

THEORETICAL EXAM




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

Making science together!

2019-07-26



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

General instructions

توجيهات عامة

يتكون دفتر أسئلة النظري من 77 صفحة

يمكنك البدء بعد اعطاء إشارة البدء

لديك خمس ساعات لإنهاء الإختبار

تُكتب جميع الإجابات والنتائج بالقلم الأزرق بشكل واضح وضمن المربع المخصص للإجابة. لا يتم تصويب أي إجابة خارج المكان المخصص

إذا كنت بحاجة لمسودات فيمكنك استعمال خلف الورقة لكن تذكر بأنه لا يمكن تصويب الإجابات إلا في الأماكن المخصصة (المسودات لا تصحح)

استعمل فقط القلم والآلة الحاسبة المعطاة

النسخة الإنكليزية الرسمية متوفرة عند الطلب فقط للتوضيح

خذ الإذن إذا كنت ترغب الذهاب للحمام أو تناول بعض الأطعمة إرفع البطاقة المناسبة

للأسئلة المتعددة الإجابة ، إذا رغبت بتغيير الإجابة إملاً المربع القديم تماماً وأنشأ مربعاً جديداً فارغاً بجانبه ثم ضع فيه إجابتك

سوف يعلن المشرف تنبيهها قبل انتهاء الوقت بنصف ساعة

يجب التوقف فوراً عند اعطاء إشارة النهاية ، أي تجاوز لذلك ولو لنصف دقيقة أو أكثر سوف تأخذ علامة الصفر

بعد إعطاء إشارة النهاية ضع دفتر إجابتك في المغلف وانتظر بمقعدك ، سوف يأتي المشرف ويغلق الظرف أمامك ويأخذه

- This theoretical exam booklet contains 61 pages.
- You may begin writing as soon as the Start command is given.
- You have 5 hours to complete the exam.
- All results and answers must be clearly written in pen in their respective designed areas on the exam papers. Answers written outside the answer boxes will not be graded.
- If you need scratch paper, use the backside of the exam sheets. Remember that nothing outside the designed areas will be graded.

- Use only the pen and calculator provided.
- The official English version of the exam booklet is available upon request and serves for clarification only.
- If you need to leave the exam room (to use the toilet or have a snack), wave the corresponding IChO card. An exam supervisor will come to accompany you.
- For multiple-choice questions: if you want to change your answer, fill the answer box completely and then make a new empty answer box next to it.
- The supervisor will announce a 30-minute warning before the Stop command.
- You must stop your work immediately when the Stop command is announced. Failure to stop writing by $\frac{1}{2}$ minute or longer will lead to nullification of your theoretical exam.
- After the Stop command has been given, place your exam booklet back in your exam envelope, then wait at your seat. The exam supervisor will come to seal the envelope in front of you and collect it.

GOOD LUCK!

Table of Contents

This theoretical exam is composed of 9 independent problems, as follows. Their relative weight is indicated in parenthesis.

Problem T1: Infinite well and butadiene	(6%)	p. 9
Problem T2: Hydrogen production by water-splitting	(7%)	p. 15
Problem T3: About silver chloride	(5%)	p. 24
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 29
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 36
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 47
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p. 57
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p. 63
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 71

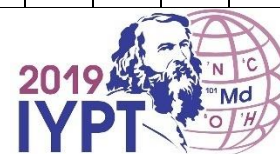
Physical constants and equations

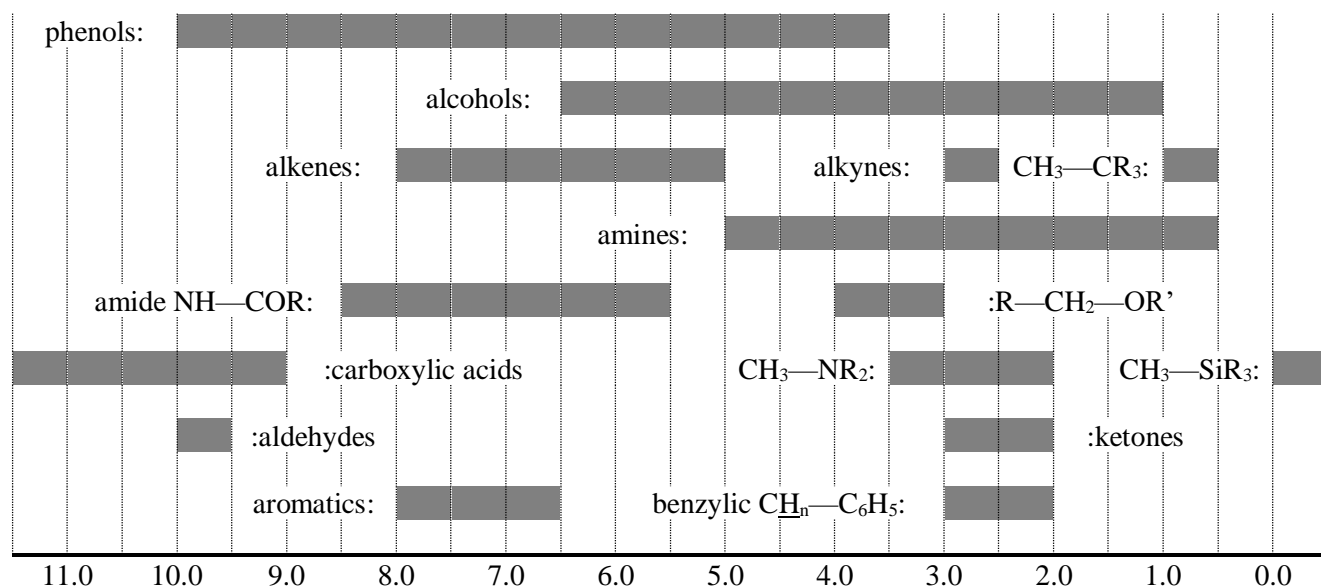
In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L⁻¹. To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

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:	$A = \varepsilon lc$
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 :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Periodic table

1																											18				
1 H 1.008		2																												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**Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)****H-H coupling constants (in 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

IR spectroscopy table

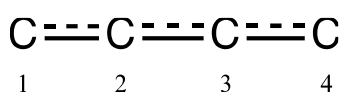
Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	Strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
\equiv C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C \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

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Score												

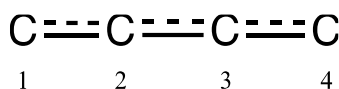
Problem T1: Infinite well and butadiene

المسألة الأولى: الامحدودية والبيوتاديين

غالباً ما يُكتب البيوتاديين-1,3 بروابط أحادية وثنائية بالتبادل ، غير أن فعاليته الكيميائية لا تتوافق مع هذا الوصف والإلكترونات π توصف على نحو أفضل بتوزيع على امتداد الروابط الثلاث:



The buta-1,3-diene molecule is often written $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, with alternating single and double bonds. Nevertheless, its chemical reactivity is not consistent with this description and the π electrons are better described by a distribution along the three bonds:

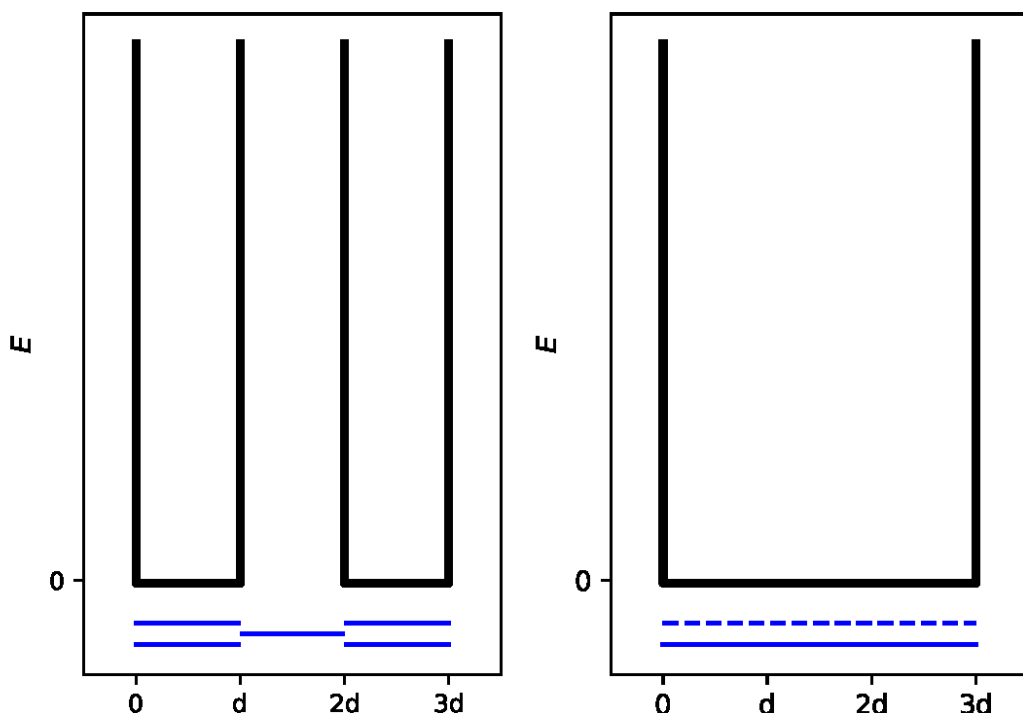


يمكن تمثيل هذه الجملة على أنها صندوق أحادي البعد 1D (بئر لا منته) تكون فيه الإلكترونات حرة. وتُعطى عبارة طاقة إلكترون في بئر لا منته طوله L : $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ حيث n هو عدد صحيح موجب لا يساوي الصفر.

This system can be modeled as a 1D box (*i.e.* infinite well) where the electrons are free. The energy of an electron in an infinite well of length L is: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, where n is a **non-zero** positive integer.

1. سندرس النموذجين. ارسم على الأقل المستويات الثلاث ذات الطاقة الأخفض E_n لكل من النموذجين وذلك في مخططاتهما الموافقة أدناه، مظهراً كيف تتغير مستويات الطاقة النسبية بين النموذجين.

- Two different models are studied. **Sketch** at least the three lowest-energy levels E_n **for each model** in the respective diagrams, showing how the relative energy levels differ within and between models.



Model 1 (« localized »): The π electrons are localized on the extremal bonds and evolve in two separate infinite potential wells of length d .

Model 2 (« delocalized »): The π electrons are delocalized on the whole molecule and evolve in a single infinite potential well of length $3d$.

النموذج 1 ("المتوضع"): تكون الإلكترونات π متموضعة فقط على الرابطتين الطرفيتين وتتحرك في بئرين كمونيين غير منتهيين بطول d .

النموذج 2 ("اللامتموضعة"): تكون الإلكترونات π لا متموضعة على كامل الجزيء وتتحرك في بئر كموني وحيد غير منته بطول $3d$.

2. ضع إلكترونات π للنموذج 1 في المخططين السابقين واكتب عبارة الطاقة الكلية لجملة الإلكترونات π في النموذج 1، وذلك بدلالة d و m_e و h .

2. Place the π electrons for model 1 in the previous diagrams and express the total energy of the π system in model 1, as a function of h , m_e and d .

$$E(1) =$$

3. Place the π electrons for model 2 in the previous diagrams and express the total energy of the π system in model 2, as a function of h , m_e and d .

3. ضع إلكترونات π للنموذج 2 في المخططات السابقة. واكتب عبارة الطاقة الكلية لجملة الإلكترونات π في النموذج 2، وذلك بدلالة d و m_e و h .

$$E(2) =$$

إن طاقة المصاحبة هي الطاقة الكلية لجملة الإلكترونات المترافقة الفعلية π مطروحاً منها مجموع الطاقات لجزيئات لايتلن لهما العدد ذاته من الإلكترونات.

4. عبر عن طاقة المصاحبة في البوتادين ΔE_c وذلك بدلالة h ، m_e و d .

The conjugation energy is the total energy of the actual π system, minus the sum of the energies of ethylene molecules involving the same number of electrons.

4. **Express** the conjugation energy ΔE_c of butadiene, as a function of h , m_e and d .

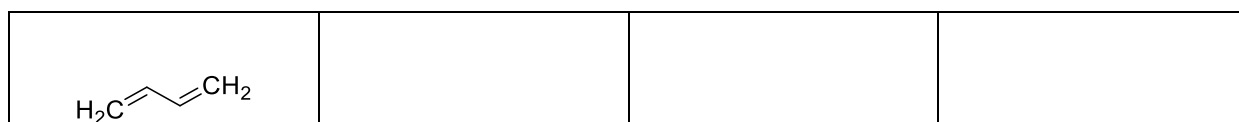
$$\Delta E_c =$$

إن النموذجين 1 و 2 مبسطان جداً. سنشرح فيما يلي نموذجاً جديداً مفصل .

5. ارسم ثلاث صور رنين أخرى للبوتاديين باستعمالك ترميز لويس.

Models 1 and 2 are too simplistic. A new model will be detailed in the following.

5. **Draw** three other resonance structures of butadiene using Lewis notation.



كي نأخذ بالاعتبار مقاس ذرات الكربون، جرى تعديل النموذج 2 ليصبح النموذج 3 وذلك كما يلي:
 -الطول الجديد للبئر هو L وهو متوسط بين الإحداثيات 0 و L ؛
 -ذرات الكربون متوضعة عند الإحداثيات $L/8, 3L/8, 5L/8, 7L/8$.
 لكل مستوى n ، يكون الدالة الموجية π :

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

والكثافة الإلكترونية π لجملة تضم N إلكترونات هي:

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

الدوال الموجية π الأربع التي توافق المدارات الجزيئية للجملة π موضحة أدناه (وفق ترتيب عشوائي)

To take into account the size of carbon atoms, model 2 is now modified into model 3, as follows:

- the new length of the well is L and is located between the abscissa 0 and L ;
- the carbon atoms are located at the abscissas $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ and $7L/8$.

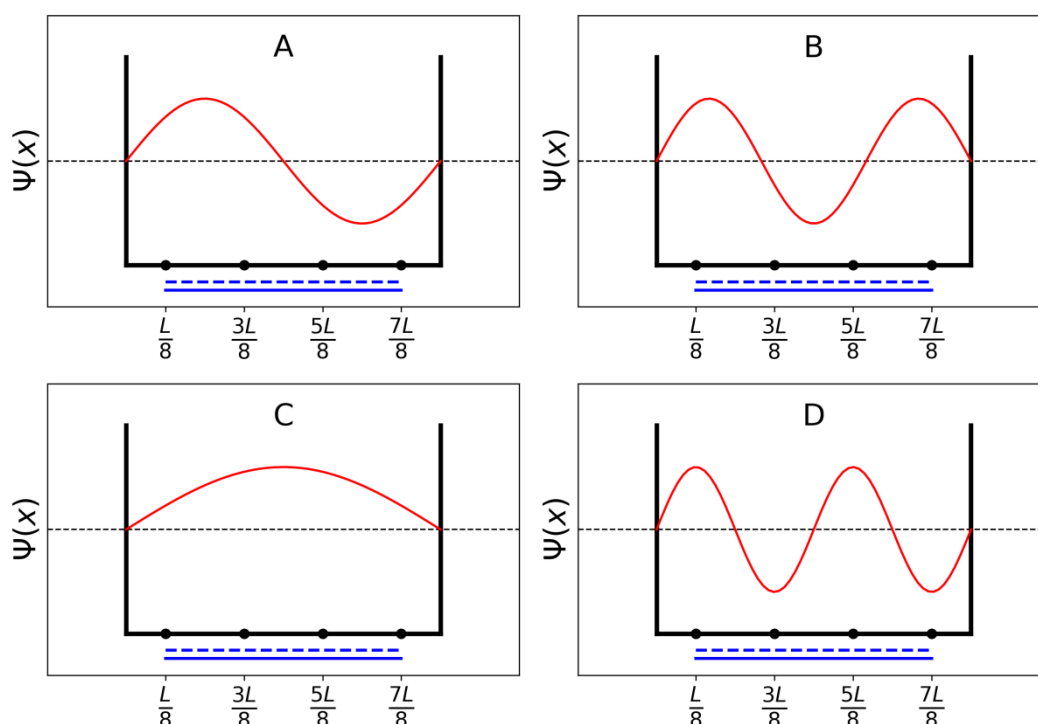
For each level n , the π wavefunction is:

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

and the π electron density for a system with N π electrons is:

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

The four π wavefunctions, which correspond to the molecular orbitals of the π system, are depicted below (**arbitrary order**).



6. رتب طاقات الموجية π الأربع (E_D, E_C, E_B, E_A).

6. **Sort** the energies of the four π wavefunctions (E_A, E_B, E_C and E_D).

$< \quad < \quad <$

7. أعطِ علامات المدارات (A, B, C أو D) التي تشغلها إلكترونات في البوتاديئين.

7. **Give** the labels (A, B, C or D) of the orbitals that are filled with electrons in butadiene.

8. باستعمالك للنموذج 3، أعط قيم التوابيع الموجية ψ_n للمستويات الممتلئة عند المواقع 0، $L/4$ ، و $L/2$ ، وذلك عندما $n = 1$ و $n = 2$ وذلك كتابع لـ L .

8. Within model 3, **give** the values of the π wavefunctions ψ_n for occupied levels at positions 0, $L/4$ and $L/2$, for $n = 1$ and $n = 2$, as a function of 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. باستعمالك للنموذج 3، أعط قيمة الكثافة الإلكترونية π عند المواقع 0، $L/4$ ، و $L/2$.

9. Within model 3, **give** the value of the π electron density at positions 0, $L/4$ and $L/2$.

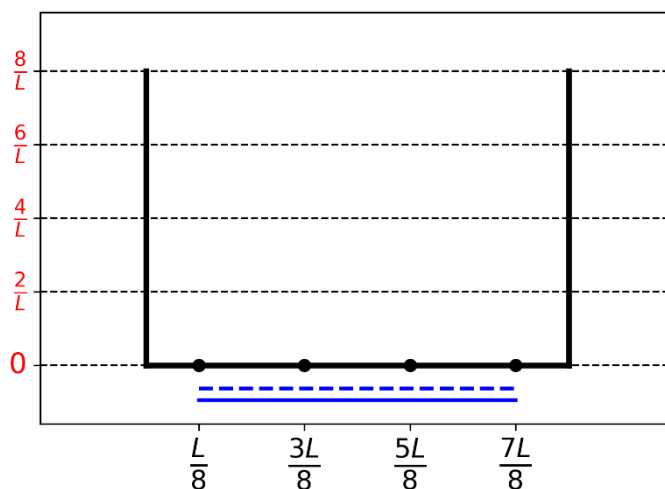
$$\rho(0) =$$

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

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

10. **ارسم** كثافة الإلكترونات π بين 0 و L .

10. **Draw** the π electron density between 0 and L .



11. **Sort** the following CC bonds (B1, B2, ..., B5) by increasing length, using the symbols = or <:

رتب الروابط CC التالية (B1، B2، B5....) وذلك وفقاً لزيادة الطول مستعملاً الرموز = أو >:

- B1: C1C2 in the butadiene molecule
 B2: C2C3 in the butadiene molecule
 B3: C3C4 in the butadiene molecule
 B4: CC in the ethane molecule
 B5: CC in the ethene molecule

Problem T2 7%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Score											

Problem T2: Hydrogen production by water-splitting

المسألة: إنتاج الهيدروجين بتحليل الماء

Data:

Compound	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

يمكن للهيدروجين الجزيئي (H₂) أن يكون بديلاً عن الوقود الذي يخلف ثنائي أكسيد الكربون. ومن ثم فإنّ تخفيض تكلفة إنتاجه والأثر البيئي للإنتاج يمثل تحدياً كبيراً. ضمن هذا المجال، يعد انقسام الماء -تحليله- تقنية واعدة.

Molecular hydrogen (H₂) can be used as an alternative to carbon dioxide-emitting fuels. Hence, lowering the cost and the environmental impact of its production is a major challenge. In this field, water-splitting is a promising candidate technology.

1. **Write down** the balanced equation of liquid water splitting reaction using a stoichiometric coefficient of 1 for water.

اكتب المعادلة الموزونة لتحلل الماء باستعمالك معامل قدره 1 للماء.

2. Using only the provided thermodynamic data, **justify numerically** whether this reaction is thermodynamically favorable at 298 K.

298 K. باستعمالك للمعطيات الترموديناميكية المعطاة أعلاه، برّر رقمياً فيما إذا كان هذا التفاعل محبّذ ترموديناميكياً عند

Calculations:

الحسابات

Reaction thermodynamically favorable?

التفاعل محبذ ترموديناميكياً؟

☐ Yes

☐ No

يمكن إنجاز تحليل الماء كهركيميائياً باستعمال إلكترودين في حمام من الماء الحمضي مربوطين بمولد كهربائي (الشكل 1). تظهر فقاعات الغاز على كلا القطبين.

Water splitting can be performed electrochemically using two electrodes in an acidic water bath, connected by a generator (Fig. 1). Gas bubbles are formed at both electrodes.

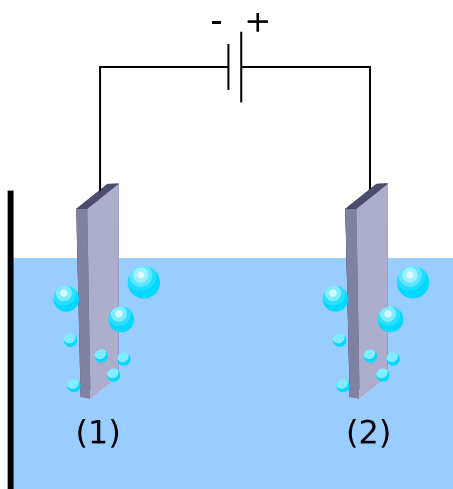


Fig. 1 – Water-splitting electrochemical cell.

3. **Write down** the balanced net electrochemical half reactions occurring at each electrode

.. اكتب المعادلتين النصفيتين للتفاعلين الكهركيميائيين الحاصلين عند كل قطب

On electrode (1):

On electrode (2):

4. Using only the provided thermodynamic data (or question 2), **derive** the condition on the applied voltage ΔE_{th} between electrodes for the process to be thermodynamically favorable at 298 K, when all reactants and products are in their standard state. **Tick** the right condition and **give** the numerical value with 3 decimal places.

بين (ΔE_{th}) ، **استنتج** الشرط على الجهد المطبق 2. باستعمالك فقط للمعطيات الترموديناميكية المزود بها (أو للسؤال ، وذلك عندما تكون كل المواد المتفاعلة والنواتج في حالتها 298 K الإلكتروني لتصبح العملية محبذة ترموديناميكياً عند القياسية. **ضع صح** عند الشرط المناسب و**أعط** القيمة العددية بثلاث مراتب عشرية

Calculation:

- $\Delta E_{th} =$ (أعط النتيجة بثلاث مراتب عشرية)
 □ $\Delta E_{th} >$ V (give the result with 3 decimal places)
 □ $\Delta E_{th} <$

إذا لم تستطع حساب ΔE_{th} ، بإمكانك استعمال القيمة 1.200 V لتتابع الحل في باقي المسألة

If you could not calculate ΔE_{th} , the value 1.200 V can be used in the rest of the problem.

تجريبياً، يلزم تطبيق جهد أعلى كي نلاحظ حصول انقسام للماء. في حالة كاثود (مهبط) من البلاتين Pt، فإن الجهد الأصغر اللازم لحصول انقسام الماء، ΔE_{min} يتعلق بطبيعة الأنود (المصعد) كما هو موضح في الجدول التالي
 Experimentally, a higher voltage is needed to observe water splitting. For a given Pt cathode, the minimum voltage necessary to observe water splitting, ΔE_{min} , depends on the nature of the anode, as displayed in the table below:

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

إن الفرق بين ΔE_{min} و ΔE_{th} مسؤول عن الضياعات في الجهاز.

The difference between ΔE_{min} and ΔE_{th} is responsible for losses in the device.

5. **Give** the expression of the device power efficiency η_{elec} (fraction of the power used for water splitting) as a function of ΔE_{th} and ΔE_{min} . Assuming an identical current value I , **calculate** the water electrolysis power efficiency when a Pt cathode and a Fe₂O₃ anode are used. **Give** the most efficient anode.

أعط عبارة فعالية قدرة الجهاز η_{elec} (الكسر المعبر عن الطاقة المستعملة لتحليل الماء) وذلك بدلالة ΔE_{th} و ΔE_{min} . بافتراض أن للتيار قيمة واحدة I ، احسب فعالية قدرة تحليل الماء عندما يكون المهبط (كاثود) من البلاتين والمصعد (كانود) من Fe₂O₃. اذكر اسم المصعد (الأنود) ذي الفعالية الأفضل من بين الإلكترودات المذكورة في الجدول.

$$\eta_{elec} =$$

Power efficiency when a Pt and a Fe₂O₃ electrodes are used:

فعالية قدرة التحليل عندما يكون الإلكترودان من البلاتين وأكسيد الحديد:

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

Most efficient anode:

الأنود الأكثر فعالية

إذا لم تستطع حساب η_{elec} ، بإمكانك استعمال القيمة $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ لتتابع الحل في باقي المسألة

If you could not calculate η_{elec} , the value $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ can be used in the rest of the problem.

هنالك طريقة بديلة عن التحليل الكهربائي للماء هي انقسام الماء المحفز ضوئياً مباشرة. تستعمل هذه الطريقة اشباه الموصلات يمكن تفعيله بامتصاص الضوء.

An alternative to water electrolysis is direct photocatalytic water-splitting. It uses a semiconductor that can be activated by absorbing light.

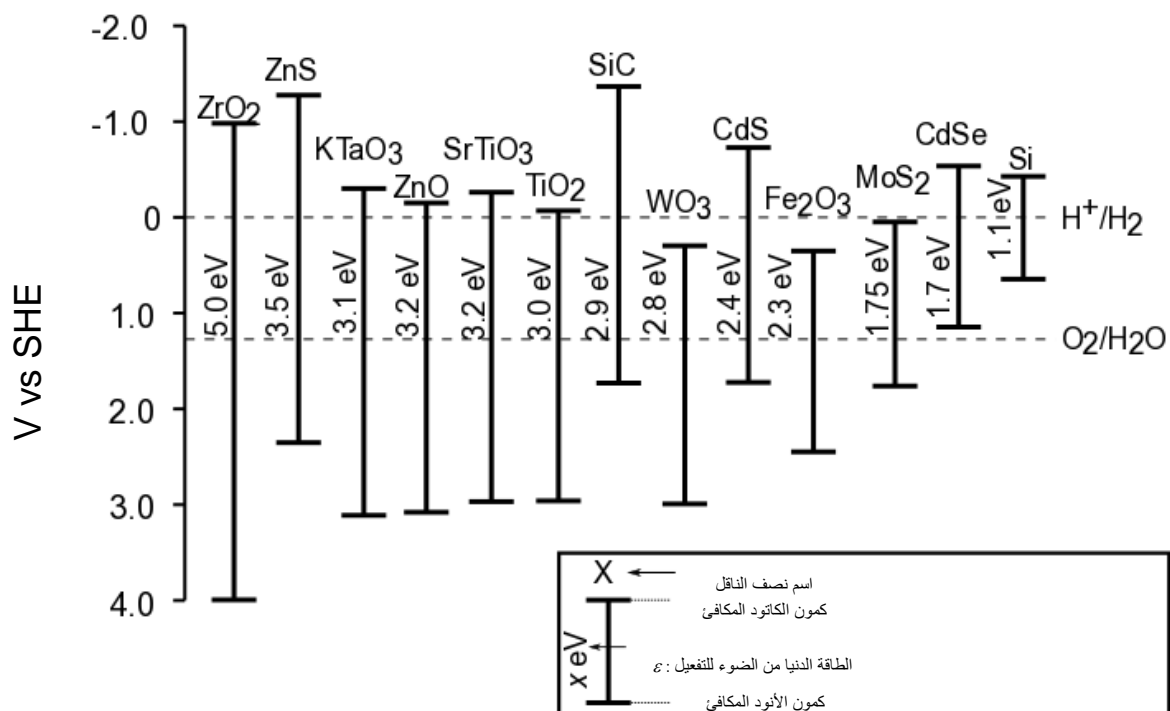


Fig. 2 – Activation condition and equivalent electrode potentials of different semiconductors. Dashed lines correspond to water oxidation and reduction potentials. SHE = Standard Hydrogen Electrode
 الشكل 2. شرط التفعيل وكمونات الإلكترونات المكافئة لمختلف أنصاف النواقل. الخطوط المتقطعة توافق كمونات أكسدة وإرجاع الماء. SHE : إلكترود الهيدروجين القياسي

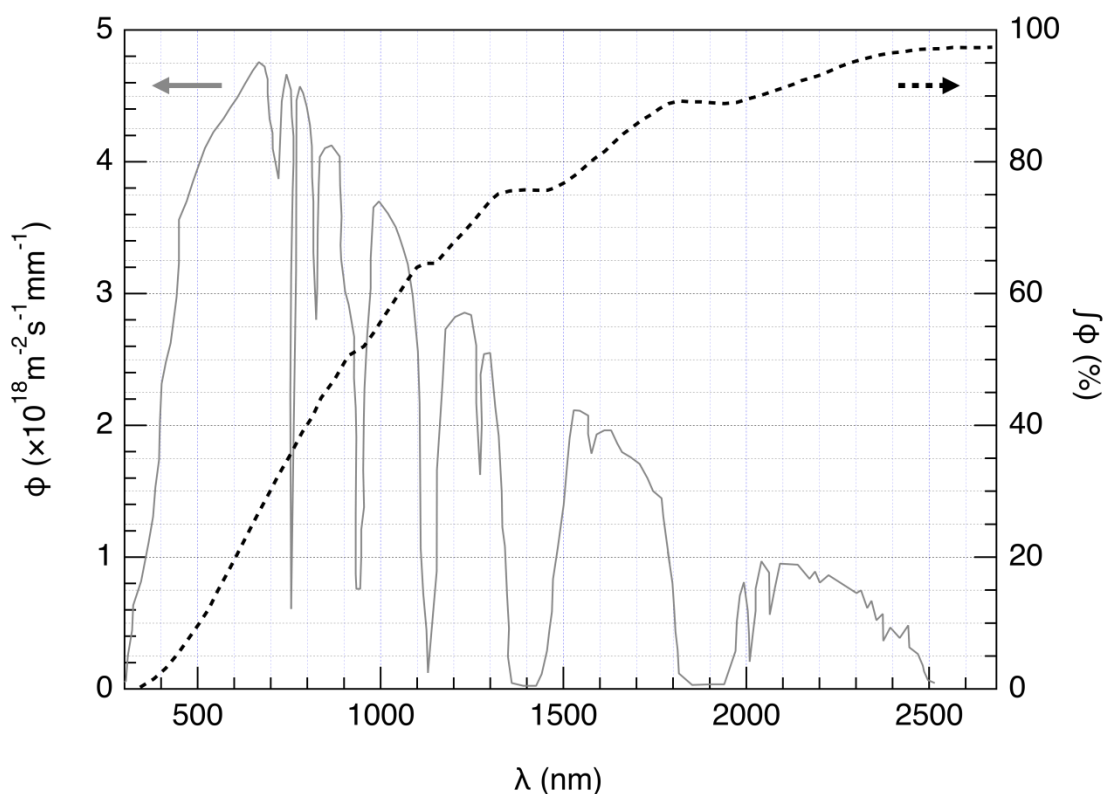


Fig. 3 – Left axis: Spectral distribution of the solar photon flux ϕ . The photon flux is the number of photons per unit area per unit time arriving on the semiconductor. Right axis and dashed line: cumulative photon flux (i.e. fraction of the photon flux with smaller wavelength).

الشكل 3 . المحاور اليساري: التوزيع الطيفي للتدفق الفوتوني الشمسي ϕ . التدفق الفوتوني هو عدد الفوتونات في وحدة السطح وفي واحدة الزمن الواصل على نصف الناقل. المحاور اليميني والخط المتقطع: التدفق الفوتوني التراكمي (أي الكسر من التدفق الفوتوني مع الأطوال الموجية الأقل) والمحاور اليمين هو خط العلامات التراكمي للفوتون

6. **Estimate** the fraction of the solar photon flux that can activate the following semiconductors: TiO_2 , CdS , Si . **State** explicitly the equations and units used for the computation.

قدّر معامل الكسر من التدفق الفوتوني الشمسي الذي يستطيع تفعيل اشباه الموصلات التالية: TiO_2 , CdS , Si . حدد وبالتفصيل المعادلات والواحدات المستعملة في الحسابات.

Explanation / calculation:

	Approximate fraction
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

ينجم عن تفعيل أشباه الموصلات تعديلات محتملة للسطح ، بحيث أنه يمكن اعتباره للكترودين مختلفين.

The activation of the semi-conductor results in a modification of the surface potentials, so that it can be seen as two electrodes of different potentials.

7. Using the data in Fig 2, **choose** the semiconductor(s) in the following list that, once activated, can play both roles of anode and cathode for water-splitting reaction.

باستعمالك للمعطيات في الشكل 2، **اختر** نصف (أشباه الموصلات) من اللائحة التالية والتي ما إن يجري تفعيلها يمكن أن تؤدي في الوقت نفسه دور أنود وكاتود في تفاعل تحليل الماء.

<input type="checkbox"/> ZrO ₂	<input type="checkbox"/> ZnO	<input type="checkbox"/> TiO ₂	<input type="checkbox"/> WO ₃
<input type="checkbox"/> CdS	<input type="checkbox"/> Fe ₂ O ₃	<input type="checkbox"/> CdSe	<input type="checkbox"/> Si

8- Give the semiconductor that, used as both cathode and anode, is expected to be the most efficient for water splitting upon a given solar shining.

8 **أعط** اسم شبه الموصل الذي -يُستعمل بأن واحد على أنه كاتود وأنود- ويُتوقع أنه الأكثر فعالية في تحليل الماء تحت تأثير التشعيع (البريق) الشمسي

إن انطلاق H₂ و O₂ عندما يجري تشعيع نصف ناقل بمحاك للضوء الشمسي عند $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ والضغط p_{atm} قد تُدرس حديثاً. باستعمالك ضوءاً وارداً باستطاعة $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ وإلكترود ضوئي بـ $S = 16\text{ mm}^2$ ، جرى قياس حجم من H₂(g) بعد $\Delta t = 1\text{ hour}$ من سير التفاعل.

The evolution of H_2 and O_2 when a semiconductor is irradiated by simulated solar light at $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ at p_{atm} was recently studied. Using an incident power light of $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ and a photoelectrode with a $S = 16\text{ mm}^2$ surface, the production of $V = 0.37\text{ cm}^3$ of $H_2(g)$ was measured after $\Delta t = 1$ hour of reaction.

9. **Calculate** the power efficiency η_{direct} of the conversion.

احسب فعالية القدرة على التحويل η_{direct}

Calculation:

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

إذا لم تستطع حساب η_{direct} ، بإمكانك استعمال القيمة $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ لتتابع الحل في باقي المسألة

If you could not calculate η_{direct} , the value $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ can be used in the rest of the problem.

هنالك آليتان لتحويل طاقة الشمس إلى هيدروجين: تحفيز ضوئي مباشر و تحليل كهربائي-ضوئي غير مباشر وذلك بضمّ لوحة فوتوفلطائية مع جهاز تحليل كهربائي. إن فعالية اللوحات الفوتوفلطائية في السوق هو بحدود $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

Two modes of converting solar energy to hydrogen can thus be compared: direct photocatalysis, and indirect photo-electrolysis combining a photovoltaic panel with an electrolyzer. The efficiency of photovoltaic panels on the market is around $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Compare** the power efficiencies of the two modes, η_{direct} and η_{indirect} , using Fe_2O_3 and Pt electrodes for the electrolysis.

قارن بين فعاليتي قدرة التحويل للآليتين، η_{direct} و η_{indirect} باستعمالك Fe_2O_3 و Pt بوصفهما إلكترودين للتحليل الكهربائي.

Calculation:

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

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

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

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Score													

Problem T3: About silver chloride المسألة: عن كلوريد الفضة

Data at 298 K:

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

$$\text{Formation constant of the complex } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potentials against the standard hydrogen electrode:

$$\text{Standard potential of } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Apparent potential of } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (in seawater)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

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

$$\text{Formation constant of the complex } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

الكُمونات بالنسبة إلى مسرى الهيدروجين القياسي:

$$\text{Standard potential of } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Apparent potential of } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (في ماء البحر)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Part A: Quotes from a chemistry lesson by Louis Joseph Gay-Lussac

الجزء الأول: مقتطفات من درس الكيمياء بقلم لويس جوزيف جاي لوساك
المقتطفات التالية هي من درس الكيمياء للويس جوزيف جاي لوساك (كيميائي وفيزيائي فرنسي، 1778–1850) يتطرق فيه إلى بعض خواص كلوريد الفضة.

اقتباس A: "سأتحدث الآن عن كلوريد الفضة، وهو مادة صلبة بلون الحليب الأبيض. يمكن الحصول عليها بسهولة عن طريق صب حمض الهيدروكلوريك في محلول مائي من نترات الفضة."
اقتباس B: "هذا الملح ليس له طعم لأنه غير قابل للذوبان."
اقتباس C: "هذا المركب غير قابل للذوبان في الكحول تمامًا وحتى في الأحماض، باستثناء حمض الهيدروكلوريك المركز الذي يذوبه بسهولة."

اقتباس D: "من ناحية أخرى، كلوريد الفضة قابل للذوبان للغاية في محلول مائي من الأمونيا."
اقتباس E: "بعد ذلك، يمكننا أن نجعل كلوريد الفضة يظهر مرة أخرى عن طريق إضافة حمض يتفاعل مع الأمونيا."
الاقتباس F: "إذا أخذت وعاءً مصنوعاً من الفضة لتبخّر مياه البحر المالحة، فستحصل على كلوريد الصوديوم غير النقي، ممزوجاً بمادة صلبة بلون الحليب الأبيض."

The following quotes from a chemistry lesson by Louis Joseph Gay-Lussac (French chemist and physicist, 1778–1850) deal with some properties of silver chloride.

Quote A: "I will now talk about silver chloride, a milk-white solid. It is easily obtained by pouring hydrochloric acid into an aqueous solution of silver nitrate."

Quote B: "This salt has no taste since it is insoluble."

Quote C: "This compound is completely insoluble in alcohol and even in acids, except in concentrated hydrochloric acid which dissolves it readily."

Quote D: "On the other hand, silver chloride is highly soluble in aqueous solution of ammonia."

Quote E: "Then, we can make silver chloride appear again by adding an acid which reacts with ammonia."

Quote F: “If you take a bowl made of silver to evaporate salty seawater, you will get impure sodium chloride, mixed with a milk-white solid.”

1. اقتباس A: اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتحضير AgCl(s) .

1. **Quote A: Write** the balanced chemical equation of AgCl(s) synthesis.

2. اقتباس B: احسب الذوبانية (الانحلالية) s لـ AgCl(s) في الماء عند 298 K مقدرة بالـ mol L^{-1} .

2. **Quote B: Calculate** the solubility s of AgCl(s) in water at 298 K in mol L^{-1} .

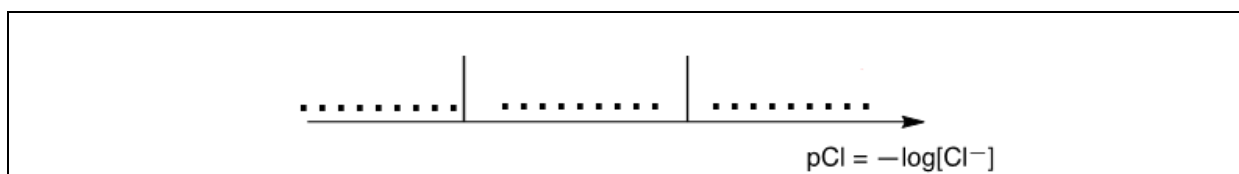
Calculation:

$s =$

mol L^{-1}

3. اقتباس C: في محلول عالي التركيز من أيونات الكلور، يتشكل معقد معرف تماماً وفق ستوكيومترية 1:2. على المحور الكيفي التالي (والمعرف وفق القيم المتزايدة من $p\text{Cl}$ من اليسار إلى اليمين)، ضع في كل منطقة الأنواع الكيميائية التي تضم الفضة والتي تكون راجحة (أو موجودة في حالة المواد الصلبة). لا يُطلب منك تحديد قيم $p\text{Cl}$ عند الحدود.

3. **Quote C:** In a highly concentrated solution of chloride ions, a well-defined complex of stoichiometry 1:2 is formed. On the following qualitative axis (with $p\text{Cl}$ increasing from left to right), **place** in each domain the silver-containing species that is predominant (or exists, for solids). $p\text{Cl}$ values at frontiers are not expected.



اقتباس D: عندما تُضاف الأمونيا إلى كلوريد الفضة، يتشكل معقد محدد جيداً وفق ستوكيومترية n .

4. اكتب معادلة موزونة تمثل تكوين المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ ابتداءً من كلوريد الفضة واحسب ثابت التوازن الموافق.

Quote D: When ammonia is added to silver chloride, a well-defined complex of stoichiometry n is formed.

4. **Write** the balanced equation corresponding to the synthesis of the complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ from silver chloride and **calculate** the corresponding equilibrium constant.

Equation:

Calculation:

$K =$

إذا لم تستطع حساب K فيمكنك استعمال القيمة التالية في باقي المسألة $K = 10^{-3}$

If you could not calculate K , the following value
can be used in the rest of the problem: $K = 10^{-3}$

5. أضيفت الأمونيا إلى 0.1 مول من كلوريد الفضة في 1 لتر من الماء حتى اختفت آخر حبة صلبة. في هذه اللحظة كان $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. حدد بالحساب تأثير التخفيف المعقد بإهمالك التمديد.

5. Ammonia is added to 0.1 mol of silver chloride in 1 L of water until the last grain of solid disappears. At this moment, $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determine** the stoichiometry of the complex neglecting dilution effects.

Calculation:

$n =$

6. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة الموافقة للاقتباس E.

6. **Write** the balanced chemical equation corresponding to **quote E**.

7. بافتراض أن مياه البحر قاعدي قليلاً وغنية بالأكسجين الثنائي ، وأن معدن الفضة يمكن أن يختزل ثنائي الأكسجين في مثل هذه الظروف، اكتب معادلة كيميائية موزونة تعبر عن تكون المادة الصلبة المذكورة في الاقتباس F. قم باختيار أمثال ستوكيومترية للأكسجين قدرها 1. احسب ثابت التوازن عند 298 K.

7. Assuming that seawater is slightly basic and rich in dioxygen, and that silver metal can reduce dioxygen in such conditions, **write** a balanced chemical equation corresponding to the

formation of the solid mentioned in **quote F**. A stoichiometric coefficient of 1 will be chosen for dioxygen. **Calculate** its equilibrium constant at 298 K.

Equation:

Calculation:

$$K =$$

Part B: The Mohr method

الجزء B: طريقة Mohr

تعتمد طريقة Mohr على المعايرة اللونية لـ Cl^- بأيونات Ag^+ بوجود كرومات البوتاسيوم ($2\text{K}^+, \text{CrO}_4^{2-}$). جرت إضافة ثلاث قطرات ($\sim 0.5 \text{ mL}$) من محلول K_2CrO_4 بتركيز بحدود $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ وذلك إلى محلول حجمه $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ من كلوريد الصوديوم بتركيز غير معلوم C_{Cl} . تجري بعد ذلك معايرة المحلول بنترات الفضة ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) عند التركيز $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ فيتشكل مباشرة صلب A. يظهر راسب أحمر (صلب B) عند $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

The Mohr method is based on the colorimetric titration of Cl^- by Ag^+ in the presence of potassium chromate ($2\text{K}^+, \text{CrO}_4^{2-}$). Three drops ($\sim 0.5 \text{ mL}$) of a K_2CrO_4 solution at about $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ are added to $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ of a sodium chloride solution of unknown concentration C_{Cl} . This solution is then titrated by silver nitrate ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) at $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, which immediately leads to the formation of solid A. A red precipitate (solid B) appears at $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. اكتب معادلتين موزونتين للتفاعلين الحاصلين أثناء التجربة. احسب ثابتي التوازن الموافقين لكل منهما

8. **Write** the balanced equations of the two reactions occurring during the experiment. **Calculate** the corresponding equilibrium constants.

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

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

9. حدد المواد الصلبة :

9. **Identify** the solids.

Solid **A**:

Solid **B**:

احسب التركيز المجهول C_{Cl} لأيونات الكلور في محلول كلوريد الصوديوم.

10. **Calculate** the unknown concentration C_{Cl} of chloride ions in the sodium chloride solution.

Calculation:

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

إذا لم تستطع حساب C_{Cl} فيمكنك استعمال القيمة التالية في باقي المسألة $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$

If you could not calculate C_{Cl} , the value $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ can be used in the rest of the problem.

احسب الحجم الأصغر $V_{Ag}(\text{min})$ الذي يترسب عنده $AgCl(s)$.

11. **Calculate** the minimal volume $V_{Ag}(\text{min})$ for which $AgCl(s)$ precipitates.

Calculation:

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

احسب التركيز المتبقي من أيونات الكلور $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ عندما تبدأ كرومات الفضة بالترسب. علل لماذا تُعد CrO_4^{2-} جيداً لتحديد نقطة النهاية في المعايرة بمقارنتك لقيمتين.

12. **Calculate** the residual concentration $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ of chloride ions when silver chromate begins to precipitate. **Justify** why CrO_4^{2-} is a good titration endpoint indicator by comparing two values.

Calculation:

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

CrO_4^{2-} is a good titration endpoint indicator because:

CrO_4^{2-} هو مشعر جيد لنهاية التفاعل لأن:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7%	Score									

المسألة الرابعة: من البارود إلى اكتشاف اليود

Problem T4: From gunpowder to the discovery of iodine

في القرن التاسع عشر، تخصص كورتواز وهو أحد المقاولين الفرنسيين في إنتاج مركب A ($M_A(NO_3)_m$) المستخدم في حشوات المدافع (البارود). كان يورّد بشكل أساسي من آسيا، ثم تم استبداله بمركب B ($M_B(NO_3)_n$) باستعمال تفاعل التبادل مع المركب C الذي يتم الحصول عليه من الطحالب.

In the 19th century, the French entrepreneur B. Courtois specialized in the production of nitrate A ($M_A(NO_3)_m$), used for gunpowder. Initially imported from Asia, A was later produced from nitrate B ($M_B(NO_3)_n$) using exchange reaction with compound C, obtained from algae.

1. **Find** the formulas of nitrates A and B knowing that they are anhydrous salts of alkaline or alkaline-earth metal (M_A and M_B). One of the nitrates contains no more than 1 w% of non-metallic impurities while the other contains 9 ± 3 w% of impurities. The content of metals M_A and M_B in the samples is 38.4 w% and 22.4 w% respectively. **Support** your answer with calculations.

أوجد صيغ النترات A و B إذا علمت أنهم أملاح منزوعة الماء (غير مميّه) من لمعادن قلوية أو قلوية أرضية (M_A و M_B). أحد مركبي النترات السابقين يحوي على شوائب لأمعدنية لا تزيد نسبتها عن (1 w%) بينما الآخر يحوي على شوائب بحدود (9 ± 3 w%) (ما يعني أنها تتراوح بين 6% إلى 12%). مع العلم أن نسبة المعدن M_A في مركب النترات الموافق له هي (38.4 w%) و نسبة المعدن M_B في مركب النترات الموافق له هي (22.4 w%). **ادعم إجابتك بالحسابات.**

A: **and B:**

للحصول على المركب **A**، نضيف (262.2 g) من المركب الصلب **C** إلى محلول يحتوي على (442.8 g) من المركب **B**. مع العلم أن المركب **B** تمت إضافته بكمية فائضة. نحصل بالنتيجة على (190.0 g) من راسب أبيض **D** يفصل عن طريق الفلترة. يتم تبخير الرشاحة ونحصل على مزيج صلب **E** الذي يتم تسخينه حتى ثبات كتلة العينة (والتي تحوي على النتريت فقط، NO_2^-). يكون حجم الغاز الوحيد المنتج والذي هو الأوكسجين (ثنائي الأوكسجين) (60.48 L) عند درجة حرارة التفاعل والتي هي صفر سيلسيوس والضغط 1 جو (يعتبر غاز ثنائي الأوكسجين غاز مثالي).

To obtain **A**, 262.2 g of solid compound **C** were added to the solution containing 442.8 g of **B**. **B** is known to be in excess. As a result, 190.0 g of white precipitate **D** were formed and removed by filtration. The filtrate was evaporated, and the obtained solid mixture **E** was heated until the mass of the sample (containing only nitrites, NO_2^-) was constant. The only gaseous product was dioxygen: 60.48 L at 0 °C at 1 atm (dioxygen can be considered as an ideal gas).

2. **Calculate** the composition (in w%) of mixture **E** considering that it contained only compounds **A** and **B** and no other impurities, and that **C** was taken in pure anhydrous state.

احسب تركيب المزيج **E** كنسب مئوية وزنية (in w%) واعتبار أنه يحوي فقط على المركبين **A** و **B** بدون أي شوائب، وأنه تم استعمال المركب **C** في حالته النقية منزوعة الماء (غير مميأه).

w% of **A**: and of **B**:

3. **Determine** the formulas of compounds **C** and **D** and **write** the balanced reaction equation between **B** and **C**.

حدد صيغ المركبين **C** و **D** و **اكتب** معادلة التفاعل الموزونة بين **B** و **C**.

C: and **D:**

Reaction between **B** and **C:**

في عام 1811، وأثناء العمل مع رماد الطحالب، لاحظ الباحث كورتواز أن اهتراء وعاء النحاس أسرع من المعتاد. بينما كان يدرس هذه الظاهرة، دخلت قطته المخبر وسكبت حمض الكبريت المركز على رماد الطحالب المجففة الموجود في وعاء النحاس : انطلق بخار بنفسجي مباشرة من الوعاء (1، حمض الكبريت هو عامل مؤكسد): تم اكتشاف اليود (I_2)! واليود هو سبب اهتراء (تآكل) وعاء النحاس (2). على كل حال وبسبب تطبيقات اليود في المجال الطبي، فتح كورتواز معمل جديد لإنتاج اليود من تفاعل الطحالب مع غاز الكلور (3). يتم تحضير اليود في أيامنا هذه من مجموعة من المتفاعلات (NO_3^- , I^- , H^+) (4) أو (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

In 1811, when working with algae ashes, Courtois observed that copper vessels were worn out faster than usual. While he was studying this phenomenon, his cat entered the laboratory and spilled the solution of concentrated sulfuric acid on the dry algae ashes: violet vapors instantly came out of the vessel (1, sulfuric acid is the oxidizing agent): iodine (I_2) had just been discovered! Iodine was the cause of the copper corrosion (2). However, because of the medicinal applications of iodine, Courtois opened a new manufacture to produce it by reaction of algae with chlorine (3).

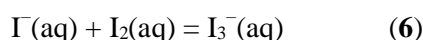
Nowadays, iodine is prepared from the set of reactants (NO_3^- , I^- , H^+) (4) or (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

4. **Write** balanced equations for reactions 1–5.

اكتب معادلات التفاعلات من 1 إلى 5

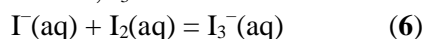
1
2
3
4
5

ذائبية اليود ضعيفة جداً في الماء، وتزداد بشكل واضح عند إضافة أيون اليود. يشكلون مع بعضهم أيون اليود الثلاثي كما في التفاعل التالي:



يمكن دراسة التفاعل المتوازن (6) من خلال استخلاص اليود (I_2) بواسطة ثنائي كلورو ميثان مع العلم أن (I^-) و (I_3^-) لا تنحلان في المحاليل العضوية ولكن بالمقابل ينحل (I_2)، وعندما يستخلص يكون تركيزه في ثنائي كلورو ميثان أعلى من تركيزه بالماء بـ 15 مرة.

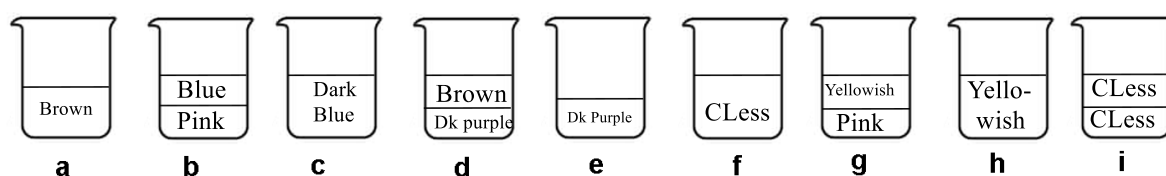
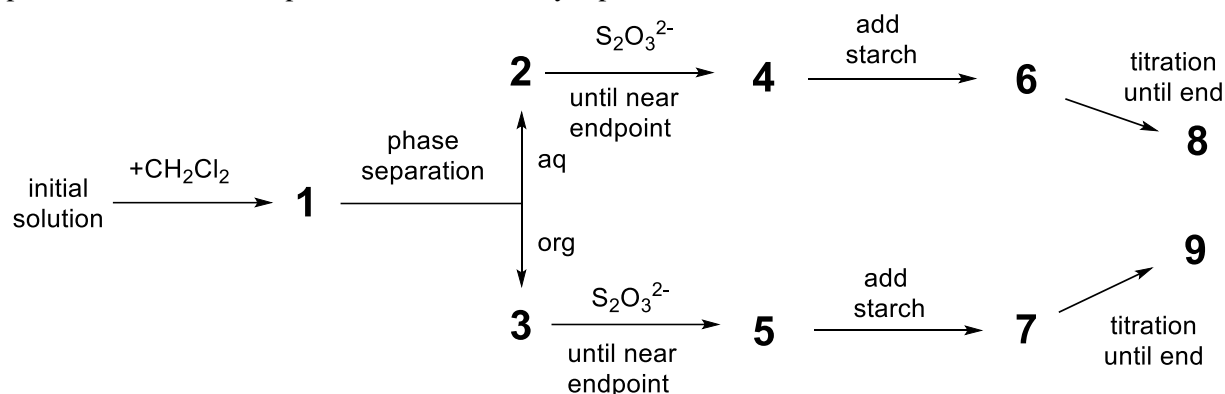
The solubility of iodine is very low in water but significantly increases when iodide ions are added. Together they form ions such as triiodide, I_3^- :



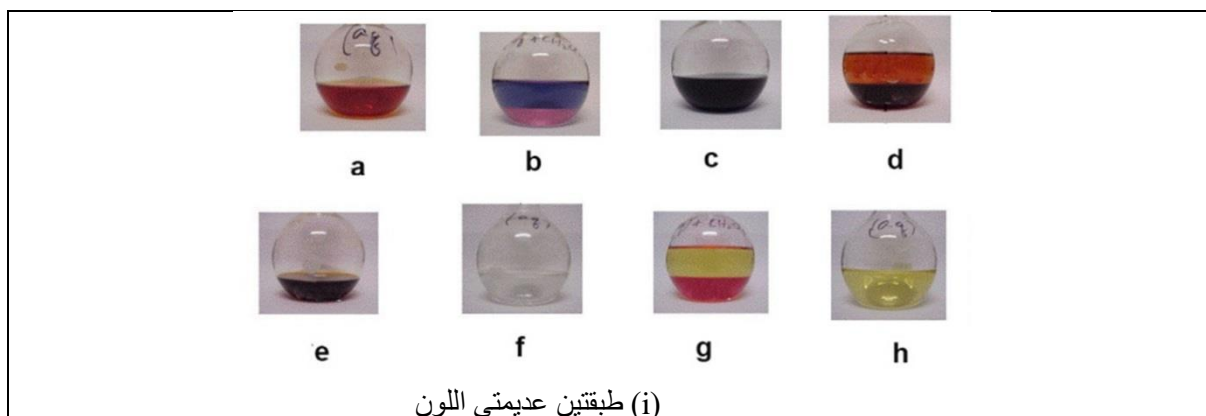
Equilibrium (6) can be studied through the extraction of I_2 with dichloromethane. Indeed, I^- and I_3^- do not dissolve in organic solvents but I_2 does and, when extracted, it is 15 times more concentrated in dichloromethane than in water.

تم القيام بالتجربة التالية: لتحضير المحلول الأولي، تم حل بعض بلورات اليود الصلبة في 50 مل من المحلول المائي يوديد البوتاسيوم (0.1112 g)، ثم تمت إضافة 50 مل من ثنائي كلوروميثان وتم تحريك المزيج بقوة حتى التجانس. بعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية تمت معايرة كل طبقة العضوية بـ (16.20 mL) والطبقة المائية بـ (8.00 mL) من المحلول المائي ثيوكبريتات الصوديوم خماسي الماء (14.9080 g في 1.000 L من الماء) بوجود النشاء. الشكل التالي يوضح مخطط التجربة:

The following experiment was performed. To prepare the initial solution, a few crystals of solid iodine were dissolved in 50.0 mL of an aqueous solution of potassium iodide (0.1112 g). Then, 50.0 mL of dichloromethane were added, and the mixture was vigorously shaken until equilibration. After phase separation, each phase was titrated by 16.20 mL (organic phase) and by 8.00 mL (aqueous phase) of the standard aqueous solution of sodium thiosulphate pentahydrate (14.9080 g in 1.000 L of water) in the presence of starch. The process is schematically represented below:



CLess = colourless Dk = dark



5. **Find** the correspondence between the stages on the scheme (1–9) and the schematic pictures representing them (a–i).

صل بين ارقام الخطوات من 1-9 بما يناسبها من الرسومات السابقة a-i

Stages	Picture
1	
2	

3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Write** balanced equations for the two possible chemical reactions in the aqueous phase during the titration involving iodine species and sodium thiosulphate.

اكتب معادلات التفاعل الموزونة المحتملة في الطبقة المائية أثناء المعايرة والتي تقوم بها أيونات اليود المختلفة مع ثيوكبريتات الصوديوم

7. **Calculate** the mass of iodine used to prepare the initial solution.

احسب كتلة اليود المستخدم لتحضير المحلول الأولي

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

g

8. **Calculate** the equilibrium constant K° for equilibrium of reaction (6).

احسب ثابت التوازن K° للتفاعل (6)

$$K^{\circ} =$$

Problem T5 8%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Score													

المسألة الخامسة: معقد أزوبنزن- β -دكسترين حلقوي لتشكيل الآلات النانوية

Problem T5: Azobenzene – β -cyclodextrin complexes for the formation of nanomachines

الآلات النانوية هي عبارة عن تجميع لجزيئات قادرة على تحويل الطاقة من مصدر إلى حركات نانوية لتطبيقات كإيصال الأدوية. هنالك العديد من الآلات النانوية التي تستعمل تغير الايزومير لمركبات الأزو ($R-N=N-R'$) نتيجة التشعيع.

Nanomachines are molecular assemblies that enable the transformation of an energy source into a nano-movement for applications such as drug delivery. Numerous nanomachines make use of the isomerization of azo compounds ($R-N=N-R'$) upon irradiation.

1. **Draw** the stereoisomers of azobenzene ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) and **draw** a line between the two carbon atoms that are the furthest apart. **Compare** these two distances (d_{trans} and d_{cis}).

ارسم شكل الايزومير الفراغي في المستوي للازوبنزن ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) وارسم خط بين ذرتي الكربون الأبعد عن بعضهما. قارن المسافة بينهما في المركبين (d_{trans} و d_{cis})

<i>trans</i>	<i>Cis</i>
Comparison: d_{trans} d_{cis}	

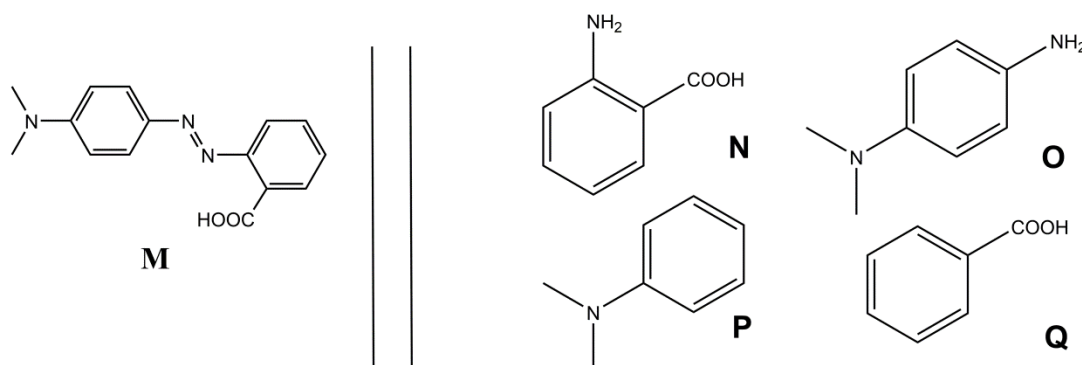


Fig. 1 – Possible reactants for the synthesis of **M**.

2. **M** can be synthesized in two steps from simple reactants (Fig. 1). **Choose** among the suggested reactants (**N** to **Q**) the ones that can provide **M** with very high regioselectivity. Sodium nitrite (NaNO_2) in cold aqueous hydrochloric acid is used as reagent for the first step of the synthesis.

يمكن تكوين المركب **M** بمرحلتين انطلاقاً من مركبات بسيطة موضحة في الشكل السابق، **اختر** من بين المتفاعلات المقترحة من **N** إلى **Q** المتفاعلان اللذان ينتجان المركب **M** بمردود عالي (very high regioselectivity)، يستعمل نيتريت الصوديوم في محلول مائي مبرد من حمض الهيدروكلور الماء لإتمام المرحلة الأولى من التفاعل.

Reactants: _____ and _____

Determination of the association constant K_t

تحديد ثابت الترابط (K_t)

المركب **C** (β - ديسترين حلقي) الموضح في الشكل 2 هو عبارة عن حلقة ثمانية الوحدات من الغليكوز، والتي من الممكن أن تشكل معقد مع مركبات الأزوبنزن. في الطلبات من 3 إلى 6، سوف نقوم بتحديد ثابت الترابط الموافق لتشكل المعقد CM_{trans} الموصوف في الشكل 2 بطريقة المطيافية الضوئية.

β -cyclodextrin (**C**, Fig. 2) is a cyclic heptamer of glucose, which can form inclusion complexes with azo compounds. In tasks 3 to 6, we will determine by spectroscopy the association constant K_t , corresponding to the formation of the inclusion complex CM_{trans} as depicted in Fig. 2.

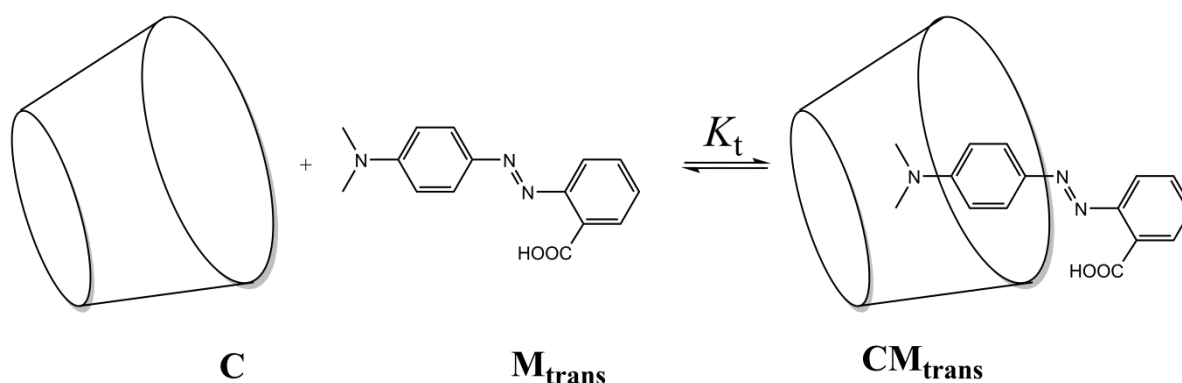


Fig. 2 – Formation of the CM_{trans} inclusion complex.

تم تحضير عدة محاليل بالمزج بين \mathbf{C} و $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ بعدة نسب مختلفة للوصول للتركيز البدائي $[\mathbf{C}]_0$ و $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$. حيث أن التركيز البدائي لـ $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ هو نفسه لكل المحاليل والتركيز البدائي لـ \mathbf{C} $[\mathbf{C}]_0$ هو المتغير. نتابع عند طول موجة ثابت تغير الامتصاصية ΔA بين كل محلول ومحلول المركب النقي $\mathbf{M}_{\text{trans}}$.

نرمز الثوابت المعروفة للامتصاصية كما يلي: $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ لثابت الامتصاصية المولية لـ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ و $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ لثابت الامتصاصية المولية لـ $\mathbf{M}_{\text{trans}}$. ويعبر L عن طول مسار الشعاع الضوئي داخل العينة. نهمل الامتصاصية للمركب \mathbf{C} (ϵ_{C}).

Several solutions are prepared by mixing \mathbf{C} and $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ in different proportions to reach initial concentrations $[\mathbf{C}]_0$ and $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$. While $[\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ is identical for all solutions, $[\mathbf{C}]_0$ varies. We follow, at a fixed wavelength, the evolution of the difference in absorbance ΔA between the absorbance of each solution and the pure $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ solution. We note the molar absorption coefficients of $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ and $\mathbf{M}_{\text{trans}}$, $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ and $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, respectively. L is the path length of the beam through the sample. The absorbance of \mathbf{C} (ϵ_{C}) is negligible.

3. **Demonstrate** that $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM}_{\text{trans}}]$ and **express** α in terms of known constant(s).

برهن أن $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM}_{\text{trans}}]$ و **عبر** عن α بدلالة الثوابت المعروفة.

Demonstration:

$$\alpha =$$

4. **Demonstrate** that, when \mathbf{C} is in large excess with respect to $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ (i.e. $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$), the concentration of \mathbf{C} may be considered as constant, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

برهن مايلي: عندما يكون المركب \mathbf{C} بكمية فائضة بالنسبة لـ $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ ($[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$) فإن تركيز \mathbf{C} يعتبر ثابتاً، $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

Demonstration:

5. **Demonstrate** that, when **C** is in large excess with respect to **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ and **express** β in terms of constant(s) and initial concentration(s).

برهن مايلي: عندما يكون المركب **C** بكمية فائضة بالنسبة لـ **M_{trans}** ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) فإن $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ ، و اعط علاقة β كتابع للثابت والتركيز البدائي.

Demonstration:

$$\beta =$$

6. **Determine** K_t using the following experimental curve (Fig. 3).

حدد قيمة (K_t) مستخدماً مخطط التجربة التالي (الشكل 3):

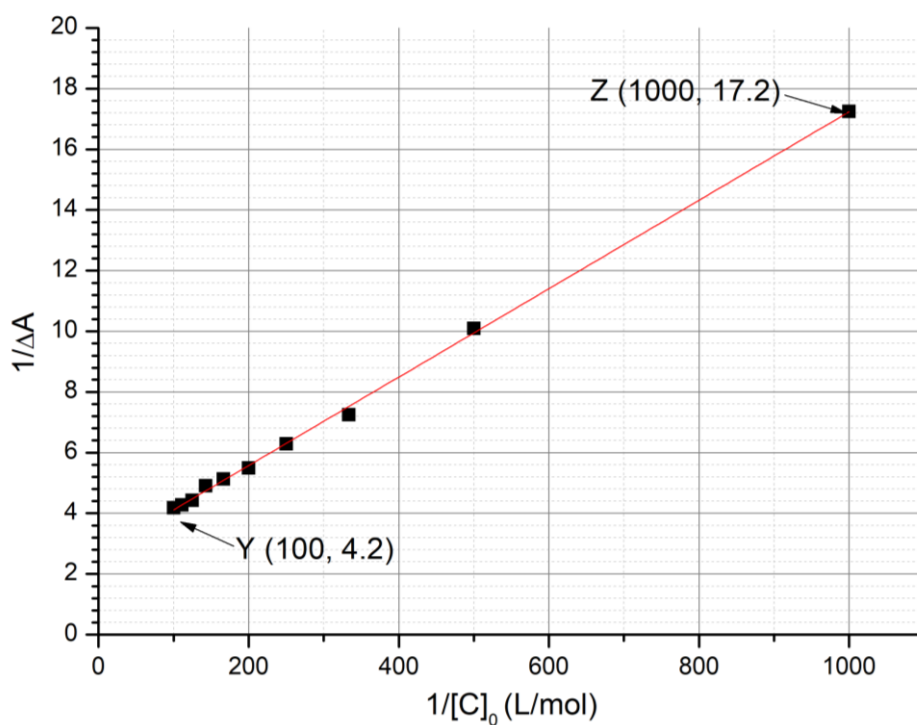


Fig. 3 – Evolution of $1/\Delta A$ as a function of $1/[C]_0$.

Calculations:

$$K_t =$$

Determination of the association constant K_c

تحديد ثابت الترابط (K_c)

في الطلبات من 7 إلى 9 سنقوم عن طريق الدراسة الحركية بتحديد ثابت الترابط K_c والذي يوافق تشكل المعقد M_{cis} ذو التركيز CM_{cis} . نقوم بتشيع عينة تحتوي فقط على M_{trans} ، فنحصل على كمية معلومة من M_{cis} ذات التركيز البدائي $[M_{cis}]_0$. نقوم الايزمرات أي إعادة المركب M_{cis} (الحر أو الموجود ضمن المعقد) حرارياً إلى الأيزومير M_{trans} . في حالة عدم تواجد المركب C ، فإن عملية الأزمرة تتبع حركية من الدرجة الأولى بثابت k_1 . كل توازنات التعقيد أسرع نت عملية الأزمرة. آلية حركية التفاعل في هذه التجربة موضحة بالشكل التالي:

In tasks 7 to 9, we will determine by kinetic studies the association constant K_c , corresponding to the formation of the inclusion complex with M_{cis} , CM_{cis} . A sample containing only M_{trans} is irradiated, thus producing a known amount of M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (free or within the inclusion complex) then thermally isomerizes into M_{trans} . In the absence of C , the isomerization follows a first order kinetics with a rate constant k_1 . All complexation equilibria are faster than the isomerization processes. The kinetic scheme corresponding to this experiment is provided in Fig. 4.

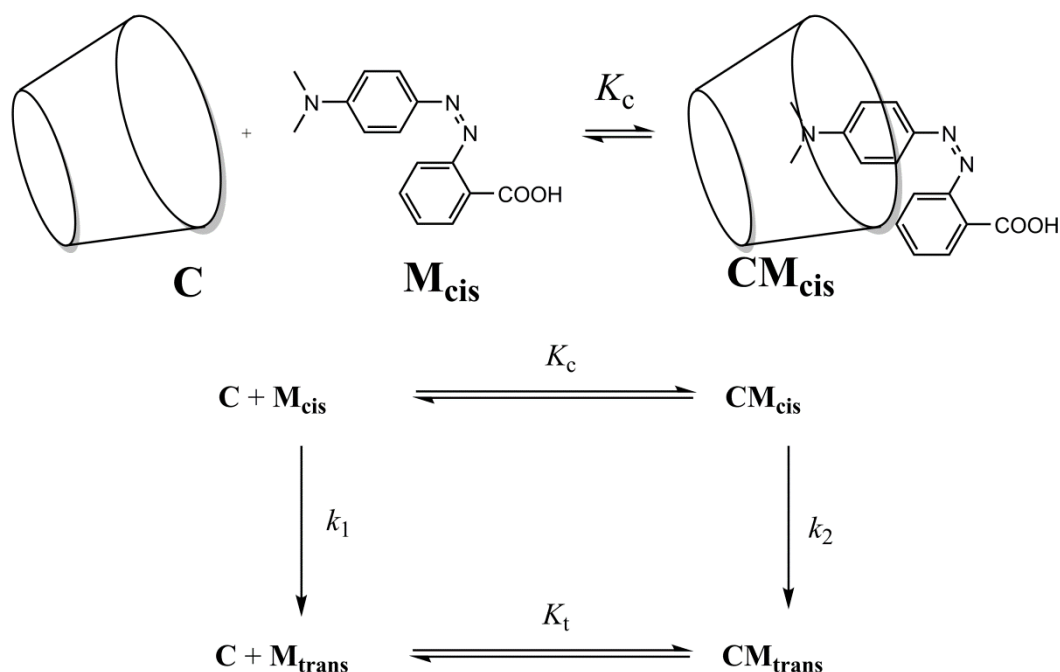


Fig. 4 – Kinetic scheme for the isomerization of M_{cis} in the presence of C .

معدل الإختفاء r لكامل كمية المركب M_{cis} (الحر أو المعقد) تعرف بالعلاقة التالية:

The rate of disappearance r for the total amount of M_{cis} (free and complexed) is defined as

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

تجريبياً، يتبع معدل الإختفاء r حركية من الدرجة الأولى مع ثابت تجريبي k_{obs} ، كما هو موضح في العلاقة التالية:

Experimentally, r follows an apparent first order kinetic law with an apparent rate constant k_{obs} :

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

7. **Demonstrate** that $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ and **express** γ and δ in terms of known constant(s).

برهن أن: $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ ، **وعبر** عن γ و δ بدلالة الثوابت الحركية.

Demonstration:

$$\gamma = \quad \text{and} \quad \delta =$$

8. **Choose** in which condition(s) the half-life $t_{1/2}$ corresponding to k_{obs} can be expressed as $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ given that $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Mathematically **justify** your answer.

اختر بأي ظرف يمكن أن نغير عن عمر النصف $t_{1/2}$ الموافق لـ k_{obs} بالعلاقة $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$ مع العلم أن $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. علل إجابتك رياضياً

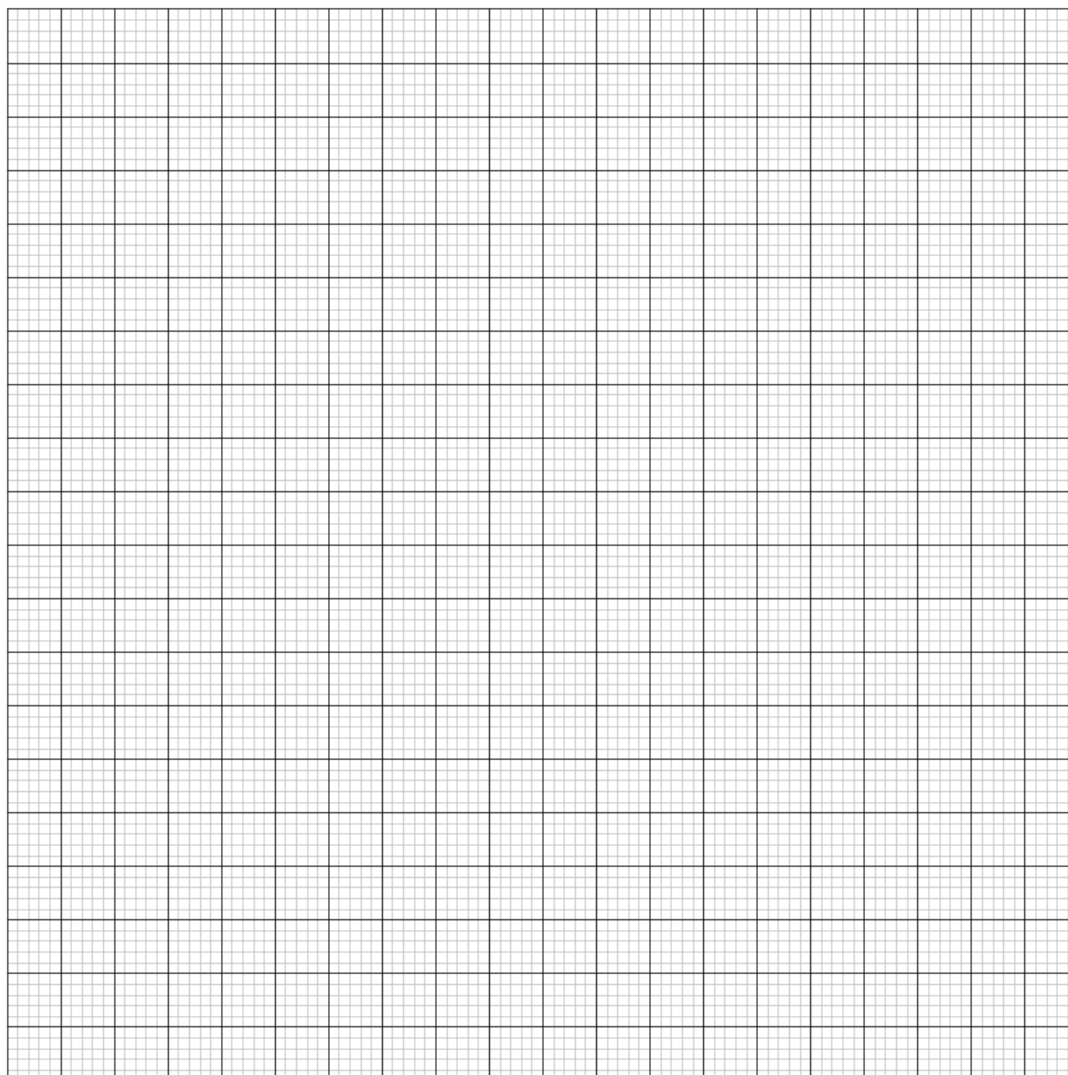
- ☐ Very slow isomerization of M_{cis} within cyclodextrin
- ☐ Very slow isomerization of free M_{cis}
- ☐ CM_{cis} very stable
- ☐ CM_{trans} very stable

Demonstration:

9. Assuming the condition(s) in task 8 satisfied, **determine** K_c by a linear regression using the data below. You may use a calculator or plot a graph.

بفرض أن الشرط في الطلب 8 محقق، حدد K_c عن طريق كتابة معادلة الخط المستقيم المار بالقيم الموجودة في الجدول. يمكن استخدام الآلة الحاسبة أو رسم الشكل

$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (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



Equation of the linear regression:

معادلة الانحدار الخطي

$$K_c =$$

Formation of nanomachines

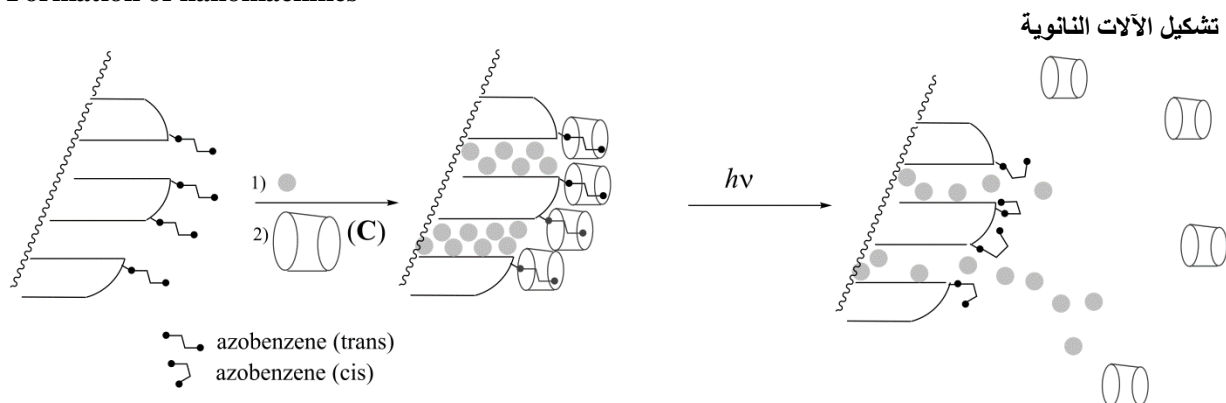


Fig. 5 – Cleavage of an azobenzene–cyclodextrin inclusion complex induced by a light-triggered isomerization, which allows delivery of a drug (grey sphere).

تم تطعيم مركب آخر من مركبات الأزوبنزن (الذي يكون فيه $K_c \ll K_t$) والموجود بشكله البدائي ترانس على السيليكا كما في الشكل 5. تم مل الفجوات في السيليكا بمركب ملون (رودامين B، الموضح بكرات رمادية في الشكل 5). عند إضافة المركب C، يتشكل المعقد والذي يغلق الفجوات ويمنع تحرير الملون.

Another azobenzene compound (for which $K_c \ll K_t$), initially in the *trans* form, is covalently grafted on silica (Fig. 5). The silica pores are filled with a dye (rhodamine B, grey circles in Fig. 5). Upon addition of C, an inclusion complex is formed, which blocks the pores and prevents the release of the dye.

10. **Choose** the most appropriate condition (one choice only) so that the pores are initially blocked in the presence of C, and the dye can be released upon irradiation.

اختر الشرط الأكثر ملائمة (خيار واحد فقط)، والذي من أجله يتم إغلاق الفجوات في البداية بوجود المركب (C)، ويتحرر الملون بعد التشعيع.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$ |

يتم وضع بودرة السيليكا-أزوبنزن المحملة بالملون في زاوية الخلية كما في الشكل 6، ولمنع انتقال الأزوبنزن إلى المحلول. يتم تشعيع البودرة بطول موجة λ_1 لتحفيز تحرر الملون من الفجوات (الشكل 5). لمراقبة هذا التحرير للملون بالمطيافية الضوئية نقيس امتصاصية المحلول عند طول الموجة λ_2 .

This azobenzene-silica powder loaded with a dye is placed in the corner of a cuvette (Fig. 6) so that the azobenzene cannot move into solution. The powder is irradiated at a wavelength λ_1 to trigger the release of the dye from the pores (Fig. 5). To monitor this release by absorbance spectroscopy we measure the absorbance of the solution at wavelength λ_2 .

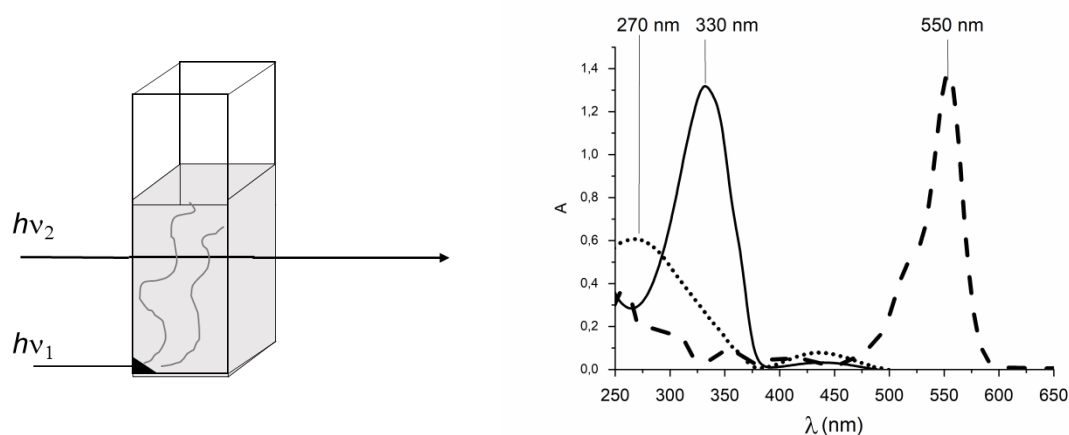


Fig. 6 – Left: experimental setup used to monitor the release of the dye; right: absorption spectra of : على اليسار الاعداد التجريبي المستخدم لرصد اطلاق الضوء وعلى اليمين اشكال لاطياف الامتصاص لايذوبين غير المشبع

- *trans-azobenzene* (full line الخط المتصل),
- *cis-azobenzene* (dotted line الخط المنقط)
- *rhodamine B* (dashed line الخط المتقطع).

11. **Determine** λ_1 .

حدد قيمة λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine** λ_2 .

حدد قيمة: λ_2 .

$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Score										

المسألة السادسة: توصيف البوليمير المتعاقبي (block-copolymer)

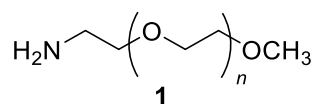
Problem T6: Characterization of a block-copolymer

ينتج البوليمير المتعاقبي عن ربط بوليمرات مختلفة والذي يعطي خواص محددة، كخاصية الترتيب الذاتي (التلقائي). في هذه المسألة سندرس تركيبه وتوصيف هكذا بوليمير (جزئية ضخمة).

Block-copolymers, obtained by linking different polymers (blocks), have unique properties, such as the ability to self-assemble. In this problem, the synthesis and characterization of such a macromolecule are studied.

Study of the first block

دراسة القطعة الأولى



في هذه الجزء سندرس البوليمير القابل للذوبان بالماء (ميثوكسي امينو بولي ايتلين غليكول)، نتاج التحليل بمطيافية الرنين المغناطيسي للبروتون أعطت النتائج الموضحة بالجدول:

In this first part, we will study the water soluble homopolymer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol).

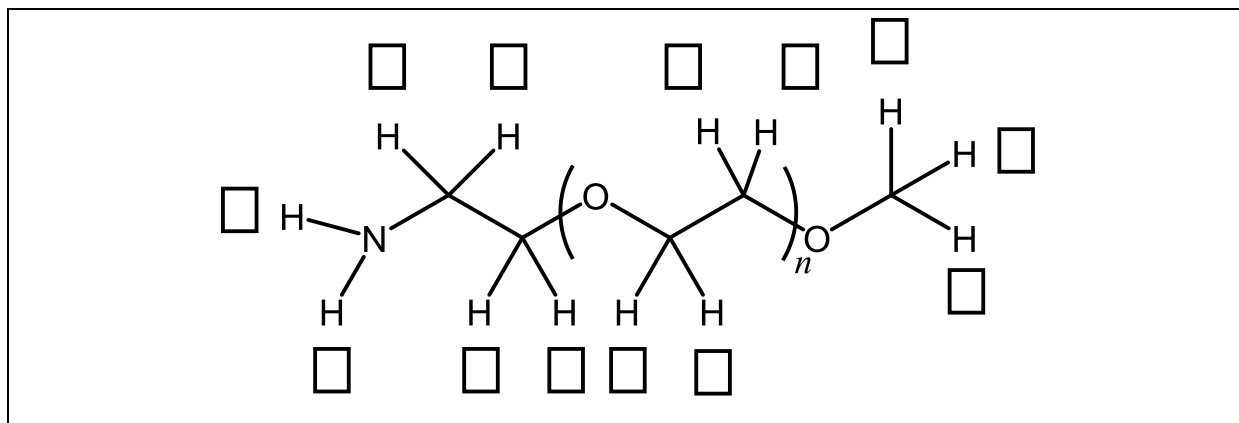
The ^1H NMR spectrum of **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) includes the following signals:

Index	δ (ppm)	Peak Area
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Table 1, *in the presence of D_2O , the signal at 2.7 ppm disappears.

- Match** the ^1H NMR signals from Table 1 with each of the corresponding protons.

طابق إشارات طيف الرنين المغناطيسي (a, b, c, d) الموضحة بالجدول مع البروتون المناسب على الشكل



2. **Express** the average degree of polymerization n as a function of the area $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ of the NMR peak of the repeating unit and the area A_{OCH_3} of the NMR peak of the methyl end group. **Calculate** n .
 عبر عن درجة البلمرة n المتوسطة كنسبة لمساحة القمة $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ في طيف الرنين المغناطيسي والناجمة عن الوحدة المتكررة ومساحة القمة A_{OCH_3} في طيف الرنين المغناطيسي والناجمة عن زمرة الميثيل الطرفية. احسب قيمة n عدد مرات التكرار.

$$n =$$

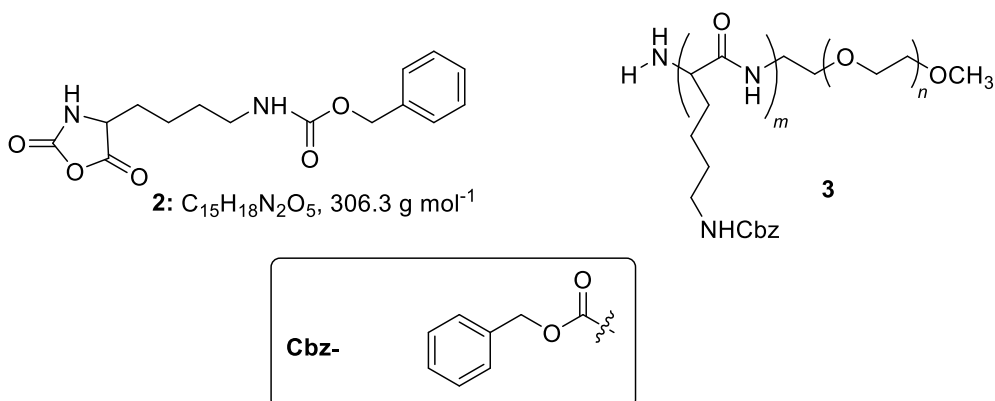
If you could not calculate n , the value $n = 100$ can be used in the rest of the problem.

Study of a diblock-copolymer

دراسة البوليمر التعاقبي الثنائي (diblock-copolymer)

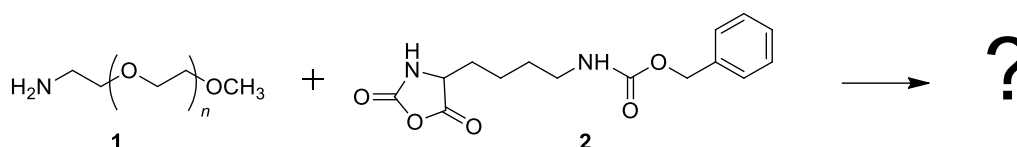
يتم اصطناع القطعة الثانية من البوليمر التعاقبي من خلال التفاعل بين القطعة الأولى من البوليمر التعاقبي 1 و المركب 2 (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine N -carboxyanhydride) والذي يؤدي لانتاج البوليمر التعاقبي:

The synthesis of the second block of the copolymer is performed through the reaction of **1** with **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine N -carboxyanhydride). This yields the block-copolymer **3**.



3. **Draw** the reaction intermediate that is formed in the first step of the addition of **1** to **2**. The second step of the mechanism leads to the formation of a gas molecule, **G**. **Draw** its structure.

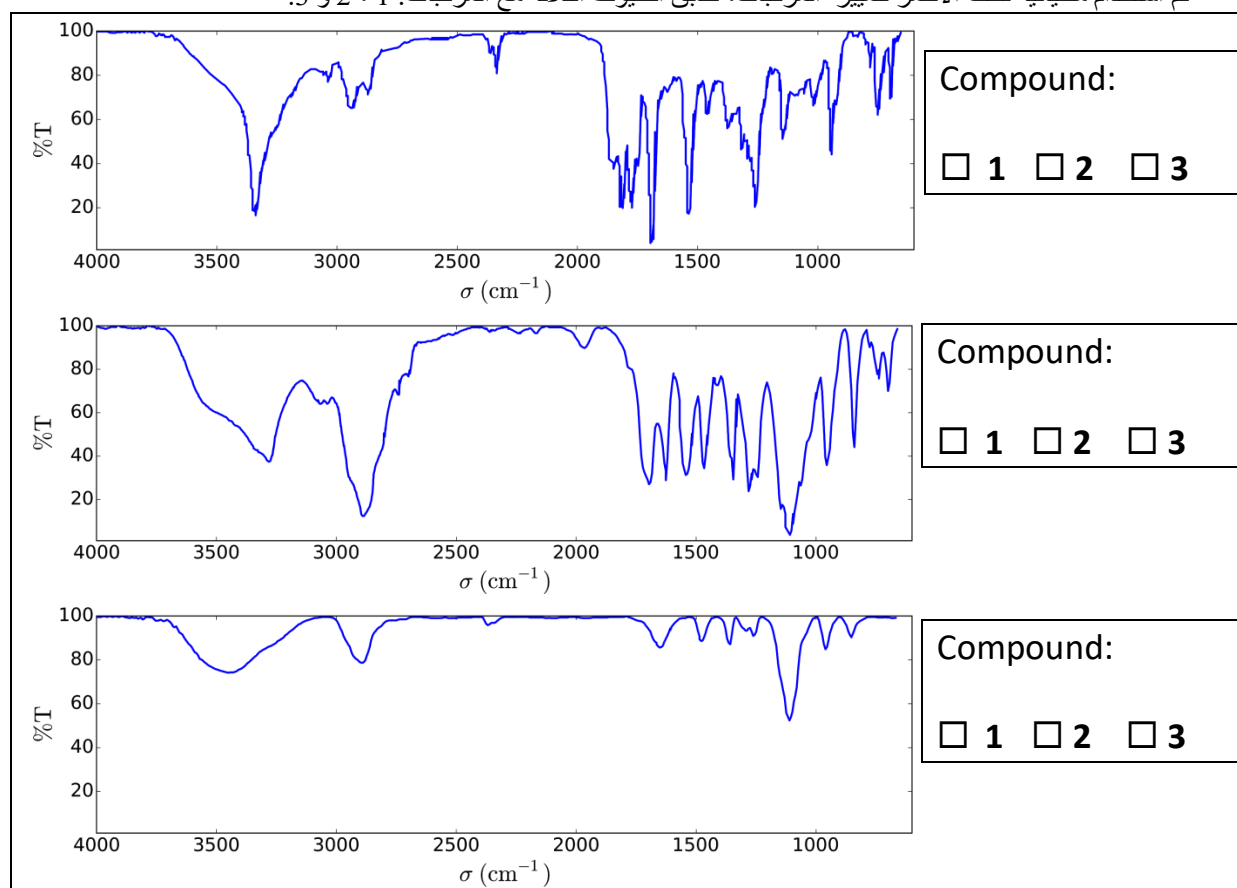
ارسم المركب الوسيطي الذي يتشكل في الخطوة الأولى من تفاعل إضافة 1 إلى 2. الخطوة الثانية من التفاعل تؤدي إلى تشكيل جزيئ غاز **G**. ارسم شكلها.



G:

4. Infrared (IR) measurements are performed to characterize the compounds. **Match** the three IR spectra with compounds **1**, **2** and **3**.

تم استخدام مطيافية تحت الأحمر لتمييز المركبات، طابق الطيفوف الثلاثة مع المركبات: 1، 2 و 3.



5. The ^1H NMR spectrum of copolymer **3** (in $\text{DMSO}-d_6$, at 60°C , 500 MHz) is reported in Fig. 1. Using some or all of the NMR signals, the areas of which are reported in Table 2, **calculate** its number average molar mass M_n , considering n from question 2. For your calculations, **draw** a circle around the group(s) of atoms you used and **give** their corresponding symbol(s) (α , β , ...).

يظهر الشكل 1 طيف الرنين المغناطيسي للبروتون للبوليمر التعاقبي 3. باستخدام بعض أو كل قمم (إشارات) الطيف، ومساحات القمم الموضحة في الجدول 2، **احسب** الكتلة المتوسطة العددية M_n باستعمال قيمة n من السؤال 2. من أجل حساباتك، **ارسم** دائرة حول مجموعة الذرات التي استخدمتها **واعط** الرمز المقابل لها (α ، β ،).

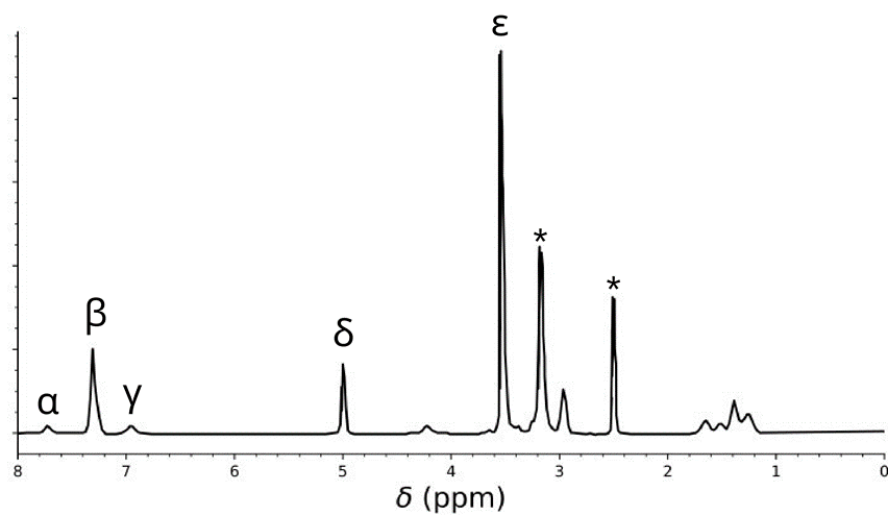
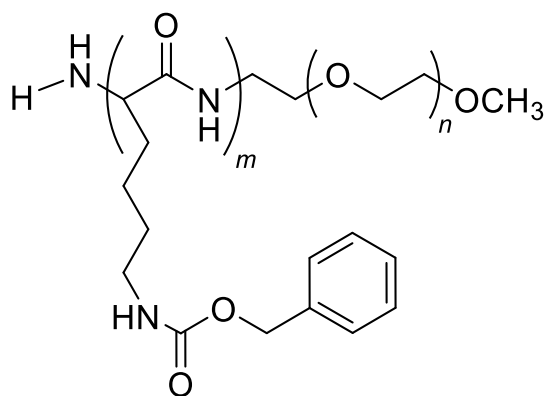


Fig. 1 – signals marked with * correspond to the solvent and water.

Table 2

Peak	Area
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



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

Provide your answer with two decimal places. اعط إجابتك برقمين بعد الفاصلة.

This reaction of **1** with **2** yielded the copolymers **3a** after 20 h, **3b** after 25 h and **3c** after 30 h of reaction at 40 °C. Results of size-exclusion chromatography (SEC) experiments are presented in Fig. 2.

ينتج عن تفاعل 1 مع 2 البوليمير التعاقبي **3a** بعد 20 ساعة و **3b** بعد 25 ساعة و **3c** بعد 30 ساعة من التفاعل عند درجة حرارة 40 درجة سيلسيوس. يوضح الشكل 2 نتائج التحليل بالكروماتوغرافيا SEC.

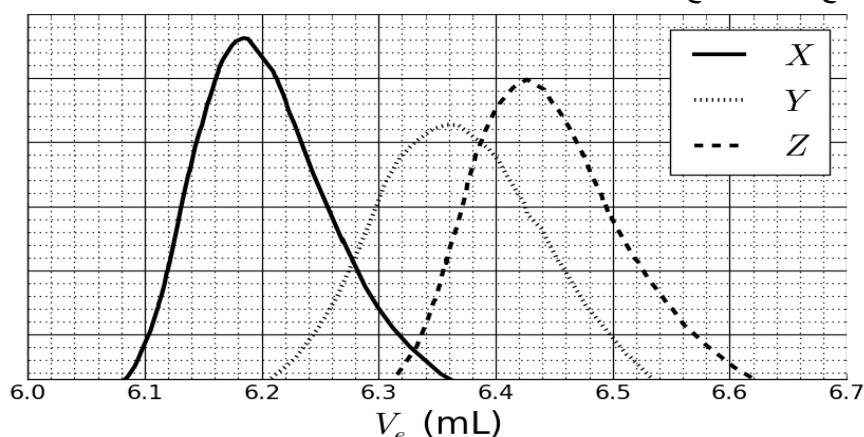


Fig. 2 – SEC chromatograms of **3a**, **3b** and **3c** as a function of the elution volume, V_e .

6. **Match** the signals in Fig. 2 with the copolymers **3a**, **3b** and **3c**.

طابق الاشارات في الشكل 2 مع البوليمير التعاقبية **3a**, **3b**, **3c**.

3a:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3b:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
3c:	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

يهدف معايرة طيف الكروماتوغرافيا، ندرس مزيج من البوليميرات القياسية المعروفة الكتلة (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol⁻¹) والموضحة في الشكل 3.

لوغاريتم الكتلة المولية هو تابع خطي لحجم محل الجرف، V_e

In order to calibrate the chromatogram, a mixture of standard polymers of known masses (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol⁻¹) has been studied (Fig. 3).

The log value of the molar mass is a linear function of the elution volume, V_e .

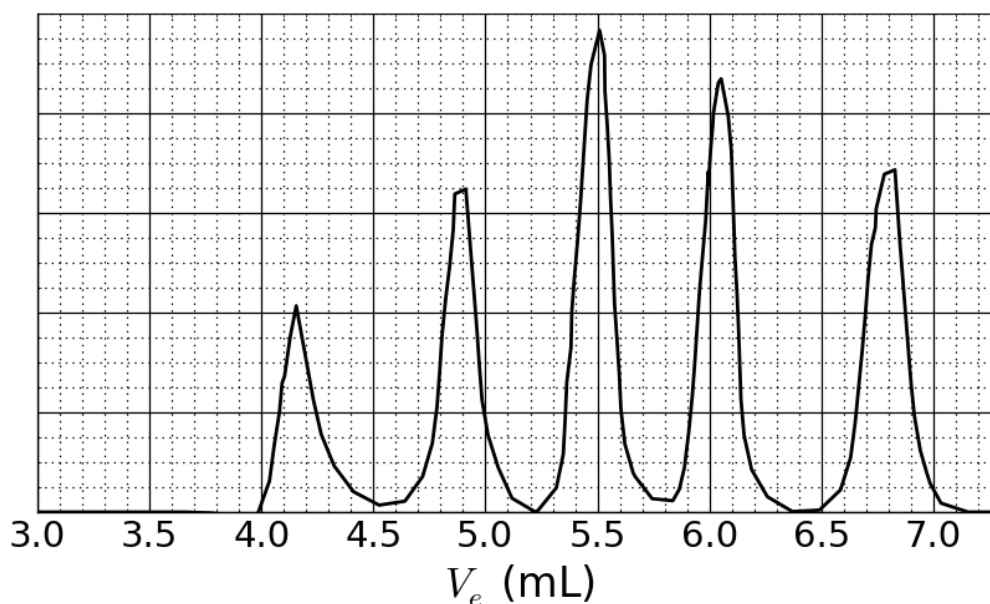


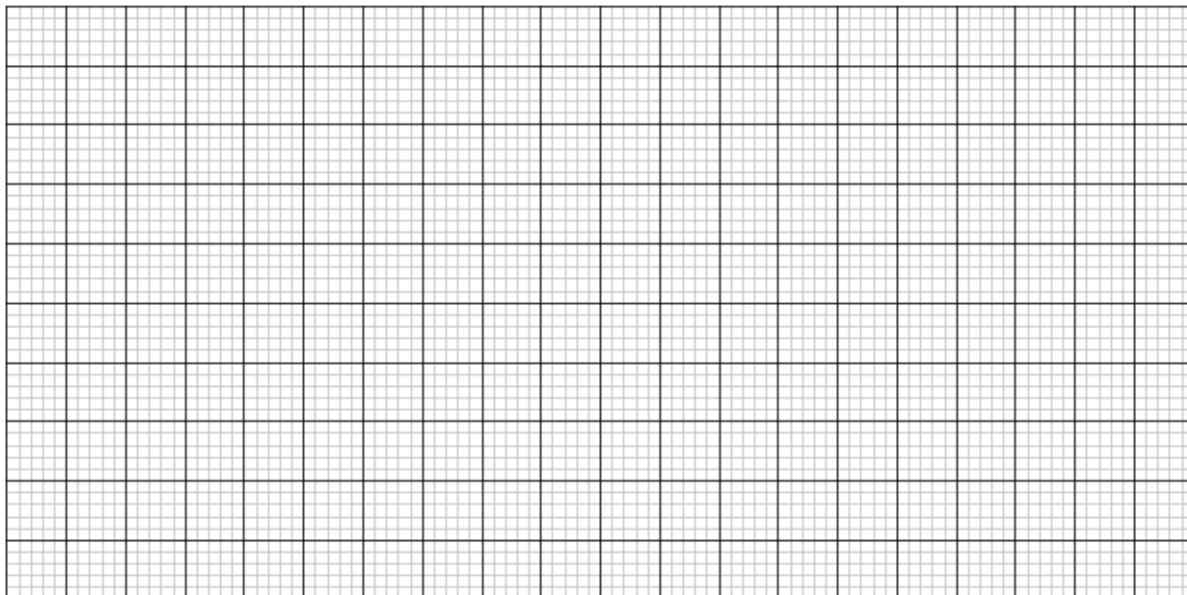
Fig. 3 – SEC chromatogram of the mixture of standards.

7. Based on the SEC curves in Fig. 2 and 3, **determine** V_e of the polymer that corresponds to curve X and use it to **estimate** the degree of polymerization m of its second block. **Detail** your calculation; you may use a calculator or plot a graph.

انطلاقاً من طيف في الشكل 2 وفي الشكل 3، حدد حجم محلول الجرف المقابل لمخطط البوليمير X، واستخدمه لتقدير درجة البلمرة للقطعة الثانية. اشرح حساباتك، يمكنك استخدام الآلة الحاسبة أو رسم الخط البياني لوضع معادلة المستقيم.

$V_e =$

mL



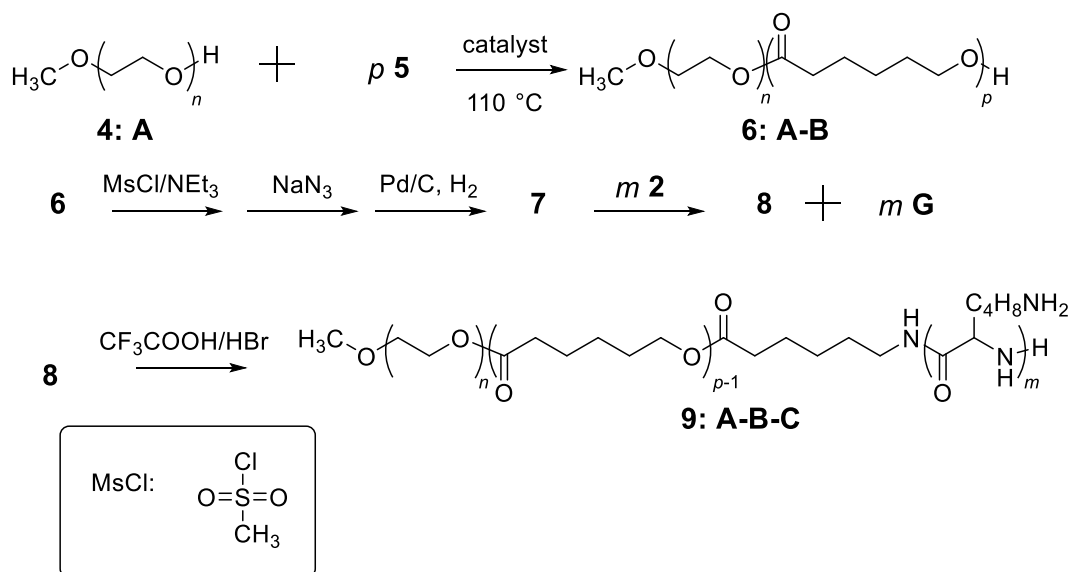
$m =$

Triblock copolymer synthesis

اصطناع البوليمر التعاقبي الثلاثي

يتم اصطناع البوليمر التعاقبي الثلاثي **9** للتطبيقات البيولوجية والتي تحتاج لتشكيل المذيلات (micelles) من خلال تقديم القطعة الوسطية **B** باستعمال المونومير **5**.

For biological applications, involving the formation of micelles, a triblock copolymer **9** can be synthesized through the introduction of a middle block, **B**, using monomer **5**.



8. **Draw** the structures of **5**, **7** and **8**.

ارسم شكل الصيغة البنائية للمركبات 5، 7، 8.

5 (no other products than **6:A-B** are obtained عليها لا توجد منتجات اخرى غير السابقة يمكن الحصول

7 (a gas is formed in the final step (الغاز يتكون في الخطوة الاخيرة)

8

9. Amphiphilic block copolymers, such as **9: A-B-C**, can be used for medical applications, as they self-assemble into micelles in water ($\text{pH} = 7$), which can be used as drug carriers. **Assign** each block of the copolymer to a property. **Draw** a scheme of the micelle with only 4 polymer chains.

يستخدم البوليمير التعاقبي متعددة الألفة كالبوليمير 9: **A-B-C** في التطبيقات الطبية وذلك بسبب الترتيب التلقائي على شكل مذيلات عند وضعه في الماء ($\text{pH} = 7$)، والذي يمكن استخدامه كحامل للأدوية.

طابق كل قطعة من البوليمير التلقائي مع خاصيتها (الألفة)

ارسم مخطط باستخدام أربع سلاسل بوليميرية فقط

A:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic
B:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic
C:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic

A

B

C

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

المسألة السابعة: حركة الحلقة في الكاتينان [2]

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

In 2016, the Nobel Prize in Chemistry was awarded to J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart and B. L. Feringa "for the design and synthesis of molecular machines". An example of these is [2]catenane, a molecule consisting of two interlocked rings. In this system, one macrocycle contains a single phenanthroline (bidentate) ligand and the second contains two ligands: a phenanthroline and a terpyridine (tridentate) ligand. A copper ion is coordinated by one ligand from each macrocycle. Depending on the oxidation state of the copper (+I or +II), two configurations are obtained (Fig. 1).

منحت جائزة نوبل في الكيمياء عام 2016 لكل من: J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart والذي عرض فكرته في حفل الافتتاح

B. L. Feringa في تصميم واصطناع المحركات الجزيئية وإحدى الأمثلة على ذلك الكاتينان [2] [2]catenane وهو جزيء مكون من حلقتين متداخلتين. إحداها حلقة ماكروية تحتوي على أحادي الفينانثرولين (bidentate ثنائي السن) بينما تحتوي الحلقة الثانية على مرتبطين الفينانثرولين والتريريدين (ثلاثي السن tridentate). يتساند أيون النحاس مع إحدى المرتبطين من كل حلقة ماكروية وفقاً لدرجة أكسدة النحاس (+I or +II)، جرى الحصول على تشكيلين موضحين بالشكل 1.

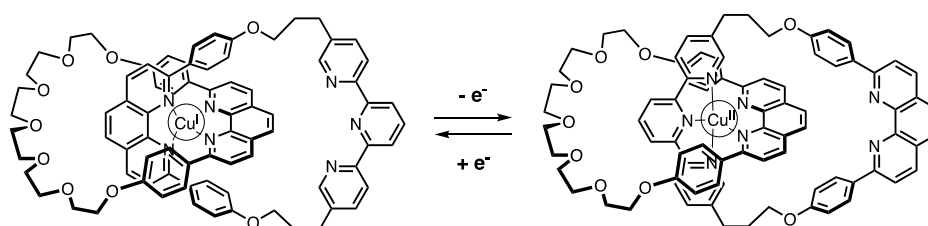
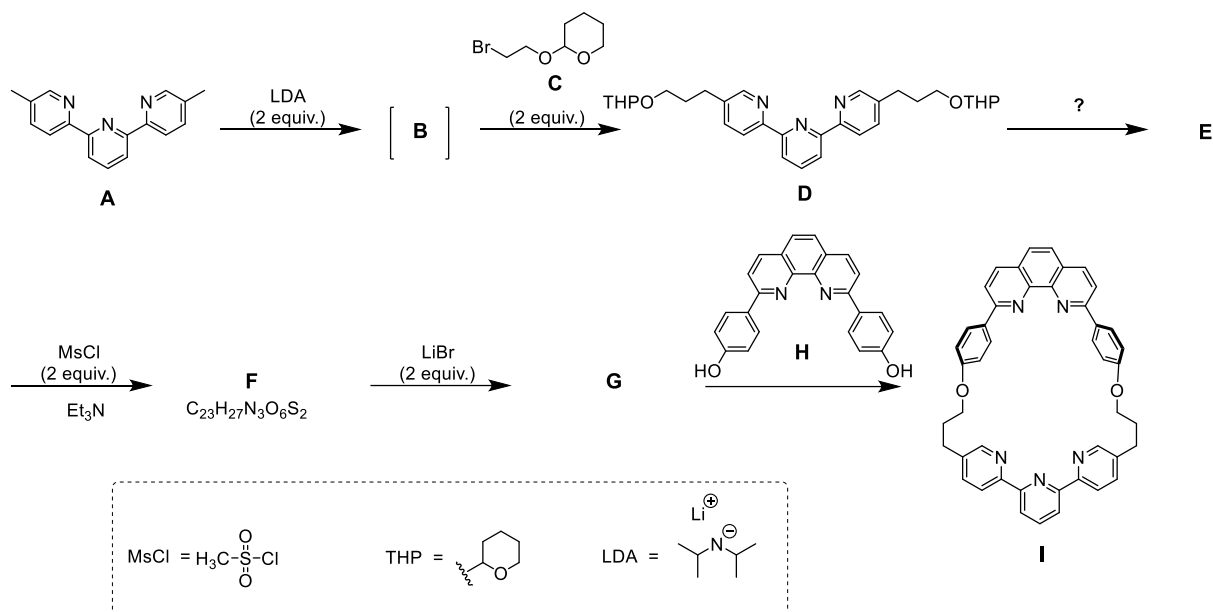


Fig. 1 – Multi-stability of a ring in a [2]catenane.

الشكل 1 الثباتية المتعددة للحلقة في الكاتينان [2]

The synthesis of the macrocycle is the following:

يوضح المخطط الآتي خطوات اصطناع الحلقة الماكروية



1. **Draw** the structure of **B**.

B

أرسم بنية المركب **B**

2. **Draw** the structures of **E**, **F** and **G**.

E

أرسم بنية المركبات **E** و **F** و **G**

F

G

3. Out of the following the reaction conditions, **choose** which one(s) can produce **E** from **D**:

اختر واحداً أو أكثر من الشروط المذكورة أدناه للحصول على المركب E من المركب D

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

4. In the synthetic strategy, $MsCl$ is used to obtain:

أُستعمل $MsCl$ في خطوات التكوين ، ماسبب ذلك؟

- ☐ a leaving group مجموعة مغادرة
☐ a protecting group مجموعة محمية.
☐ a deactivating group مجموعة غير منشطة.
☐ a directing group . مجموعة موجهة

5. **G** is obtained by the reaction between **F** and $LiBr$ in acetone. This reaction is:

جرى الحصول على المركب G نتيجة التفاعل بين المركب F و $LiBr$ في الأسيتون ، يمثل التفاعل

- ☐ electrophilic aromatic substitution استبدال إلكتروفيلي عطري
☐ nucleophilic aromatic substitution استبدال نيكليوفيلي عطري
☐ S_N1
☐ S_N2

6. **Draw** the transition state of the rate-determining step of the reaction $F \rightarrow G$, showing the 3D geometry. Depict only one reaction center. The main carbon chain can be represented as an R group.

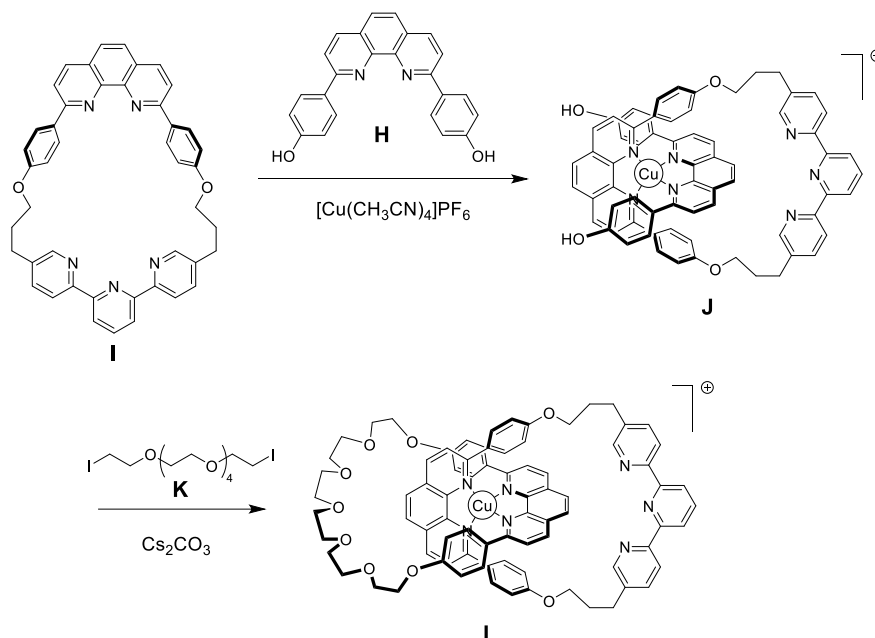
أرسم الحالة الإنتقالية لخطوة تعيين سرعة التفاعل $F \rightarrow G$ موضحا البنية الثلاثية الأبعاد، بين فقط مركز تفاعل وحيد . يمكن تمثيل السلسلة الكربونية الرئيسية على شكل مجموعة R

Transition state:

الحالة الإنتقالية

The synthesis of [2]catenane **L** uses the template effect of a copper complex:

يستعمل اصطناع الكاتينان **L** [2] (catenane **L**) وفقاً لتأثير حاضنة معقد النحاس



7. **Write** the full electronic configuration of Cu(0) in its ground state. Give the oxidation state of Cu in complex **J** and write the electronic configuration of Cu in the free ion corresponding to **J**.

أكتب التوزيع الإلكتروني في الحالة الأرضية للنحاس Cu(0) ، إذكر درجة أكسدة النحاس في المعقد **J** و أكتب التشكيل الإلكتروني لأيون للنحاس الحر الموافق لـ **J**

Electronic configuration of Cu(0):	التشكيل الإلكتروني للنحاس: Cu(0):
Oxidation state of Cu in J :	درجة أكسدة النحاس في J
Electronic configuration of Cu in J :	التشكيل الإلكتروني للنحاس في J

8. **Select** the geometry of the copper ion in **L**. Assuming an ideal geometry of the ligands around the copper center, **draw** the electronic levels of the d orbitals subject to the crystal field. **Fill** the orbital diagram. **Give** the maximum value of the spin (*S*) for this complex.

اختر البنية الهندسية لأيون النحاس في **L**. بفرض أن البنية الهندسية للمرتبطات حول مركز النحاس مثالية، البنية أرسم مستويات الطاقة الإلكترونية للمدارات **d** وفقاً لنظرية المجال البلوري. إملأ مخطط المدارات، ماهو القيمة العظمى للغزل (*S*) في هذا المعقد

The geometry of Cu in **L** is:

- ☐ Octahedral ثماني الوجوه
☐ Tetrahedral رباعي وجوه
☐ Square planar مستوي مربع
☐ Trigonal bipyramid هرم مثلثي مضاعف

Splitting and filling of d orbitals:

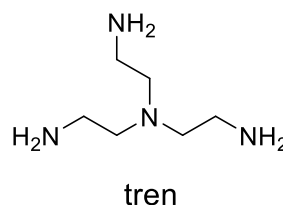
المدارات **d** المنقسمة والممتلئة

$$S =$$

9. Out of the following compounds, **choose** the one(s) that can remove the copper ion in **L** to obtain the free [2]catenane:

اختر واحداً أو أكثر من المركبات المذكورة لإزالة أيون النحاس في المركب **L** للحصول على [2]catenane النقي

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



In [2]catenane **L**, the copper ion can exist in two oxidation states (+I) or (+II), and each of them exhibits a different coordination sphere (tetra- or penta-coordinated, respectively).

يظهر النحاس بحالتي اكسدة +1 و +2 وكل منهما بمحاور أو اتجاهات فراغية مختلفة رباعية وخماسية

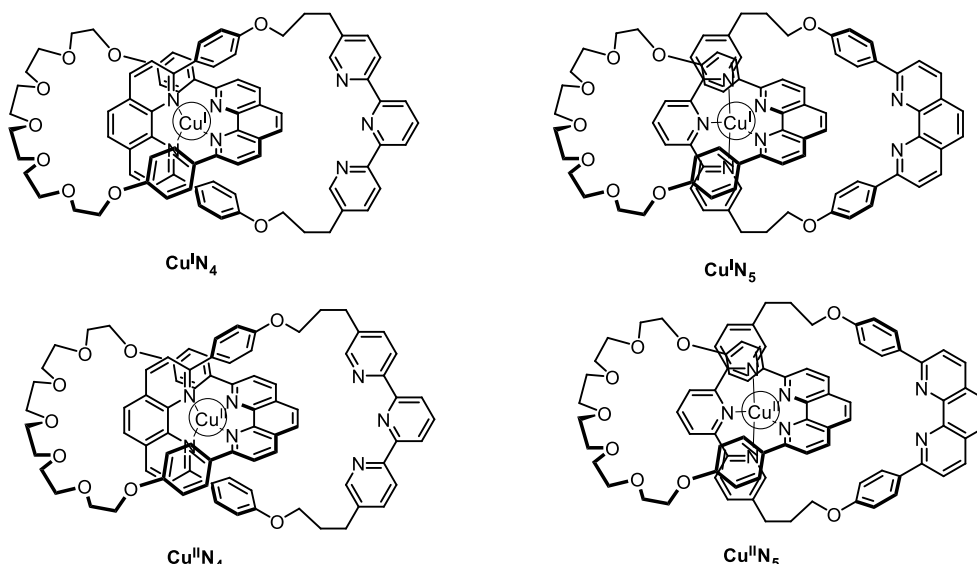


Fig. 2 – [2]catenane *L* states
الشكل 2 حالات [2]catenane *L*

The stability of Cu(I) complexes can be inferred by comparing their electronic structures to that of a noble gas.

يمكن استنتاج ثباتية المعقدات Cu(I) بالمقارنة مع البنية الإلكترونية لغاز نبيل

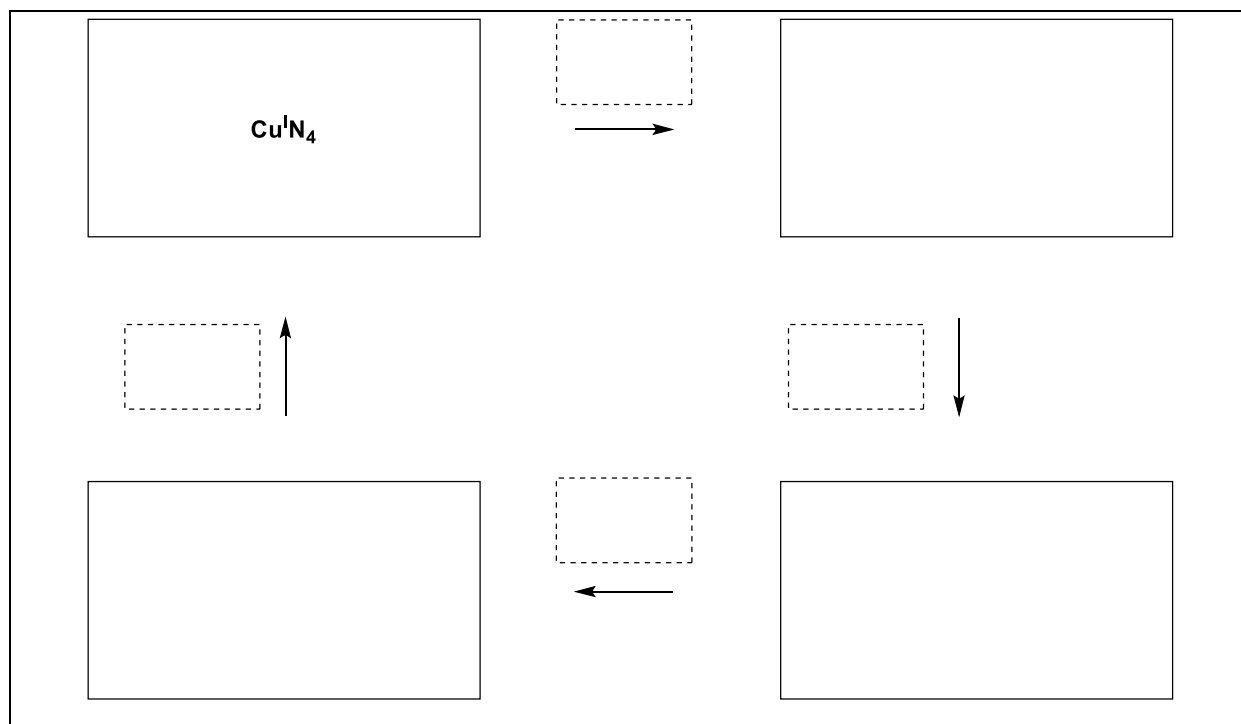
10. **Fill** in the blanks with a number or a tick: املأ الفراغات بأرقام او علامة:

The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.	للمعقد $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ إلكترون في المحور الفراغي للمعدن
The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.	للمعقد $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ إلكترون في المحور الفراغي للمعدن
The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ complex is <input type="checkbox"/> more / <input type="checkbox"/> less stable than the $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ complex.	للمعقد $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ <input type="checkbox"/> أكثر <input type="checkbox"/> أقل ثباتاً من المعقد $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$

11. **Fill** in the solid boxes with the designation of the involved complexes in Fig. 2 and **complete** the sequence to achieve electrochemical control of the system using the following notation for the

dashed boxes: (rotation); $+e^-$; $-e^-$.

أكتب في الصناديق الغامقة أدناه التصميم للمعقدات الداخلة في الشكل 2 وأكمل السلسلة للوصول للتحكم الكهروكيميائي للجملة مستعملاً الشكل الآتي: (rotation); $+e^-$; $-e^-$.



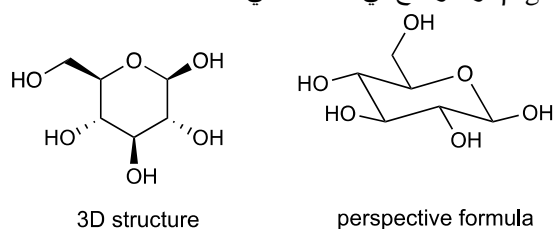
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Score																

Problem T8: Identification and synthesis of inositols

المسألة الثامنة: تكوين وتوصيف الإينوسيتول

In this problem, we define “3D structure” and “perspective formula” as indicated for β -glucose in the following figure.

نعرف في هذه المسألة البنية الثلاثية البعد والصيغة المنظورية “perspective formula” كما يشير ذلك لمركب البيتا غلوكوز β -glucose والموضح في الشكل الآتي:



Inositols are cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. Some of these 6-membered carbocycles, in particular *myo*-inositol, are involved in a number of biological processes. الإينوسيتول هو حلقي الهكسان -1,2,3,4,5,6 الهكسول (cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols) بعض هذه المركبات عبارة حلقات كربونية سداسية وخصوصاً مركب مايو-إينوسيتول *myo*-inositol والذي يدخل في العديد من العمليات البيولوجية

Structure of *myo*-inositol

بنية مايو-إينوسيتول *myo*-inositol

1. **Draw** the structural formula of inositols, without stereochemical details.

ارسم البنية الهيكلية للإينوسيتول بدون تفاصيل للبنية الفراغية stereochemical

This family of molecules contains 9 different stereoisomers, including enantiomers.

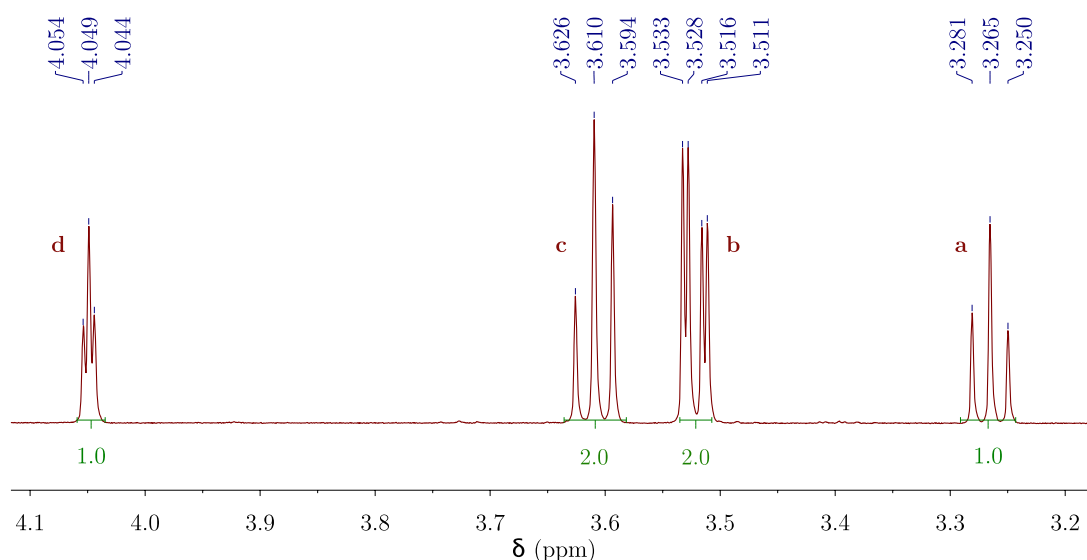
تحتوي هذه العائلة من الجزيئات على تسع مايزومرات فراغية محتملة بما فيها المتخايلات

2. **Draw** all 3D structures of the stereoisomers that are optically active.

أرسم كل الصيغ ثلاثية الأبعاد للايزومرات الفعالة ضوئياً

The structure of a specific inositol, called *myo*-inositol, is studied here. Only one of its chair conformers is predominant and its structure can be deduced from its ^1H NMR spectrum. The spectrum below was obtained at 600 MHz in D_2O . No other signal from that compound was observed in the spectrum. The integration is indicated on the spectrum below each signal.

درست هنا بنية الإينوسيتول وتحديدًا بنية مايو-إينوسيتول *myo*-inositol ، جرى معرفة إحدى البنى السائدة والتي على شكل تشكيل الكرسي وقد استنتجت تلك البنية بمطابقة الطنين المغناطيسي النووي للبروتون. تم تسجيل الطيف المذكور أدناه على جهاز بتردد 600 MHz في مذيب الماء الثقيل لم يلاحظ أي أي تداخل لقققم أخرى في الطيف ، لكن ساعد تكامل الطيف على توضيح القمم بشكل مفصل كما في الطيف الآتي:



3. **Give** the molecular formula of the predominant compound derived from *myo*-inositol in this sample that is consistent with the number of protons observed in the ^1H NMR spectrum.

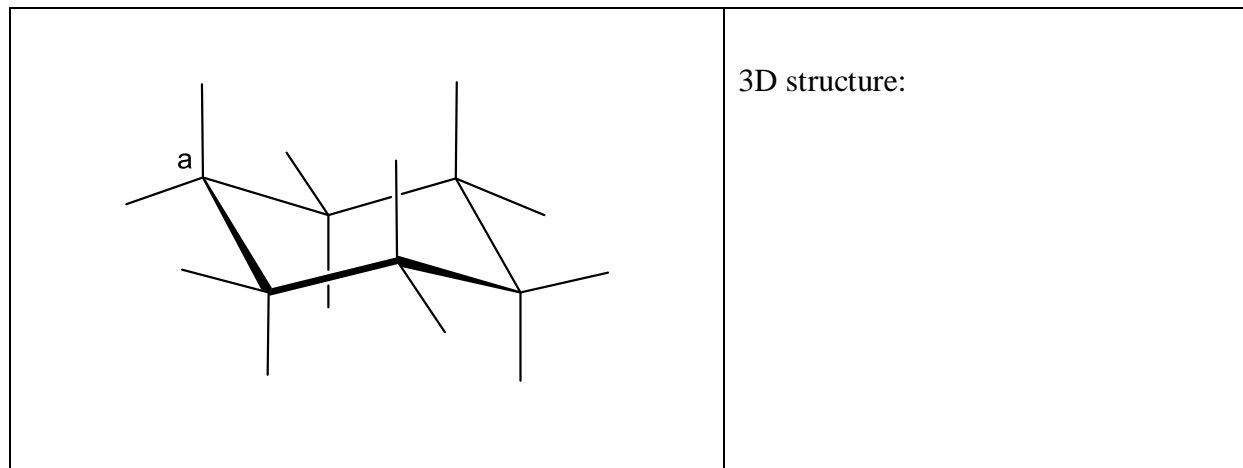
أعط البنية الجزيئية للمركب السائد المشتق من مايو-إينوسيتول *myo*-inositol في هذه العينة والتي تتطابق مع عدد البروتونات الملاحظة في مطيافية الطنين المغناطيسي النووي للبروتون

4. Based on the number and integrations of the proton signals, **give** the number of symmetry plane(s) that exist(s) in this molecule.

اعتماداً على عدد التكاملات لإشارات البرتون في الطيف المسجل ، أعط عدد مستويات التناظر الموجودة في هذا الجزيء

5. **Complete** the following perspective drawing of the most stable conformation of *myo*-inositol. Then **label** each hydrogen with the corresponding letter (**a**, **b**, **c** or **d**) according to the NMR spectrum above. Proton **a** must be on carbon **a** on the following representation. **Draw** its 3D structure.

أكمل رسم المنظور أدناه للتشكيل الأكثر ثباتاً ، بعد ذلك ضع الرمز المناسب لكل هيدروجين (a, b, c or d) وذلك اعتماداً على طيف الـ NMR الموضح أعلاه . يعود البروتون a على الكربون a وهكذا لبقية التمثيل، ارسـم البنية الثلاثية الأبعاد

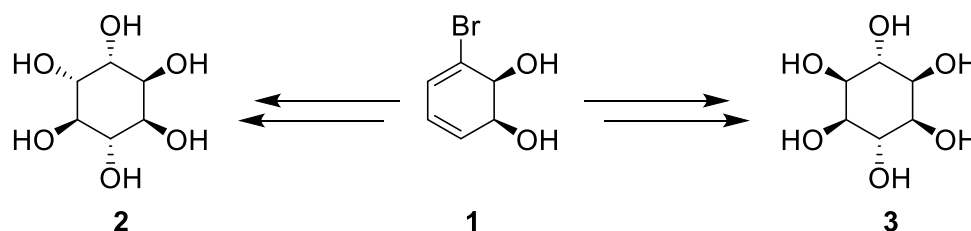


Synthesis of inositols

تكوين الإينوسيتول

For medicinal applications, it is useful to synthesize some inositol phosphates on a large scale. We will study the synthesis of inositol **2** from bromodiol **1**.

للتطبيقات الطبية، من المفيد تكوين بعض مركبات فوسفات الإينو سيتول بكميات كبيرة، سوف نتعرض لدراسة تكوين إينوسيتول 2 من البرومودايول 1



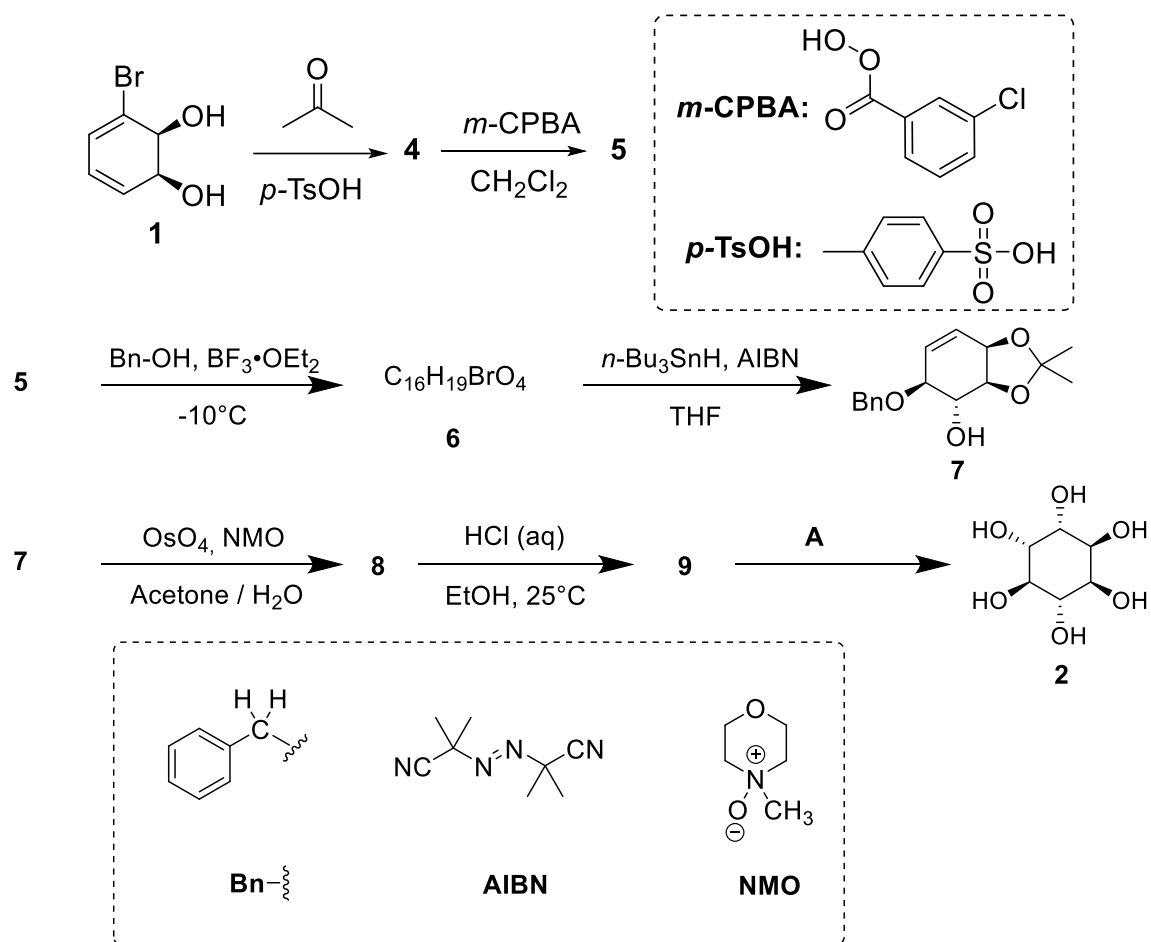
6. **Choose** the correct structural relationship(s) between **2** and **3**.

اختر البنية الصحيحة التي توضح العلاقة بين المركبين 2 و 3

<input type="checkbox"/> Enantiomers <input type="checkbox"/> Epimers <input type="checkbox"/> Diastereomers <input type="checkbox"/> Atropoisomers
--

Inositol **2** can be obtained from compound **1** in 7 steps.

يمكن الحصول على الإينوسيتول 2 بدءاً من المركب 1 بسبعة خطوات:



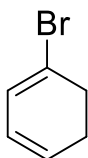
7. **Draw** the 3D structure of **4**.

ارسم البنية الثلاثية البعد للمركب 4

4

8. The reaction leading to **5** occurs on the double bond with the highest electron density. Consider below the structure of 1-bromo-1,3-cyclohexadiene, which is a substructure of **4**. **Circle** the double bond with the highest electron density. **Represent** all the electronic effects due to the bromine.

يحدث التفاعل المؤدي للحصول على المركب 5 على الرابطة الثنائية مع وجود كثافة إلكترونية عالية. أخذاً بعين الاعتبار الصيغة البنائية للمركب 1-bromo-1,3-cyclohexadiene والتي تعبر عن البنية الفرعية للمركب 4. أشر للرابطة الثنائية التي لها كثافة إلكترونية عالية. أعد تمثيل جميع التأثيرات الإلكترونية العائدة للبروم



9. **Draw** the 3D structure of the major diastereomer **5**.

ارسم البنية الثلاثية الأبعاد للدياستومير الرئيسي للمركب 5

5

10. **Give** the total number of stereoisomers of **5** possibly obtained by this synthesis, starting from enantiopure compound **1**.

ما هو عدد المصاوغات (الايزومرات) الكلية الممكنة للمركب 5 التي يمكن الحصول عليها بهذا التكوين بدءاً من المركب المتخايل النقي للمركب 1

11. For the step **5** \rightarrow **6**, another product with the same molecular formula, denoted **6'**, can be produced. **Draw** the 3D structures of **6** and **6'**.

يوجد منتج آخر يمكن الحصول عليه وبنفس الصيغة الجزيئية والمشار إليه بالمركب 6' وذلك عند الانتقال من الخطوة 5
6 →، ارسم البنية الثلاثية البعد للمركبين 6 و 6'

6	6'
---	----

12. **Draw** the 3D structures of major diastereomers **8** and **9**.

ارسم البنية الثلاثية البعد للدياستوميرات الرئيسية للمركبين 8 و 9

8	9
---	---

13. **Select** the right conditions **A** to obtain **2**.

اختر الشروط الصحيحة للمركب A للحصول على المركب 2

- ☐ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14. If the bromine is not present in compound **1**, in addition to **2**, another stereoisomer would be obtained. Considering that the stereoselectivity of the reactions that take place in the synthesis remains unchanged and that the following steps involve the same number of equivalents as for **2**, **draw** the 3D structure of this stereoisomer and **give** its relationship with **2**.

إذا كان المركب **1** ، إضافة للمركب **2** لا يحتويان على البروم، عند ذلك يمكن الحصول على مصاوغ آخر، باعتبار حدوث انتقائية فراغية للتفاعل في عملية الاصطناع لكن لا يحدث هناك أي تغيير في الخطوات اللاحقة التي يكون فيها نفس عدد المكافئات كما في المركب **2** ، ارسم البنى الثلاثية البعد للمماكب الفراغي وماهي العلاقة مع المركب 2

- ☐ enantiomers
- ☐ epimers
- ☐ diastereoisomers
- ☐ atropoisomers

15. During the synthesis of **2** from **1**, **choose** the removal step(s) of protecting or directing groups.

خلال عملية تكوين المركب 2 من المركب 1، اختر الخطوة أو الخطوات المسحوبة من زمر الحماية والموجهة

- ☐ 1 → 4
- ☐ 4 → 5
- ☐ 5 → 6
- ☐ 6 → 7
- ☐ 7 → 8

- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Score														

Problem T9: Synthesis of levobupivacaine

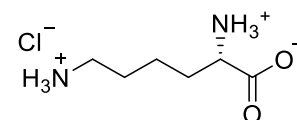
المسألة التاسعة: اصطناع الـ levobupivacaine

Part I.

الجزء الأول:

The local anesthetic bupivacaine (marketed as Marcaine) is on the World Health Organization List of Essential Medicines. Although the drug is currently used as a racemic mixture, it was demonstrated that one enantiomer of bupivacaine, levobupivacaine, is less cardiotoxic and, therefore, safer than the racemate. Levobupivacaine can be synthesized from the natural amino acid L-lysine.

يُعتبر العقار المحلي anesthetic bupivacaine والمعروف تجارياً بـ Marcaine ضمن قائمة الأدوية الضرورية لمنظمة الصحة العالمية ، على الرغم من أن الدواء المستعمل في الوقت الحاضر مزيج راسيمي لكن تبين أن إحدى متخايلات bupivacaine الذي يدعى levobupivacaine أقل سمية للقلب وهو آمناً مقارنة مع المركب الراسيمي Levobupivacaine حيث يمكن تصنيعه من حمض أميني طبيعي ل-الليسين L-lysine



L-Lysine hydrochloride

1. **Assign** the absolute configuration of the stereogenic center in L-lysine and **justify** your answer by classifying the substituents in order of their priority.

أشر للتشكيل المطلق لمركز الستييريوجينيك stereogenic وعلل إجابتك بتصنيف المرتبطات وفق ترتيب الأفضلية

Configuration:	Priority 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	

2. The prefix L in L-lysine refers to relative configuration. **Choose** all correct statements:

تعود السابقة L في L-lysine إلى التشكيل النسبي، اختر جميع العبارات الصحيحة

All natural L-amino acids are levorotatory. <input type="checkbox"/>	جميع الأحماض الأمينية L هي يسارية التدوير <input type="checkbox"/>
Natural L-amino acids can be levorotatory or dextrorotatory. <input type="checkbox"/>	الأحماض الأمينية L هي يسارية التدوير أو يمينية التدوير <input type="checkbox"/>
All natural L-amino acids are (S) <input type="checkbox"/>	جميع الأحماض الأمينية من التشكيل (S) <input type="checkbox"/>
All natural L-amino acids are (R) <input type="checkbox"/>	جميع الأحماض الأمينية من التشكيل (R) <input type="checkbox"/>

Often, we want only one of the amino groups in L-lysine to react. A Cu^{2+} salt with excess aqueous hydroxide can selectively mask the reactivity of one of the amino groups. After the complex is formed, only the non-complexed NH_2 group is available to react.

غالباً نحتاج إلى واحد من زمير الحموض الأمينية في L-lysine لحدوث التفاعل. يمكن أن تُحجب الفعالية وبيانتقائية نوعية عند تفاعل أحد أملاح النحاس الثنائية مع زيادة من الهيدروكسيد بوسط مائي مع واحداً من الزمير الأمينية لتشكيل معقد. وتكون عندها أحد زمير الأمين NH_2 متاحة للتفاعل.

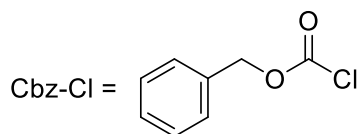
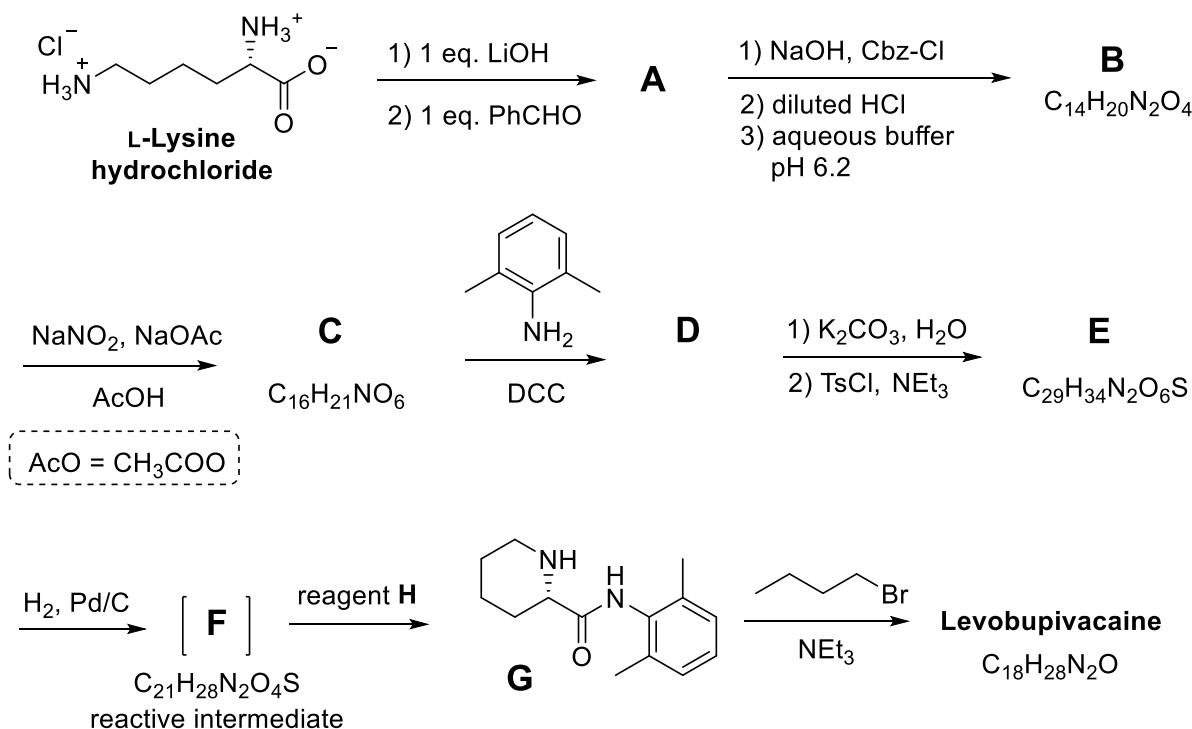
3. Considering that L-lysine acts as a bidentate ligand and that two molecules of L-lysine coordinate to one Cu^{2+} ion in the presence of aqueous hydroxide, **draw** the structure of the intermediate complex.

مع الأخذ بعين الاعتبار أن الحمض الأميني L-lysine ثنائي السن ووجود جزئين من الحمض الأميني L-lysine يتساندان مع أيون وحيد من النحاس الثنائي بوسط مائي من هيدروكسيد ، ا رسم البنية الوسطية للمعقد

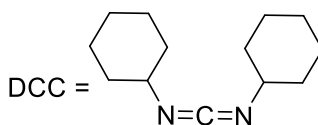
Complex

Fortunately, in the synthesis of levobupivacaine shown below, the same amino group reacts even without Cu^{2+} salt.

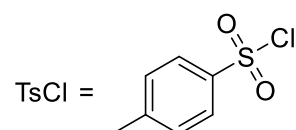
لحسن الحظ، يوضح أدناه اصطلاح الـ levobupivacaine حيث تتفاعل نفس مجموعة الحمض الأميني حتى بعدم وجود ملح أيون النحاس الثنائي



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

From this point on, you can use the abbreviations proposed in the scheme above.

من هذه النقطة ، يمكنك استعمال المختصرات المشار إليها في المخطط الموضح أعلاه

4. **Draw** the structure of compound **A**, including the appropriate stereochemistry.

ارسم بنية المركب A موضحاً البنية الفراغية المناسبة



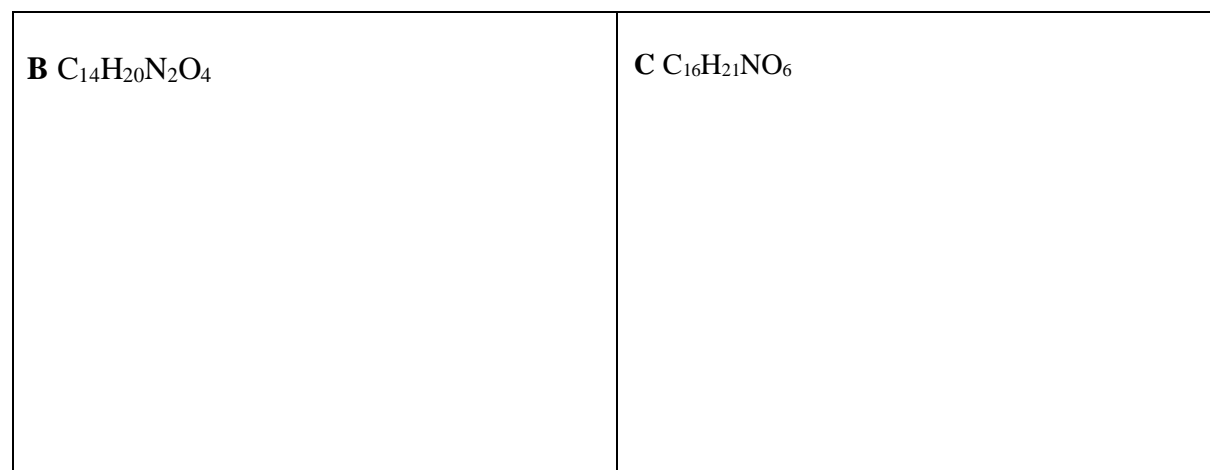
5. Transformation of L-lysine into **A** is (**choose** proper answer(s)):

اختر الجواب المناسب من تحول المركب L-lysine إلى المركب A

- ☐ an enantioselective reaction. تفاعل انتقائي متخايل
☐ an enantiospecific reaction. تفاعل متخايل محدد
☐ a regioselective reaction. تفاعل موضعي

6. **Draw** the structures of compounds **B–F**, including the appropriate stereochemistry

ارسم البنى الفراغية الممكنة لتحول المركبات B–F .



D	E C ₂₉ H ₃₄ N ₂ O ₆ S
F C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	

7. What is the role of DCC in the transformation **C** → **D**?

ما هو دور DCC في التحول من **C** → **D**

- ☐ Protecting group for the amino group.
- ☐ Protecting group for the hydroxy group.
- ☐ Activating agent for the amide bond formation.

8. TsCl is used in the synthesis to enable:

يساعد استعمال الـ TsCl في

- ☐ Nucleophilic substitution of an amino group.
- ☐ Electrophilic substitution of an amino group.
- ☐ Nucleophilic substitution of a hydroxy group.
- ☐ Electrophilic substitution of a hydroxy group.

9. **Mark** all possible reagents which could be used as reagent **H**:

أشـر إلى جميع الكواشف التي من الممكن استعمالها ككاشف أو دليل للمركب **H**

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> diluted HCl | <input type="checkbox"/> Zn/HCl |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ | <input type="checkbox"/> H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> diluted KMnO ₄ | <input type="checkbox"/> diluted NaOH |
| <input type="checkbox"/> SOCl ₂ | <input type="checkbox"/> PCl ₅ |

10. **Draw** the structure of levobupivacaine, including the appropriate stereochemistry.

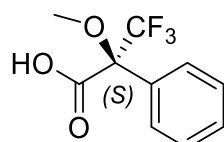
ارسم البنية الفراغية للـ **levobupivacaine**

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Part II.

الجزء الثاني:

The synthesis of levobupivacaine requires the use of enantiomerically pure L-lysine. A common method to confirm the enantiomeric purity of aminoacids is their transformation into amides using Mosher's acid (see the structure of the (S) isomer below).



(S)-Mosher's acid

يتطلب اصطناع **levobupivacaine** استعمال المتخايل *L-lysine* النقي . إن الطريقة العامة المتبعة لتأكيد نقاوة الحمض الأميني المتخايل هو التحول لأמיד باستعمال حمض *Mosher's* (البنية S لهذا الحمض)

11. **Draw** the structure of the amide formed when the α -amino group of L-lysine is derivatized with (S)-Mosher's acid. Clearly show the stereochemistry of each chiral center.

ارسم بنية الأמיד المتشكل عندما يتم اشتقاق مجموعة الحمض الأميني *L-lysine* من حمض (S)-Mosher's، وضح البنية الفراغية لكل مركز كيرالي

12. **How many products** will be formed from racemic lysine and (S)-Mosher's acid (consider that only the α -amino group of lysine is derivatized)?

ماهي عدد النواتج المتشكلة من الليسين الراسيمي وحمض (S)-Mosher's (خذ بعين الاعتبار اشتقاق فقط مجموعة α -amino)

- ☐ Two diastereoisomers.
- ☐ Four diastereoisomers.
- ☐ A racemic mixture of two enantiomers.
- ☐ Four compounds: two enantiomers and two diastereoisomers.

13. **Choose** the method(s) which can be used to quantitatively determine the enantiomeric purity of lysine after its derivatization with (S)-Mosher's acid:

اختر الطريقة التي يمكن استعمالها للتعين الكمي نقاوة المتخايل بعد الاشتقاق مع حمض (S)-Mosher's

- ☐ NMR spectroscopy.
- ☐ Liquid chromatography.
- ☐ Mass spectrometry.
- ☐ UV-vis spectroscopy.