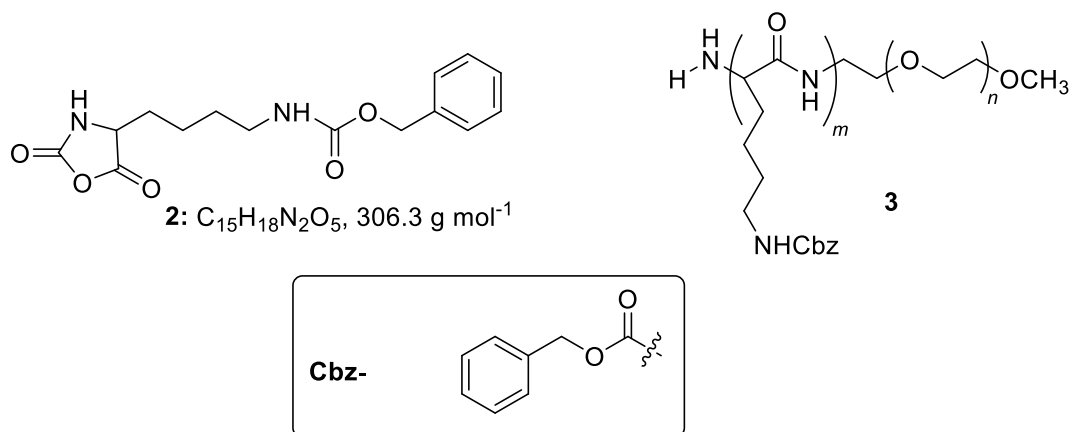
2. **Να εκφράσετε** τον μέσο βαθμό πολυμερισμού n ως συνάρτηση του εμβαδού επιφάνειας ολοκλήρωσης $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ της κορυφής του NMR της επαναλαμβανόμενης μονάδας και του εμβαδού της επιφάνειας ολοκλήρωσης A_{OCH_3} της κορυφής του NMR της τελικής ομάδας μεθυλίου. **Να υπολογίσετε** το n .

$$n =$$

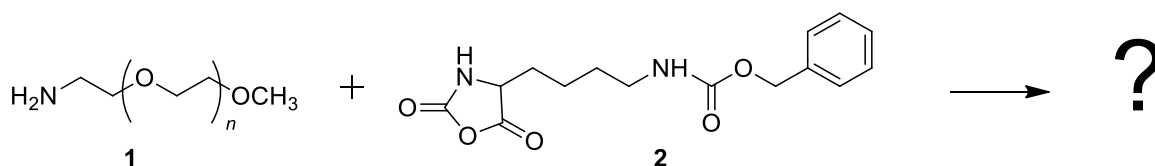
Εάν δεν μπορέσατε να υπολογίσετε το n , τότε να χρησιμοποιήσετε την τιμή $n = 100$ στο υπόλοιπο πρόβλημα.

Μελέτη ενός δισυσταδικού (diblock) συμπολυμερούς

Η σύνθεση μιας δεύτερης συστάδας (block) του συμπολυμερούς από μια αντίδραση του **1** με το **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Αυτό παράγει το συμπολυμερές κατά συστάδες **3**.

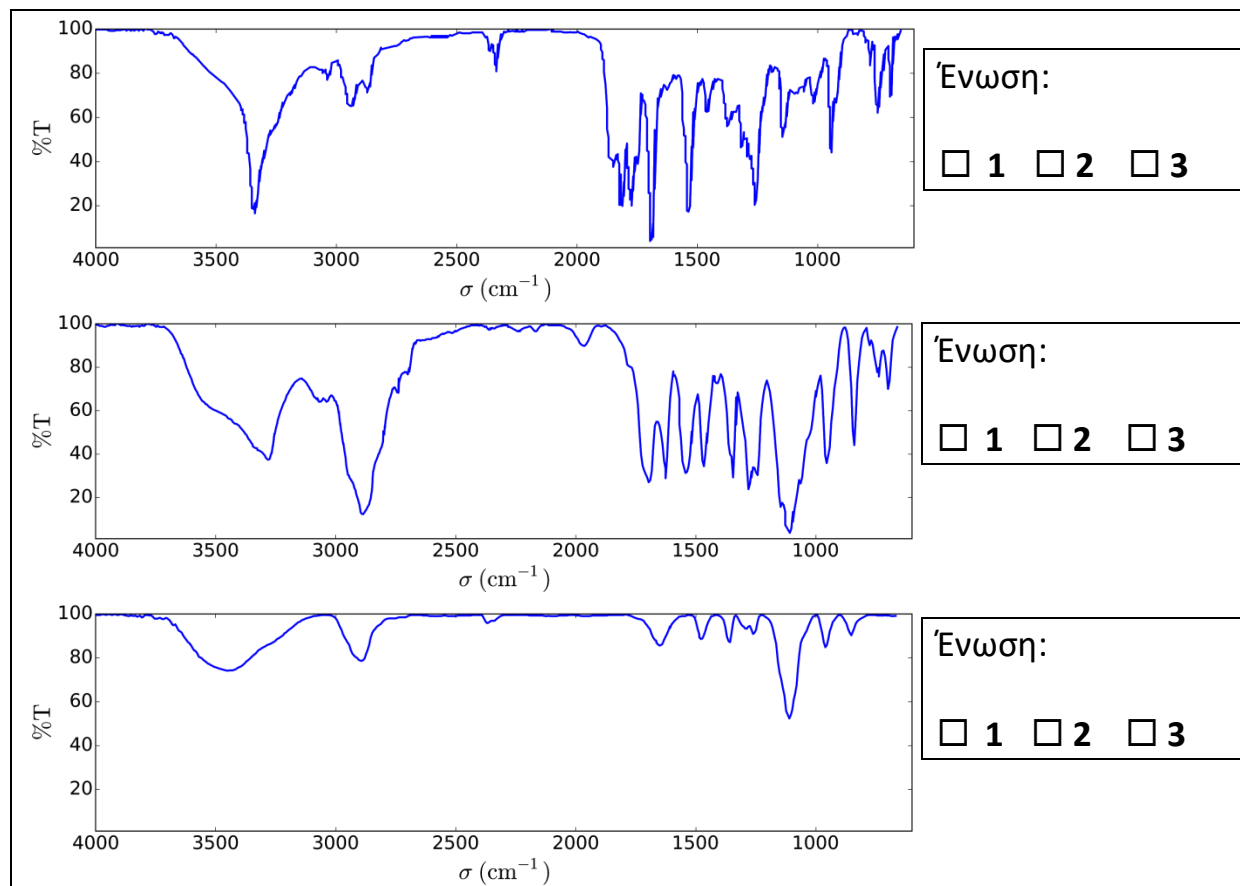


3. **Να γράψετε** το ενδιαμέσο της αντίδρασης που παράγεται στο πρώτο στάδιο της προσθήκης του **1** στο **2**. Το δεύτερο στάδιο του μηχανισμού οδηγεί στο σχηματισμό ενός αέριου μορίου, **G**. **Να γράψετε** τον μοριακό του τύπο.

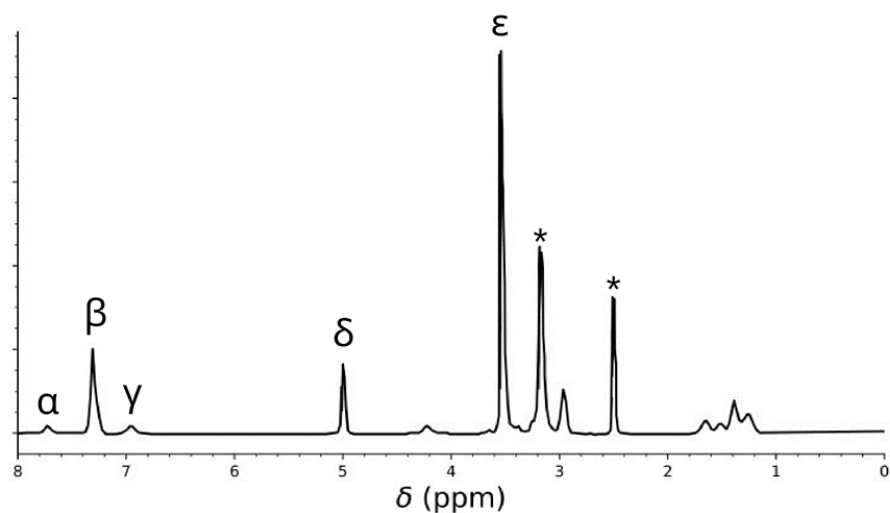


G:

4. Πραγματοποιούνται μετρήσεις υπέρυθρου (IR) για τον χαρακτηρισμό των ενώσεων. Να επιλέξετε σε ποια από τις ενώσεις **1**, **2** και **3** αντιστοιχεί το κάθε ένα από τα τρία παρακάτω φάσματα IR.



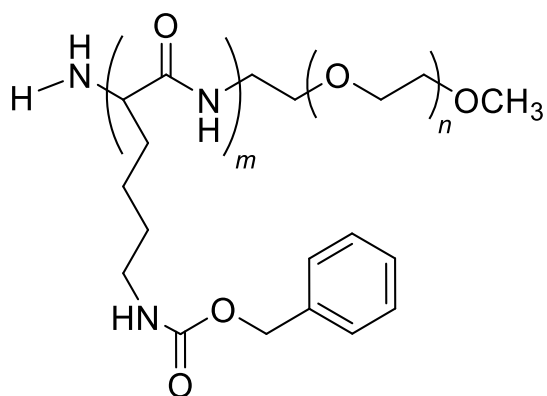
5. Το φάσμα ¹H NMR του συμπολυμερούς **3** (σε DMSO-*d*₆, στους 60 °C, 500 MHz) δίνεται στην εικόνα 1. Χρησιμοποιώντας κάποιες ή όλες τις κορυφές καθώς και τα εμβαδά των επιφανειών κορυφής που αναγράφονται στον Πίνακα 2, να υπολογίσετε το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό M_n , χρησιμοποιώντας το *n* από την ερώτηση 2. Στους υπολογισμούς σας να κυκλώσετε τις ομάδες των ατόμων που χρησιμοποιήσατε και να γράψετε τα αντίστοιχα σύμβολά τους (α, β...).



Πίνακας 2

Κορυφή	Εμβαδό επιφάνειας κορυφής
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ε	622

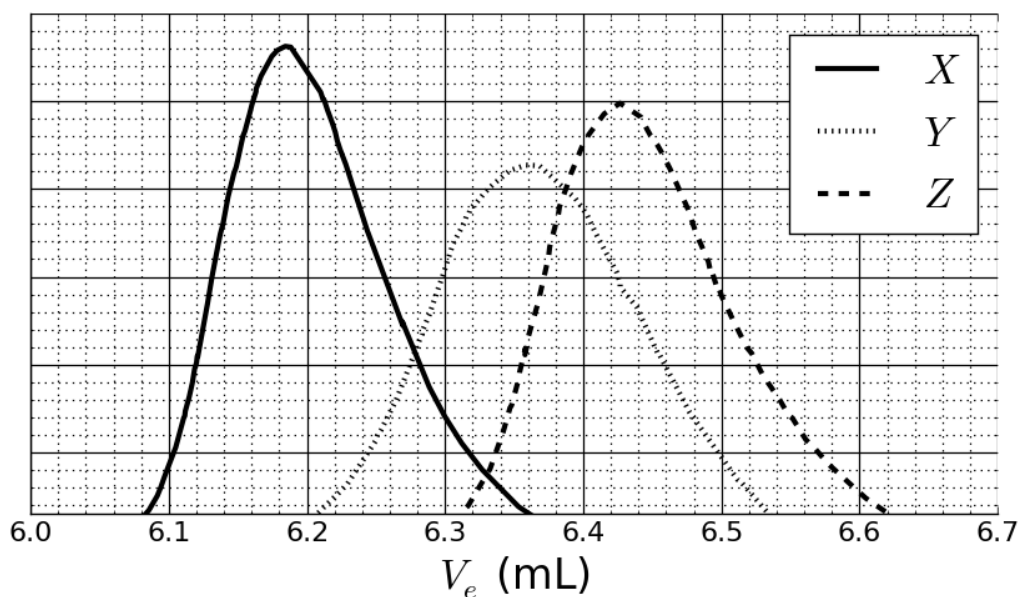
Εικόνα 1 – Οι κορυφές που έχουν * αναφέρονται στον διαλύτη και το νερό.



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Δώστε την απάντησή σας με δύο δεκαδικά ψηφία.

Αυτή η αντίδραση του **1** με το **2** παράγει το συμπολυμερές **3a** μετά από 20 h, το **3b** μετά από 25 h και το **3c** μετά από 30 h όταν η αντίδραση πραγματοποιηθεί στους 40 °C. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (SEC) παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.



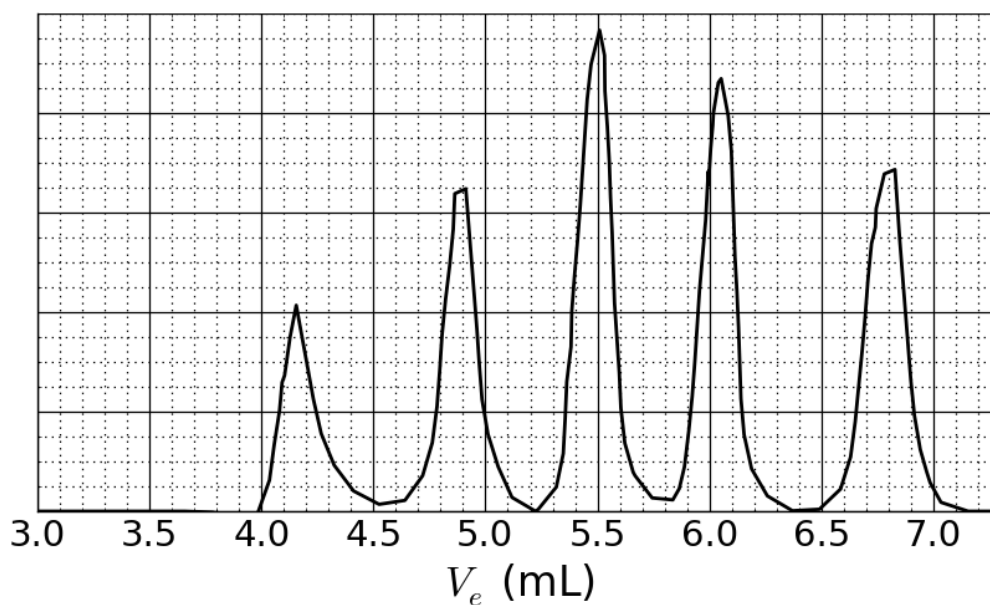
Εικόνα 2 – Γραφήματα χρωματογραφίας SEC των **3a**, **3b** και **3c** σε συνάρτηση του όγκου έκλουσης, V_e .

6. Να σημειώσετε σε ποια από τις κορυφές της Εικόνας 2 αντιστοιχούν τα συμπολυμερή **3a**, **3b** και **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα πρότυπων πολυμερών με γνωστές μάζες (3, 30, 130, 700 και 7000 kg mol⁻¹) (Εικόνα 3).

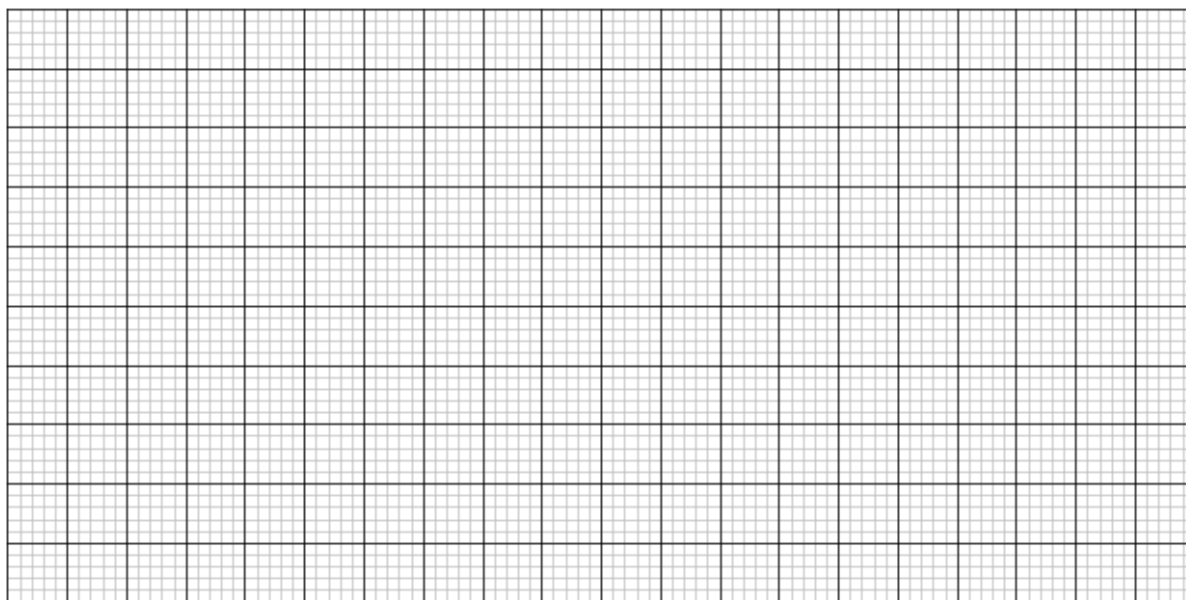
Ο λογάριθμος της μοριακής μάζας είναι μια γραμμική συνάρτηση του όγκου έκλουσης, V_e .



Εικόνα 3 – Γράφημα χρωματογραφίας SEC του μίγματος των πρότυπων.

7. Με βάση τις καμπύλες SEC στις Εικόνες 2 και 3, να προσδιορίσετε την τιμή V_e του πολυμερούς που αντιστοιχεί στην καμπύλη X και να την χρησιμοποιήσετε για να υπολογίσετε τον βαθμό πολυμερισμού m της δεύτερης συστάδας (block) του. Να γράψετε αναλυτικά τους υπολογισμούς σας. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε την υπολογιστική μηχανή ή να σχεδιάσετε μια γραφική παράσταση.

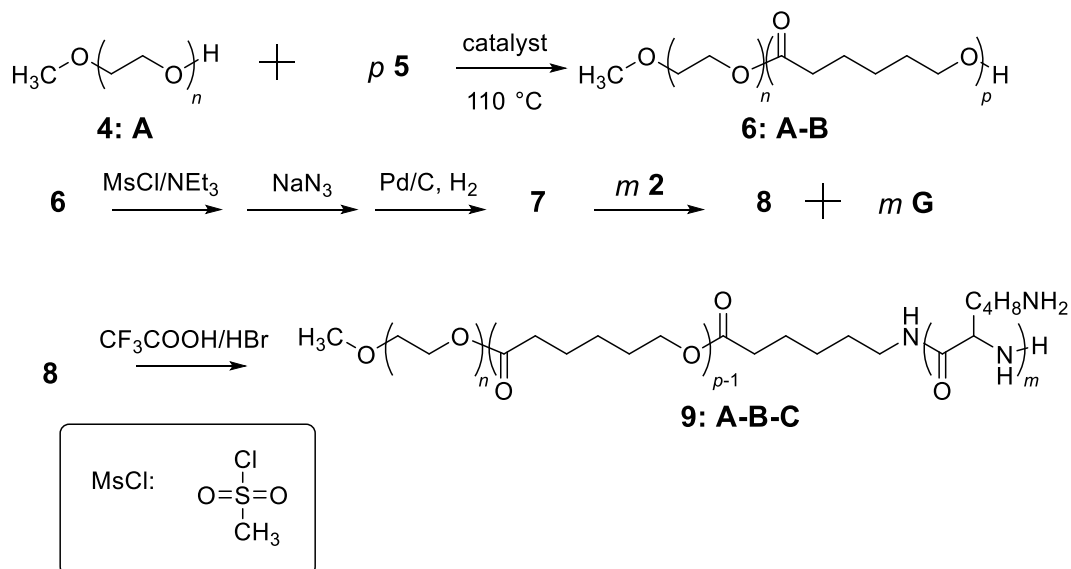
$V_e =$ mL



$$m =$$

Σύνθεση ενός τρισυσταδικού (triblock) συμπολυμερούς

Για βιολογικές εφαρμογές που περιλαμβάνουν το σχηματισμό μικκυλίων, μπορεί να παρασκευαστεί ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές **9**, με την εισαγωγή μιας ενδιάμεσης συστάδας, **B**, χρησιμοποιώντας το μονομερές **5**.



8. Να σχεδιάσετε τις δομές των **5**, **7** και **8**.

5 (δεν παρατηρούνται άλλα προϊόντα εκτός από το **6:A-B**)

7 (παράγεται ένα αέριο στο τελικό στάδιο)

8

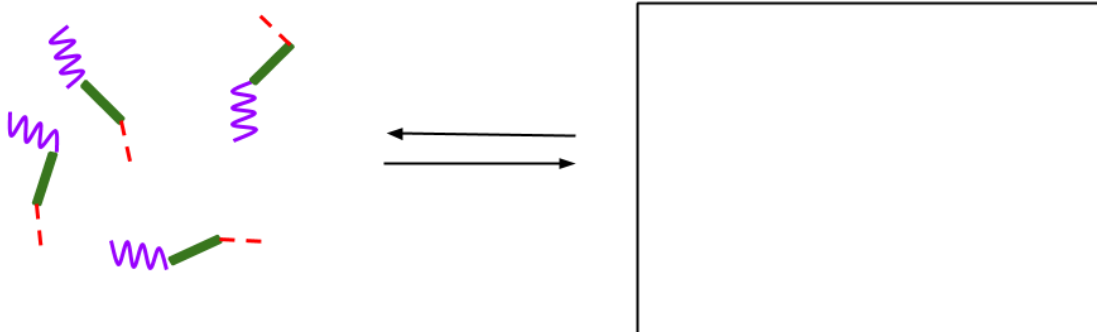
9. Τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή, όπως το **9: A-B-C**, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ιατρικές εφαρμογές, καθώς αυτό-οργανώνονται σε μικκύλια στο νερό ($\text{pH} = 7$) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεταφορείς φαρμάκων. Να επιλέξετε σε κάθε μία συστάδα του συμπολυμερούς τη σωστή της ιδιότητα. Να σχεδιάσετε στο παρακάτω πλαίσιο ένα μικκύλιο με 4 μόνο αλυσίδες πολυμερούς.

A: ☐ υδρόφοβο ☐ υδρόφιλο
 B: ☐ υδρόφοβο ☐ υδρόφιλο
 C: ☐ υδρόφοβο ☐ υδρόφιλο

A 

B 

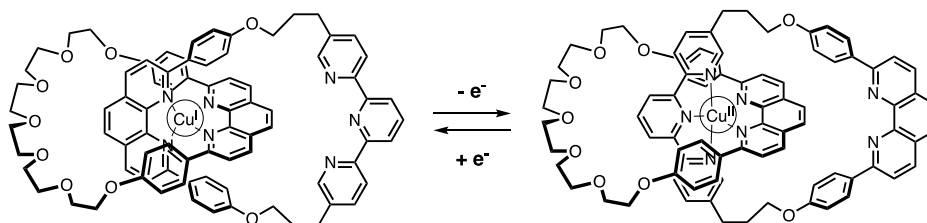
C 



Πρόβλημα Τ7 6% του συνόλου	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Σύνολο
	Μονάδες	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Βαθμολογία												

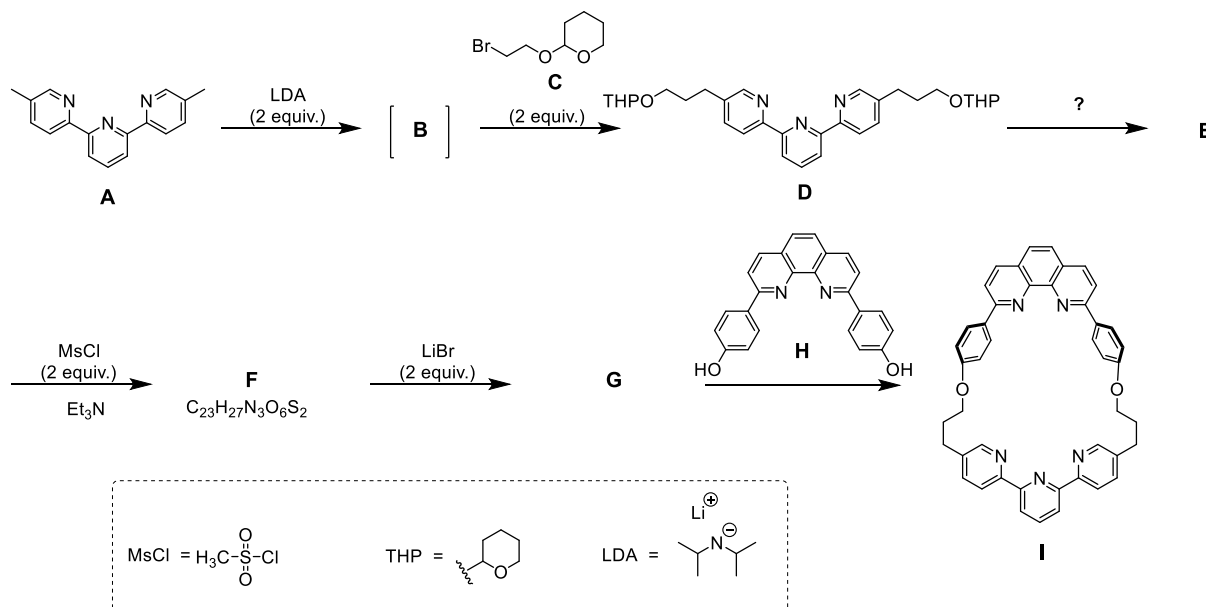
Πρόβλημα Τ7: Η κίνηση του δακτυλίου στο [2]κατενάνιο [[2]catenane]

Το 2016, το Βραβείο Nobel στη Χημεία δόθηκε στον P. Sauvage, στον Sir J. F. Stoddart και στον B. L. Feringa "για το σχεδιασμό και την παρασκευή των μοριακών μηχανών". Ένα παράδειγμα είναι το [2]catenane. Το μόριο αποτελείται από δύο συζευγμένους δακτυλίους. Το σύστημα περιέχει ένα δακτύλιο ο οποίος περιέχει ένα μόνο δισχιδή υποκαταστάτη τη phenanthroline και ο δεύτερος δακτύλιος περιέχει δύο υποκαταστάτες: την phenanthroline και την terpyridine (τρισχιδής υποκαταστάτης). Το ιόν του χαλκού μπορεί να συμπλέκεται μόνο με ένα υποκαταστάτη από κάθε δακτύλιο. Ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του χαλκού (+I ή +II), μπορεί να υπάρξουν δύο διαμορφώσεις (Εικόνα 1).



Εικόνα. 1 – Οι δύο διαμορφώσεις των συμπλόκων του χαλκού με το [2]catenane.

Η σύνθετική πορεία των δακτυλίων είναι η ακόλουθη:



1. Να σχεδιάσετε τη δομή του B.

B

2. Να σχεδιάσετε τις δομές των **E**, **F** και **G**.

E

F

G

3. Να επιλέξετε τον συνδυασμό των αντιδραστηρίων ο οποίος παράγει το **E** από το **D**.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Στη συνθετική πορεία το MsCl χρησιμοποιείται ως:

- ☐ αποχωρούσα ομάδα, [leaving group]
- ☐ προστατευτική ομάδα, [protecting group]
- ☐ απενεργοποιητής, [deactivating group]
- ☐ κατευθυντήρια ομάδα, [directing group]

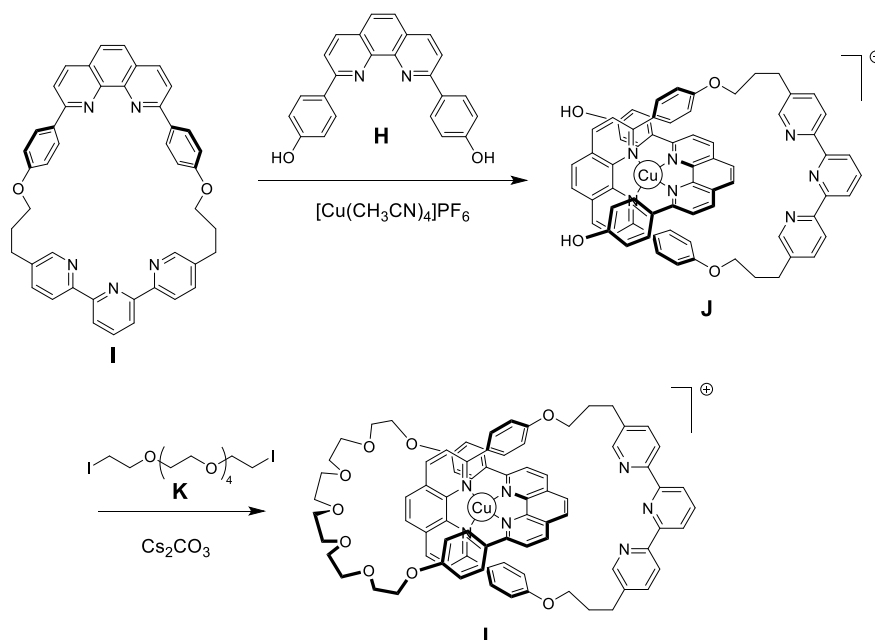
5. Το **G** παράγεται από την αντίδραση της **F** με το LiBr σε διαλύτη ακετόνη. Η αντίδραση είναι:

- ☐ Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση
- ☐ Πυρινόφιλη αρωματική υποκατάσταση
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Να γράψετε** τη μεταβατική κατάσταση [transition state] για το στάδιο που καθορίζει τη ταχύτητα [rate-determining step] της αντίδρασης $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$, δείχνοντας τη τρισδιάστατη απεικόνιση του [3D geometry]. Να σχεδιάσετε μόνο το ένα τμήμα του μορίου όπου γίνεται η αντίδραση. Η υπόλοιπη ανθρακική αλυσίδα να συμβολιστεί με R .

Μεταβατική κατάσταση [Transition state]:

Στην παρασκευή του [2]catenane **L** εκμεταλλευόμαστε το template effect του συμπλόκου του χαλκού όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



7. **Να γράψετε** την πλήρη ηλεκτρονιακή κατανομή σε υποστιβάδες του $\text{Cu}(0)$ στη θεμελιώδη κατάσταση. Να γράψετε ποια είναι η οξειδωτική κατάσταση του Cu στο σύμπλοκο **J** και να γράψετε την ηλεκτρονιακή κατανομή για το ελεύθερο ιόν του Cu που υπάρχει στο σύμπλοκο **J**.

Ηλεκτρονιακή κατανομή του $\text{Cu}(0)$:

Οξειδωτική κατάσταση του Cu στο **J**:

Ηλεκτρονιακή κατανομή του ιόντος του Cu στο **J**:

8. **Να επιλέξετε** τη γεωμετρία του ιόντος του χαλκού στο **L**. Υποθέτοντας ότι η γεωμετρία είναι ιδανική για το ιόν του χαλκού, **να σχεδιάσετε** σε ενεργειακό διάγραμμα τον τρόπο διάσχισης των d τροχιακών υπό την επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου. **Να τοποθετήσετε** τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτού του διαγράμματος και **να υπολογίσετε** τη μέγιστη τιμή του συνολικού spin [spin] (S) για αυτό το σύμπλοκο.

Η γεωμετρία του Cu στο **L** είναι:

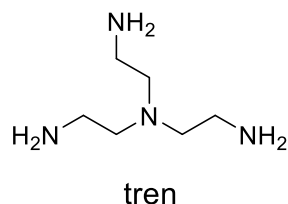
- ☐ Οκταεδρική
☐ Τετραεδρική
☐ Επίπεδη τετραγωνική
☐ Τριγωνική διπυραμιδική

Διάσχιση και συμπλήρωση των d τροχιακών:

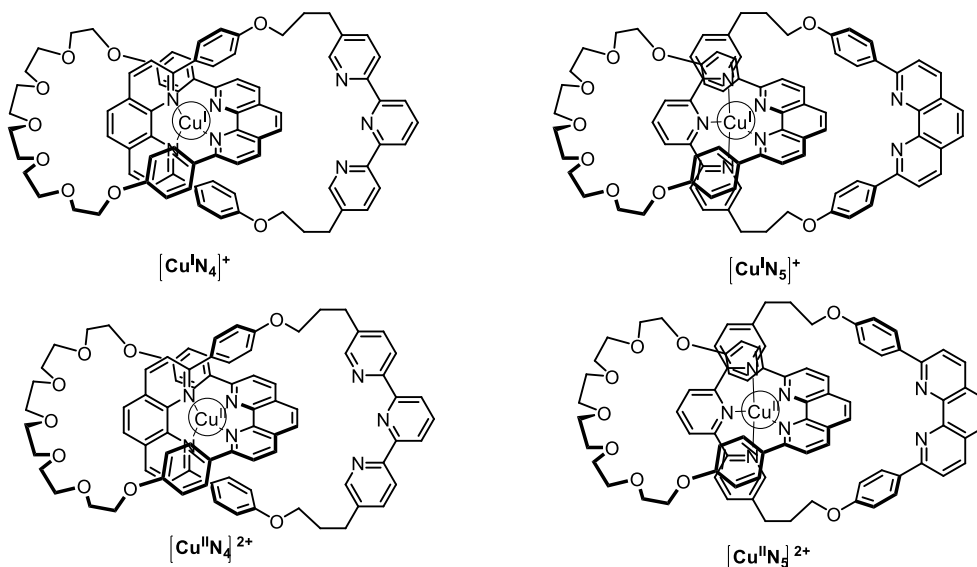
S =

9. **Να επιλέξετε** ποια/ες από τις επόμενες ενώσεις μπορεί/ουν να απομακρύνει/ουν το ιόν του χαλκού από το **L** ώστε να παραχθεί το χωρίς χαλκό [2]catenane:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



Στο [2]catenane **L**, το ιόν του χαλκού μπορεί να έχει δύο οξειδωτικές καταστάσεις (+I) ή (+II), η καθεμία έχει διαφορετικό αριθμό υποκαταστατών (τετραυποκατεστημένο και πενταυποκατεστημένο αντίστοιχα).



Εικόνα. 2 –οι δομές των συμπλόκων [2]catenane **L**

Η σταθερότητα των συμπλόκων του Cu(I) μπορεί να εξαχθεί συγκρίνοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή με αυτή ενός ευγενούς αερίου.

10. Να συμπληρώσετε τα κενά με ένα αριθμό ή με «X»:

Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων του μεταλλικού κέντρου στο σύμπλοκο $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ είναι

Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων του μεταλλικού κέντρου στο σύμπλοκο $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ είναι

Το σύμπλοκο $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ είναι ☐ περισσότερο / ☐ λιγότερο σταθερό από το σύμπλοκο $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

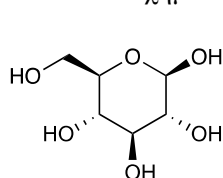
11. Να γράψετε στα μεγάλα κουτιά τη συντομογραφία των συμπλόκων (όπως αυτές εμφανίζονται στην Εικόνα - 2) και να τοποθετήσετε ορθώς στα διακεκομμένα κουτιά τα σύμβολα που δείχνουν το είδος της μεταβολής που συμβαίνει:  (rotation); $+e^-$; $-e^-$.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	→	
↑		↓
	←	

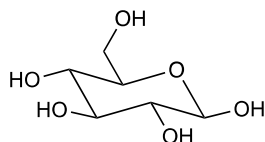
Πρόβλημα T8 6%	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Σύνολο
	Μονάδες	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Βαθμολογία																

Πρόβλημα T8: Ταυτοποίηση και παρασκευή των ινοσιτολών [inositols]

Σε αυτό το πρόβλημα θα χρησιμοποιήσετε την «τριδιάστατη δομή» [3D structure] και τον «προοπτικό τύπο» [perspective formula] όπως αυτοί ορίζονται για την β-γλυκόζη [β-glucose] στο ακόλουθο σχήμα.



3D structure



perspective formula

Οι inositols είναι κυκλο-εξαν-1,2,3,4,5,6-εξόλες [cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols]. Κάποια από αυτά τα παράγωγα κυκλοεξανίου και ειδικά η *μυο-inositol*, εμπλέκονται σε διάφορες βιολογικές διαδικασίες.

Η δομή της *μυο-inositol*

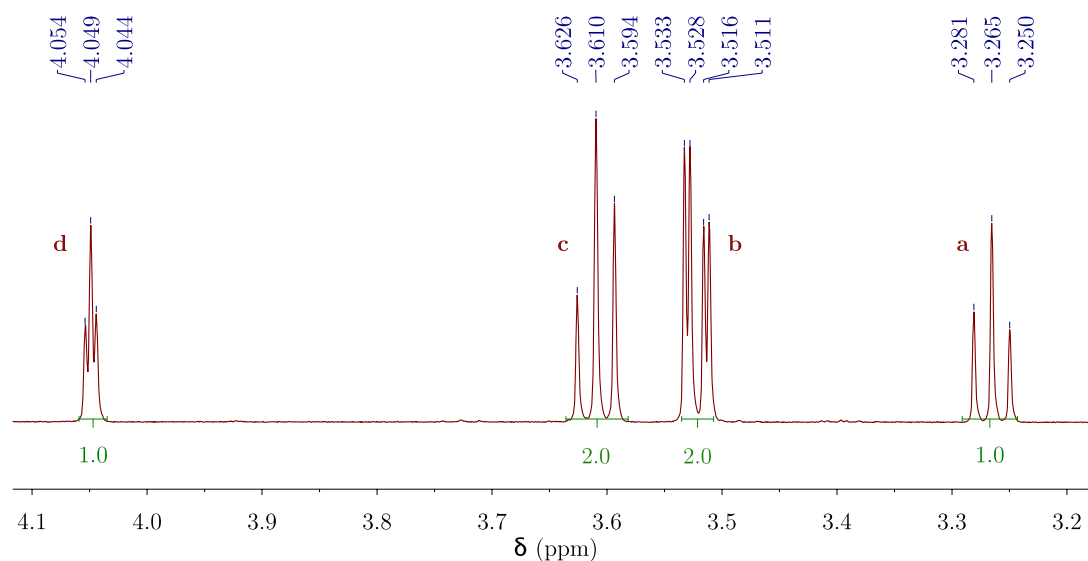
1. Να σχεδιάσετε τη δομή των inositols, χωρίς καμιά στερεοχημική λεπτομέρεια.

Αυτή η ομάδα μορίων περιέχει 9 διαφορετικά στερεοϊσομερή, συμπεριλαμβανομένων και των εναντιομερών.

2. Να σχεδιάσετε όλες τις «3D structures» των στερεοϊσομερών που παρουσιάζουν οπτική ενεργότητα.

Θα μελετήσουμε τη δομή της *μυο-inositol*, ενός από τα ισομερή των inositols. Από τις διαμορφώσεις τύπου ανακλίντρου [chair] της ένωσης μόνο μια επικρατεί, και η οποία μπορεί να αναλυθεί με τη

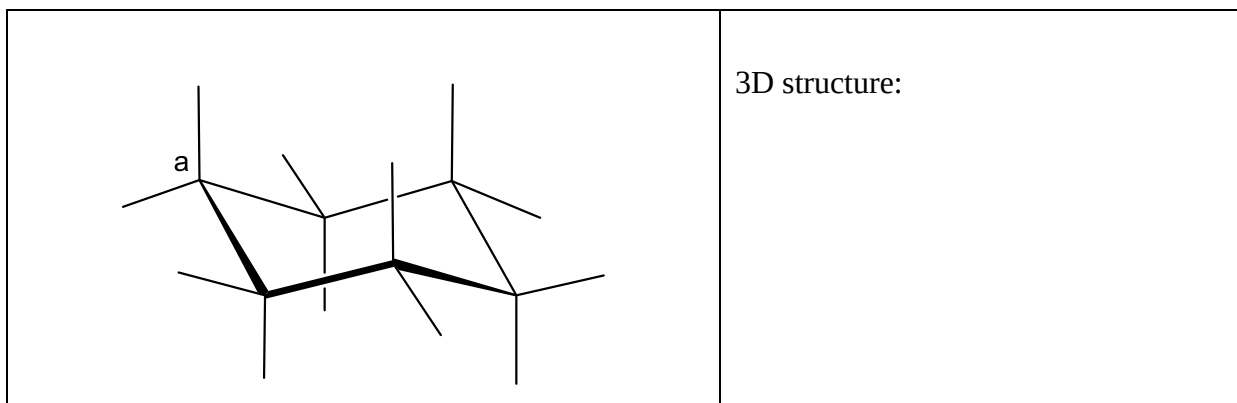
φασματοσκοπία ^1H NMR . Το ακόλουθο φάσμα της ένωσης έχει ληφθεί στα 600 MHz σε διαλύτη D_2O . Στο φάσμα απεικονίζονται όλες οι κορυφές της ένωσης. Οι ολοκληρώσεις φαίνονται κάτω από κάθε κορυφή.



3. **Να γράψετε** τον μοριακό τύπο της επικρατούσας ένωσης που παράγεται στις συνθήκες του πειράματος από τη *myo*-inositol και είναι συμβατός με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου που φαίνονται στο φάσμα ^1H NMR .

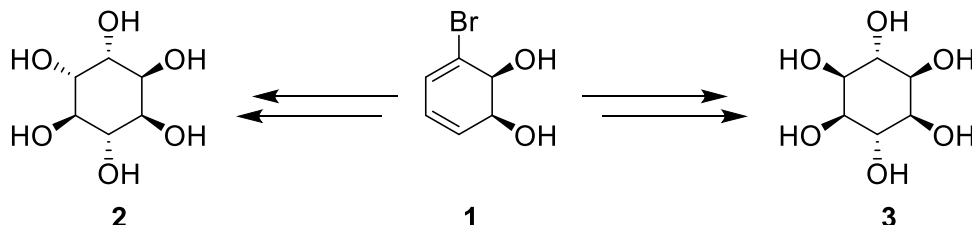
4. Βασιζόμενοι στον αριθμό και τις ολοκληρώσεις των κορυφών που παρατηρούνται **να γράψετε** τον αριθμό του/των επιπέδου/ων συμμετρίας που υπάρχει/ουν στο μόριο.

5. **Να συμπληρώσετε** τον παρακάτω ημιτελή προοπτικό τύπο [perspective] έτσι ώστε να απεικονίζεται το πιο σταθερό διαμορφομερές της *myo*-inositol. Ακολούθως **να χαρακτηρίσετε** κάθε άτομο υδρογόνου χρησιμοποιώντας τα γράμματα **a**, **b**, **c** ή **d** σύμφωνα με το παραπάνω φάσμα NMR . Το υδρογόνο **a** συνδέεται με τον άνθρακα **a** στην ακόλουθη αναπαράσταση. **Να σχεδιάσετε επίσης** την «3D structure».



Παρασκευή των inositols

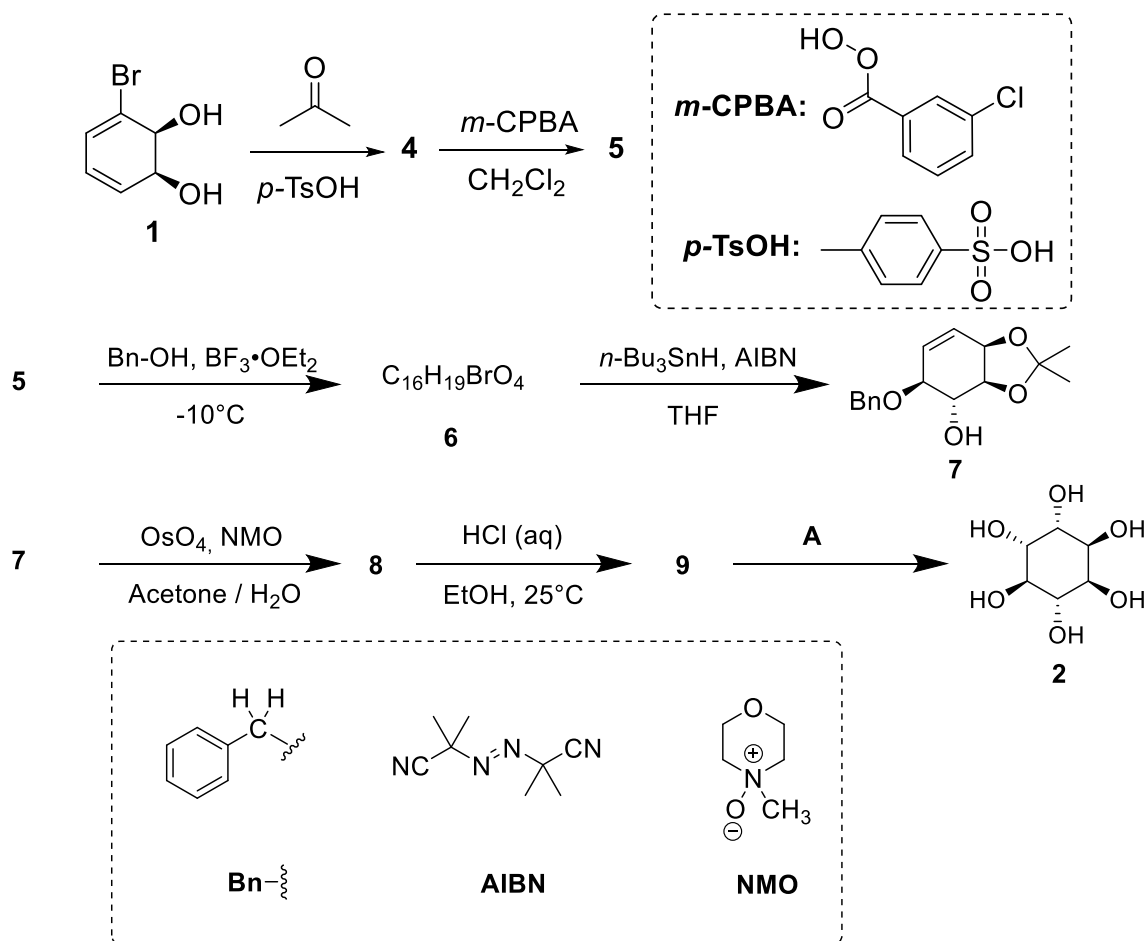
Για ιατρική χρήση, είναι χρήσιμο να παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα κάποια φωσφορικά παράγωγα τους [inositol phosphates]. Θα μελετήσουμε την παρασκευή της inositol **2** από την bromodiol **1**.



6. Να επιλέξετε τη/τις σωστή/ες λέξη/εις για τη/τις σχέση/εις που περιγράφει/ουν τις δομές **2** και **3**.

- ☐ εναντιομερή [enantiomers]
☐ επιμερή [epimers]
☐ διαστερεομερή [diastereomers]
☐ ατροπομερή [atropoisomers]

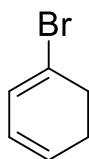
Η inositol **2** μπορεί να παραχθεί από την ένωση **1** σε 7 βήματα.



7. **Να σχεδιάσετε** την «3D structure» της **4**.

4

8. Η αντίδραση που παράγει τη **5** συμβαίνει στο διπλό δεσμό που έχει τη μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα. **Να κυκλώσετε** το διπλό δεσμό που έχει τη μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο 1-bromo-1,3-cyclohexadiene, του οποίου η δομή αποτελεί τμήμα της δομής του **4**. **Να δείξετε** σε ξεχωριστούς συντακτικούς τύπους όλους τους ηλεκτρονιακούς παράγοντες, που εμφανίζονται λόγω του βρωμίου.



9. **Να σχεδιάσετε** τη «3D structure» του κύριου διαστερεοισομερούς **5**.

5

10. **Να γράψετε** το συνολικό αριθμό στερεοισομερών της **5** που μπορεί να παραχθούν από αυτή τη συνθετική πορεία, αν η αρχική μας ένωση **1** είναι οπτικώς καθαρή.

11. Στο βήμα **5** $\rightarrow$ **6**, μπορεί να παραχθεί επίσης και ένα ακόμα προϊόν το οποίο έχει τον ίδιο μοριακό τύπο και αναφέρεται ως **6'**. **Να σχεδιάσετε** τις «3D structures» των **6** και **6'**.

6

6'

12. Να σχεδιάσετε τις «3D structures» των κύριων διαστερομερών **8** και **9**.

8	9
----------	----------

13. Να επιλέξετε το σωστό συνδυασμό αντιδραστηρίων **A** έτσι ώστε να παραχθεί η **2**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH , H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Αν δεν υπάρχει το άτομο του βρωμίου στη **1**, εκτός από τη **2**, θα παραχθεί ακόμα ένα στερεοϊσομερές. Αν ακολουθήσουμε την αντίστοιχη συνθετική πορεία, με την πορεία που παρασκευάζουμε την **2**, η στερεοεκλεκτικότητα των αντιδράσεων δεν μεταβάλλεται. Να σχεδιάσετε τη «3D structure» αυτού του νέου στερεοϊσομερούς και να επιλέξετε τη σχέση που το συνδέει με τη **2**.

- ☐ εναντιομερή [enantiomers]
☐ επιμερή [epimers]
☐ διαστερομερή [diastereoisomers]
☐ ατροπομερή [atropoisomers]

15. Να επιλέξετε τα στάδια κατά τα οποία αφαιρούνται προστατευτικές ομάδες ή ομάδες που κατευθύνουν, [protecting or directing groups] στην παρασκευή της **2** από την **1**.

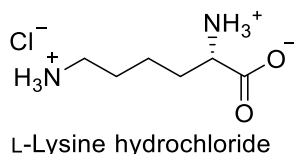
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Πρόβλημα T9 7% του συνόλου	Ερώτηση	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Σύνολο
	Μονάδες	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Βαθμολογία														

Πρόβλημα T9: Παρασκευή της levobupivacaine

Μέρος Ι.

Το τοπικό αναισθητικό bupivacaine (με το εμπορικό όνομα Marcaine) είναι καταχωρημένο στην λίστα των βασικών φαρμάκων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Το φάρμακο που χρησιμοποιείται είναι ρακεμικό μείγμα. Έχει αποδειχθεί ότι το ένα εναντιομερές του φαρμάκου bupivacaine, η levobupivacaine, είναι λιγότερο καρδιοτοξικό και συνεπώς ασφαλέστερο από το ρακεμικό μείγμα. Η levobupivacaine μπορεί να παρασκευασθεί από το φυσικό αμινοξύ L-λυσίνη [L-lysine].



- Να βρείτε** την απόλυτη απεικόνιση του στερεογονικού [ασύμμετρου] κέντρου της υδροχλωρικής L-λυσίνης [L-Lysine hydrochloride] και **να αιτιολογήσετε** την απάντησή σας ορίζοντας τη σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών του στερεογονικού [ασύμμετρου] κέντρου.

Διαμόρφωση :	Σειρά προτεραιότητας 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- Το γράμμα L στην L-lysine αναφέρεται σε σχετική διαμόρφωση. **Να επιλέξετε** τη σωστή πρόταση.

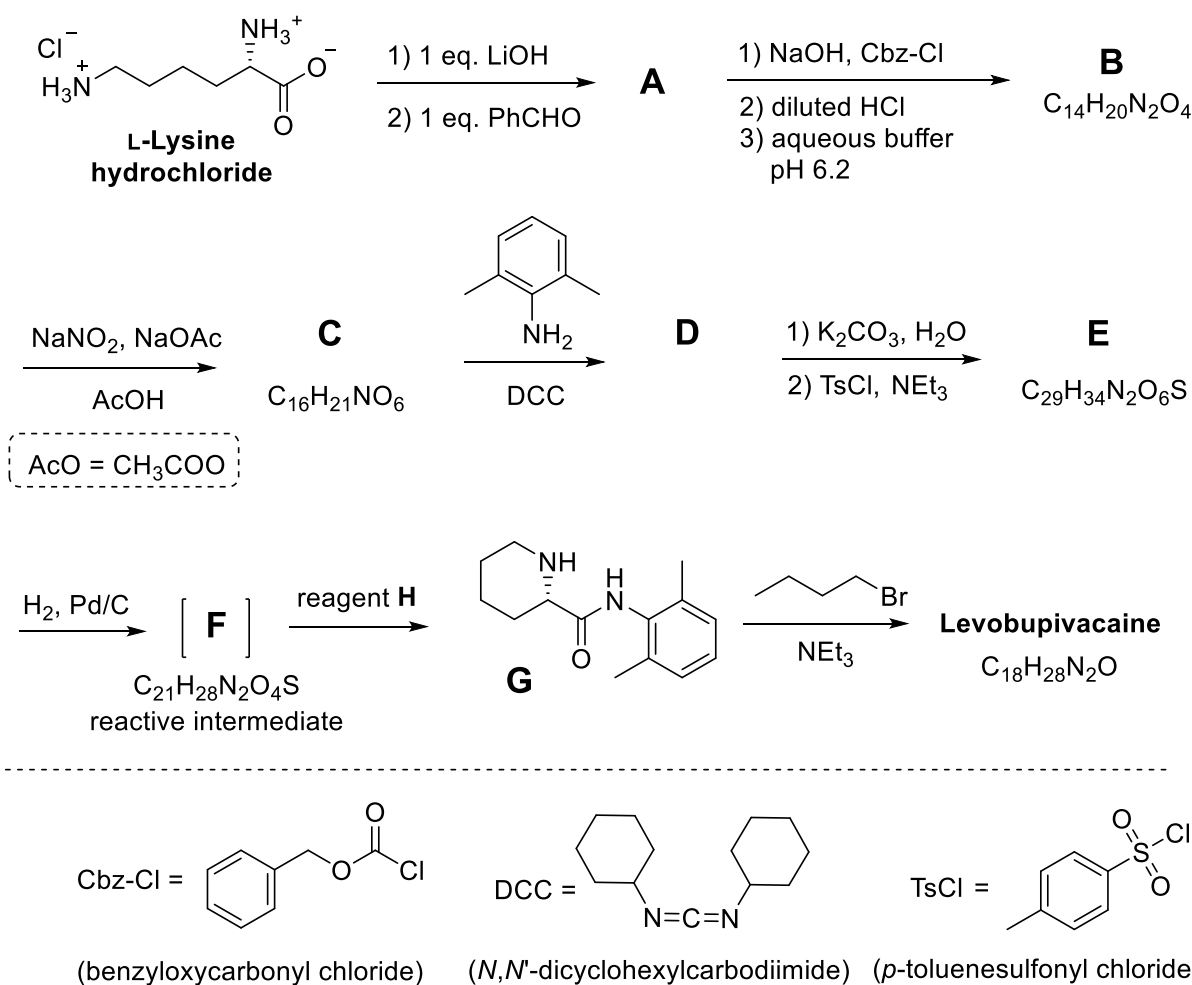
- | |
|--|
| ☐ Όλα τα φυσικά L-αμινοξέα είναι αριστερόστροφα.
☐ Όλα τα φυσικά L-αμινοξέα είναι αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα.
☐ Όλα τα φυσικά L-αμινοξέα έχουν διαμόρφωση (S).
☐ Όλα τα φυσικά L-αμινοξέα έχουν διαμόρφωση (R). |
|--|

Συχνά θέλουμε μια μόνο αμινομάδα της L-lysine να είναι διαθέσιμη για να αντιδράσει. Τα άλατα του Cu^{2+} , σε βασικό περιβάλλον, σχηματίζουν σύμπλοκο και αδρανοποιούν τη μια αμινομάδα. Μετά το σχηματισμό του συμπλόκου, μόνο η ομάδα NH_2 που δεν έχει συμπλεχθεί μπορεί να αντιδρά.

- Αν γνωρίζετε ότι η L-lysine δρα ως δισχιδής υποκαταστάτης και ότι στο σύμπλοκο που σχηματίζεται, σε αυτές τις συνθήκες, υπάρχουν δύο L-lysine που συνδέονται με ένα ιόν Cu^{2+} . **Να σχεδιάσετε** τη δομή του συμπλόκου.

Σύμπλοκο

Κατά τη συνθετική πορεία της levobupivacaine, που φαίνεται παρακάτω, η ίδια αμινομάδα αντιδρά τόσο παρουσία όσο και απουσία του Cu^{2+} .



Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε στις απαντήσεις σας τις συντομογραφίες που σας δίνονται στο πιο πάνω σχήμα.

4. Να σχεδιάσετε τη δομή της ένωσης **A** δείχνοντας και τη σωστή στεreoχημεία.

A

5. Η μετατροπή της L-lysine στην ένωση **A** είναι (Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση(εις)):

- ☐ μια εναντιοεκλεκτική αντίδραση [enantioselective reaction].
☐ μια εναντιοειδική αντίδραση [enantiospecific reaction].
☐ μια τοποεκλεκτική αντίδραση [regioselective reaction].

6. Να σχεδιάσετε τις δομές των ενώσεων **B–F** δείχνοντας και τη σωστή στεreoχημεία.

B	$C_{14}H_{20}N_2O_4$	C	$C_{16}H_{21}NO_6$
D		E	$C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F	$C_{21}H_{28}N_2O_4S$		

7. Ποιος είναι ο ρόλος του DCC κατά τη μετατροπή **C** → **D**?

- ☐ Προστατευτική ομάδα για την αμινομάδα
- ☐ Προστατευτική ομάδα για την υδροξυλομάδα .
- ☐ Παράγοντας ενεργοποίησης για το σχηματισμό του αμιδικού δεσμού .

8. Το TsCl χρησιμοποιείται κατά τη συνθετική πορεία για να είναι δυνατή η:

- ☐ Πυρηνόφιλη υποκατάσταση μιας αμινομάδας .
- ☐ Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση μιας αμινομάδας.
- ☐ Πυρηνόφιλη υποκατάσταση μιας υδροξυλομάδας.
- ☐ Ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση μιας υδροξυλομάδας

9. **Να επιλέξετε** όλα τα πιθανά αντιδραστήρια που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια **H**:

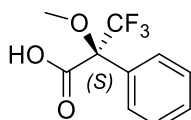
- | | |
|--|---|
| ☐ αραιό διάλυμα HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ αραιό διάλυμα KMnO ₄ | ☐ αραιό διάλυμα NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Να σχεδιάσετε** τη δομή της ένωσης levobupivacaine δείχνοντας και τη σωστή στεreoχημεία.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Μέρος II.

Η παρασκευή της levobupivacaine απαιτεί τη χρήση εναντιομερώς καθαρής L-lysine. Η συνηθισμένη μέθοδος εξακρίβωσης της εναντιομερικής καθαρότητας των αμινοξέων, είναι η μετατροπή τους στα αντίστοιχα αμίδια με τη χρήση του οξέος Mosher [Mosher's acid] (η δομή του (S) ισομερούς φαίνεται ακολούθως).



(S)-Mosher's acid

11. **Να σχεδιάσετε** τη δομή του αμιδίου που σχηματίζεται όταν η α-αμινομάδα [α-amino group] της L-lysine αντιδρά με το (S)-Mosher's acid. Να φαίνεται καθαρά η στεreoχημεία για κάθε ένα χειρόμορφο κέντρο.

12. **Πόσα προϊόντα** μπορούν να σχηματιστούν κατά την αντίδραση του ρακεμικού μείγματος της lysine με το (S)-Mosher's acid (να θεωρήσετε ότι μόνο η α-αμινομάδα [α-amino group] της lysine αντιδρά.);

- | |
|---|
| ☐ Δύο διαστερομερή. |
| ☐ Τέσσερα διαστερομερή. |
| ☐ Ρακεμικό μείγμα δύο εναντιομερών. |
| ☐ Τέσσερεις ενώσεις: δύο εναντιομερείς και δύο διαστερομερείς. |

13. **Να επιλέξετε** τη/τις μέθοδο/ους που μπορεί/ουν να χρησιμοποιηθεί/ούν για τον ποσοτικό προσδιορισμό της εναντιομερικής καθαρότητας της lysine μετά την αντίδραση της με το (S)-Mosher's acid:

- | |
|---|
| ☐ Φασματοσκοπία NMR . |
| ☐ Υγρή Χρωματογραφία. |
| ☐ Φασματομετρία Μάζας. |
| ☐ Φασματοσκοπία UV-vis . |