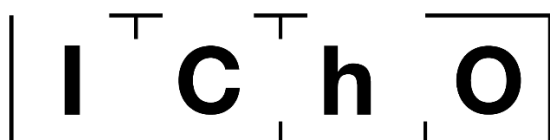


THEORETICAL EXAM



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

Making science together!

2019-07-26



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

توجيهات عامة

- يتكون دفتر أسئلة النظري من 67 صفحة
- يمكنك البدء بعد إعطاء إشارة البدء ولا يوجد وقت مخصص للقراءة
- لديك خمس ساعات لإنهاء الاختبار
- تُكتب جميع الإجابات والنتائج بالقلم 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 ارفع البطاقة المناسبة
- للأسئلة المتعددة الإجابة، إذا رغبت بتغيير الإجابة املأ 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 إعطاء 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

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. 8
Problem T2: Hydrogen production by water-splitting	(7%)	p. 13
Problem T3: About silver chloride	(5%)	p. 20
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 26
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 33
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 43
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p. 52
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p. 56
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 63

Physical constants and equations

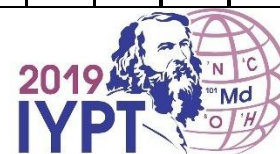
In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L⁻¹. To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

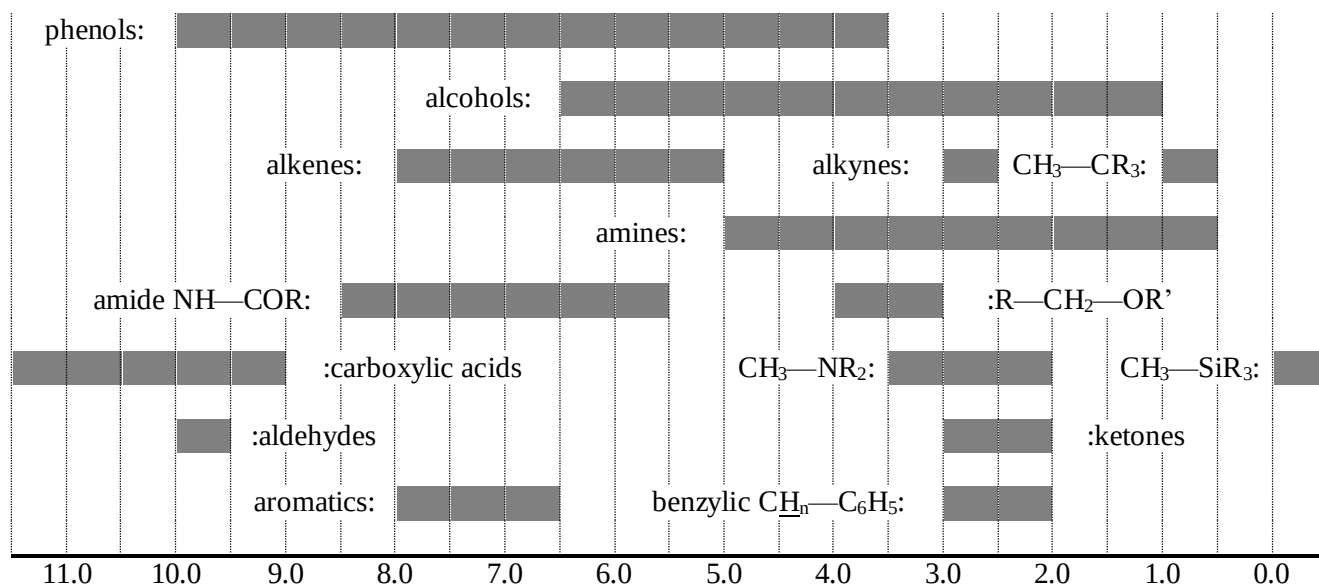
Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
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 H 1.008	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 La-Lu	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 Ac-Lr	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

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



^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

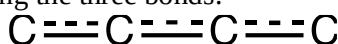
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Score												

المسألة الأولى: بنر لا منته والبوتاديين

Problem T1: Infinite well and butadiene

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

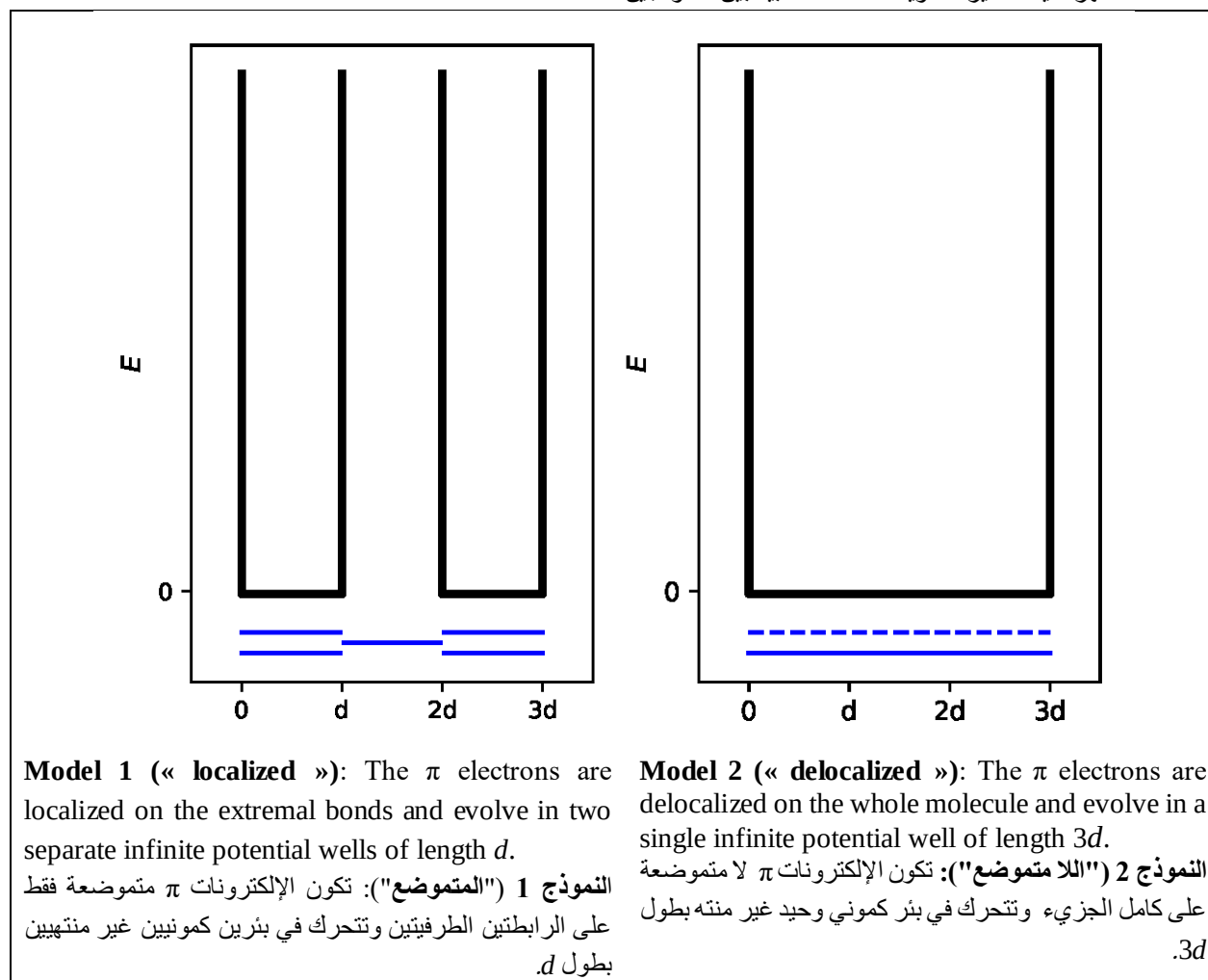
The buta-1,3-diene molecule is often written $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, with alternating single and double bonds. Nevertheless, its chemical reactivity is not consistent with this description and the π electrons are better described by a distribution along the three bonds:



يمكن تمثيل هذه الجملة على أنها صندوق أحادي البعد 1D (بنر لا منته) تكون فيه الإلكترونات حرة. وتُعطى عبارة طاقة إلكترون في بنر 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.

- 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. سندرست 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.



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

$$E(2) =$$

إن طاقة الترافق هي الطاقة الكلية لجزمة الإلكترونات المترافقة الفعلية π مطروحاً منها طاقة جزمة جزيئي إيثيلين لهما العدد ذاته من الإلكترونات.

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 .

عبر عن طاقة الترافق في البوتادين ΔE_c وذلك بدلالة h ، m_e و d

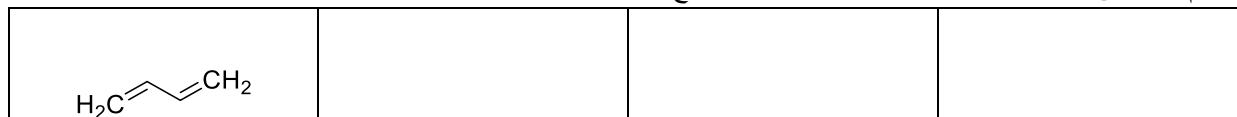
$$\Delta E_c =$$

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

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.

ارسم ثلاث بنى طنينية أخرى للبوتادينين باستعمالك لاصطلاح لويس.



كي نأخذ بالاعتبار مقاس ذرات الكربون، جرى تعديل النموذج 2 ليصبح النموذج 3 وذلك كما يلي:

- الطول الجديد للبئر هو L وهو متوضع بين الإحداثيات 0 و L ؛
 - ذرات الكربون متوضعة عند الإحداثيات $L/8$ ، $3L/8$ ، $5L/8$ و $7L/8$.
- لكل مستوى n ، يكون التابع الموجي π :

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:

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

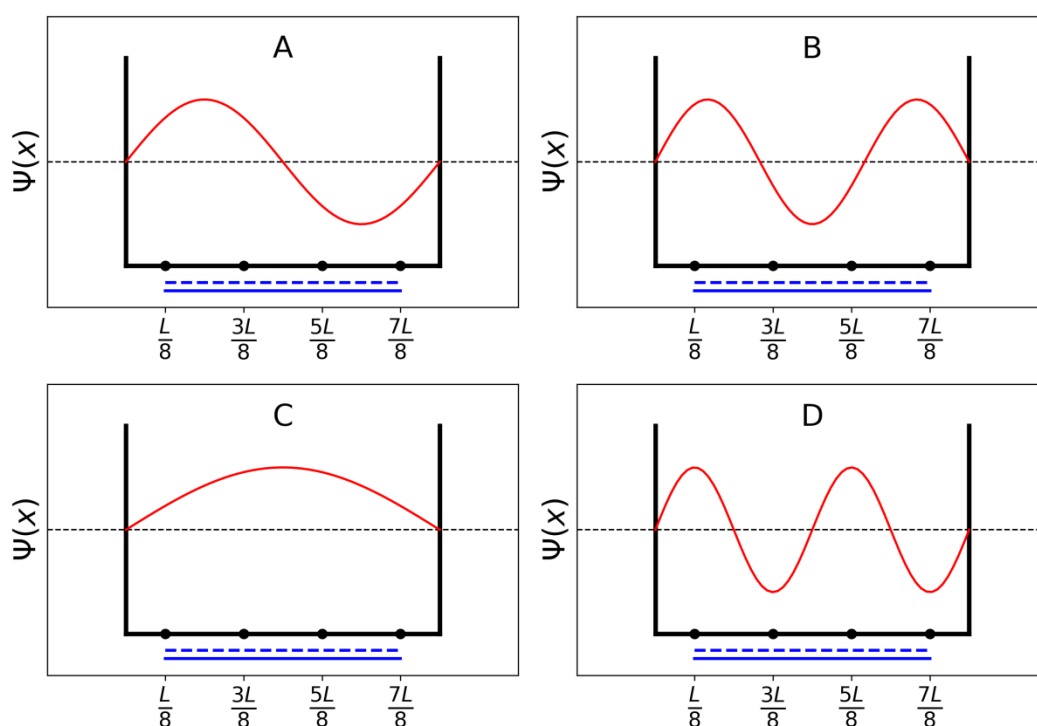
and the π electron density for a system with $N \pi$ electrons is:

والكثافة الإلكترونية π لجملة تضم $N \pi$ إلكترونات هي:

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

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

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



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

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

$< \quad < \quad <$

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

أعط أسماء المدارات (A, B, C أو D) التي تشغلها إلكترونات في البوتاديين.

--

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 .

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

$$\overline{\psi_1(0)} =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

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

باستعمالك للنموذج 3، **أعط** قيمة الكثافة الإلكترونية π عند المواقع 0، $L/4$ ، و $L/2$.

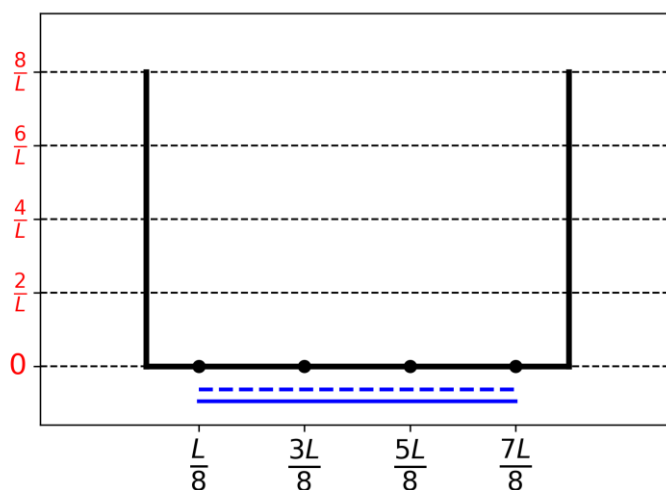
$$\rho(0) =$$

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

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

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

ارسم كثافة الإلكترونات π بين 0 و 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 للأطوال المتزايدة، 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	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Score											

المسألة الثانية: إنتاج الهيدروجين بانقسام الماء

Problem T2: Hydrogen production by water-splitting

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- تقانة 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 ستوكيومترى قدره 1 للماء.

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

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

Calculations:

الحسابات

Reaction thermodynamically favorable?

التفاعل محبّذ ترموديناميكياً؟

☐ Yes

☐ No

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.

يمكن إنجاز تحلل الماء كهركيميائياً باستعمال إلكترودين في حمام من الماء المحمض مربوطين بمولد كهربائي (الشكل 1). تظهر فقاعات الغاز على كلا الإلكترودين.

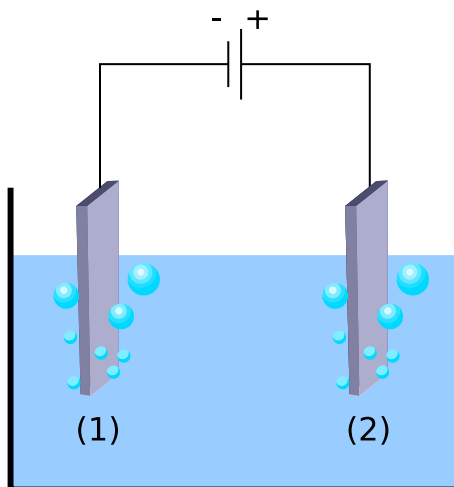


Fig. 1 – Water-splitting electrochemical cell.

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

اكتب المعادلتين النصفيتين للتفاعلين الكهركيميائيين الحاصلين عند كل إلكترود.

On electrode (1):

On electrode (2):

4. Using only the provided thermodynamic data (or question 2), **derive** the condition on the applied voltage between electrodes $\Delta E_{\text{applied}}$ compared to a value ΔE_{th} 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.

باستعمالك فقط للمعطيات الترموديناميكية المزود بها (أو للسؤال 2)، **استنتج** الشرط على الجهد المطبق بين الإلكترودين $\Delta E_{\text{applied}}$ بالمقارنة مع ΔE_{th} (الذي سيحسب) لتصبح العملية محبذة ترموديناميكياً عند 298 K، وذلك عندما تكون كل المواد المتفاعلة والنواتج في حالتها القياسية. **ضع صح** عند الشرط المناسب وأعط القيمة العددية بثلاث مراتب عشرية.

Calculation:

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

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 كاتود (مهبط) من البلاتين Pt، فإن الجهد الأصغر اللازم لحصول انقسام الماء، $\Delta E_{\min}$ 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, $\Delta E_{\min}$, depends on the nature of the anode, as displayed in the table below:

المصعد Anode	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

إن الفرق بين $\Delta E_{\min}$ و ΔE_{th} مسؤول عن الضياعات في الجهاز.

The difference between $\Delta E_{\min}$ 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 $\Delta E_{\min}$. 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 $\Delta E_{\min}$. بافتراض أن التيار قيمة واحدة I ، **احسب** فعالية قدرة تحليل الماء عندما يكون المهبط من البلاتين والمصعد من Fe₂O₃. **اذكر** اسم المصعد ذي الفعالية الأفضل من بين الإلكترودات المذكورة في الجدول.

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

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

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

Most efficient anode:

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.

هناك طريقة بديلة عن التحليل الكهربائي للماء هي انقسام الماء المحفز ضوئياً مباشرة. تستعمل هذه الطريقة نصف ناقل 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.

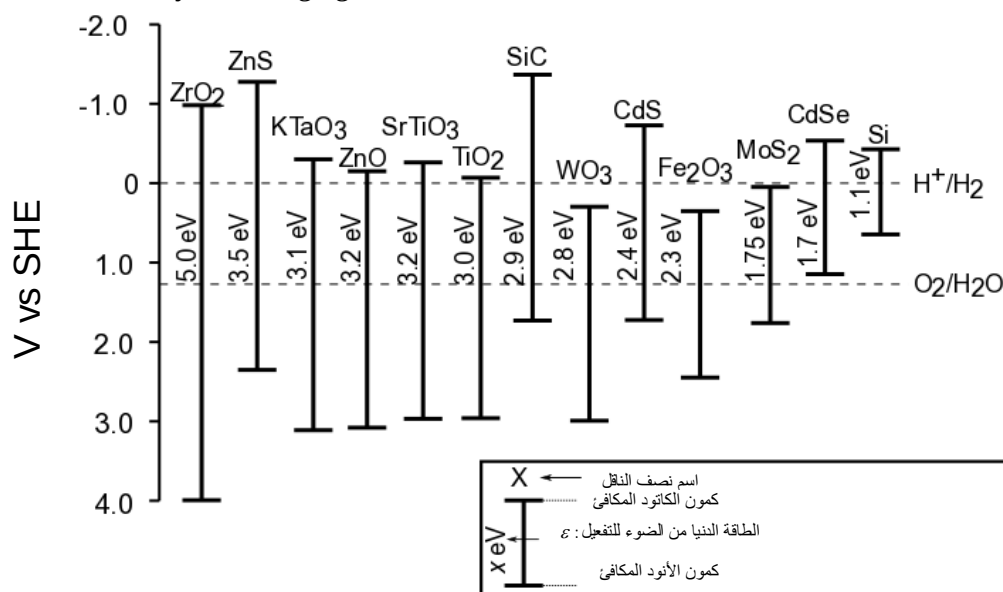


Fig. 2 – Activation condition and equivalent electrode potentials of different semiconductors. Dashed lines correspond to water oxidation and reduction potentials. SHE = Standard Hydrogen Electrode
الشكل 2. شرط التفعيل وكمونات الإلكترونات المكافئة لمختلف أنصاف النواقل. الخطوط المتقطعة توافق كمونات أكسدة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

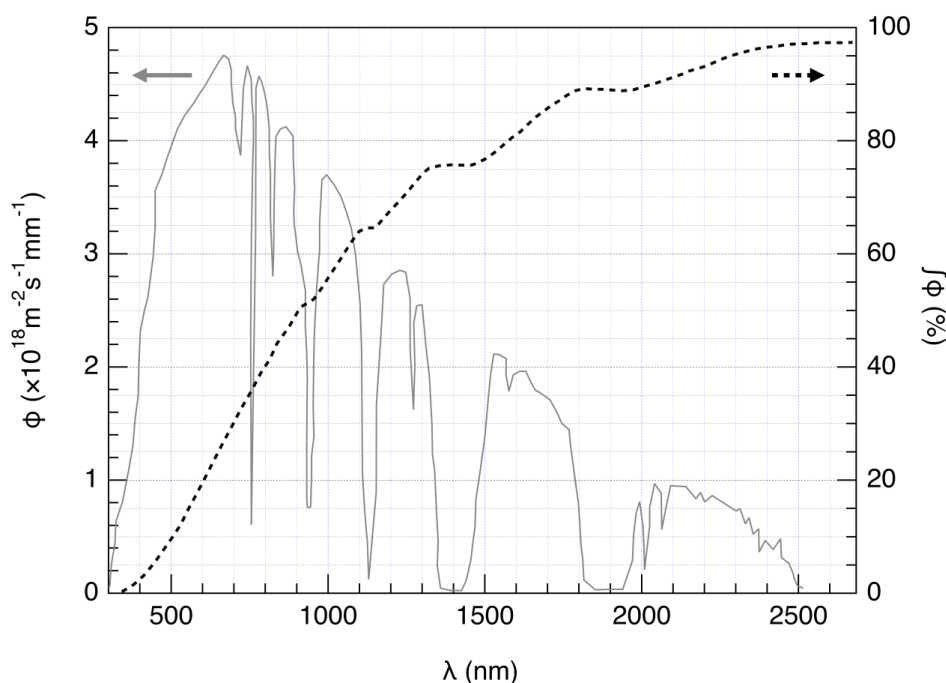


Fig. 3 – Left axis: Spectral distribution of the solar photon flux ϕ . The photon flux is the number of photons per unit area per unit time arriving on the semiconductor. Right axis and dashed line: cumulative photon flux (i.e. fraction of the photon flux with smaller wavelength).

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

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.
 قَدِّر الكسر من التدفق الفوتوني الشمسي الذي يستطيع تفعيل أنصاف النواقل التالية: TiO_2 , CdS , Si . حدد وبالتفصيل المعادلات والوحدات المستعملة في الحسابات.

Explanation / calculation:

	Approximate fraction
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

ينجم عن تفعيل نصف الناقل تعديلات في كمونات السطح، بحيث أنه يمكن اعتباره على أنه كمونين لإلكترودين 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** أنصاف النواقل من اللائحة التالية والتي ما إن يجري تفعيلها يمكن أن تؤدي في الوقت نفسه دور أنود وكاتود في تفاعل تحليل الماء.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ 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.

أعط اسم نصف الناقل (الذي يُستعمل بأن واحد على أنه كاتود وأنود)؛ ويُتوقع أنه الأكثر فعالية في تحليل الماء تحت تأثير التشعيع الشمسي.

إن انطلاق H_2 و O_2 عندما يجري تشعيع نصف ناقل بمحاك للضوء الشمسي عند $T = 25^\circ C$ والضغط p_{atm} قد دُرِس حديثاً. باستعمالك ضوءاً وارداً باستطاعة $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ وإلكترود ضوئي بسطح $S = 16 \text{ mm}^2$ ، جرى قياس حجم من $H_2(g)$ 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 $T = 25^\circ C$ 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 $\Delta t = 1 \text{ hour}$ of reaction.

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

احسب فعالية القدرة على التحويل η_{direct}

Calculation:

$\eta_{direct} =$ %

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

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

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

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 $\eta_{panels} = 20\%$.

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 للتفليل 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													

المسألة الثالثة: حول كلوريد الفضة

Problem T3: About silver chloride

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:

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

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

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."
اقتباس F: "إذا أخذت وعاء مصنوعًا من الفضة لتبخّر مياه البحر المالحة، فستحصل على كلوريد الصوديوم غير النقي، ممزوجًا 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. **Quote A:** Write the balanced chemical equation of AgCl(s) synthesis.

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

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

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

Calculation:

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

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 pCl increasing from left to right), place in each domain the silver-containing species that is predominant (or exists, for solids). pCl values at frontiers are not expected.

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 pCl 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 pCl عند الحدود



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

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.

اكتب معادلة موزونة متوافقة لاصطناع المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ ابتداء من كلوريد الفضة واحسب ثابت التوازن المتوافق.

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. 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.

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** ستوكيومترية المعقد بإهمالك التمديد.

Calculation:

$$n =$$

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

اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة الموافقة للاقتباس **E**.

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.

بافتراض أن مياه البحر أساسية قليلاً وغنية بالأكسجين، وأن معدن الفضة يمكن أن يُرجع الأكسجين في مثل هذه الظروف، **اكتب** معادلة كيميائية موزونة تتوافق مع تشكل المادة الصلبة المذكورة في الاقتباس **F**. قم باختيار أمثال ستوكيومترية للأكسجين قدرها 1. **احسب** ثابت التوازن عند 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 (2K^+ , 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 (Ag^+ , NO_3^-) عند التركيز $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ فينشكّل 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 (2K^+ , 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 (Ag^+ , 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. **Write** the balanced equations of the two reactions occurring during the experiment. **Calculate** the corresponding equilibrium constants.

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

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. **Identify** the solids.

حدد المادتين الصلبين

Solid **A**:

Solid **B**:

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

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

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.

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

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

Calculation:

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

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.

احسب التركيز المتبقي من أيونات الكلور $[Cl^-]_{res}$ عندما تبدأ كرومات الفضة بالترسب. علل لماذا تُعد CrO_4^{2-} مشعراً جيداً لنهاية التفاعل بمقارنتك لقيمتين.

Calculation:

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

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 كورتوا وهو أحد المقاولين الفرنسيين في إنتاج مركب A ($M_A(NO_3)_m$) المستخدم في حشوات المدافع (البارود). كان يُورَد 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 **A** و **B** إذا علمت أنهما من أملاح منزوعة الماء لمعادن قلوية أو قلوية ترابية (M_A و M_B). أحد مركبي النترات السابقين يحوي على شوائب لامعدنية لا تزيد نسبتها عن (1 w%) بينما الآخر يحوي على شوائب بحدود (9 ± 3 w%) (ما يعني أنها تتراوح بين 6% إلى 12% وزناً). مع العلم أن نسبة المعدن M_A في مركب النترات الموافق له هي (38.4 w%) ونسبة 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 (60.48 L) عند درجة حرارة التفاعل والتي هي صفر سيلسيوس والضغط 1 جو (يعتبر الأوكسجين غازاً مثالياً).

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.

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 كورتوا أن اهتراء وعاء النحاس أسرع من المعتاد. بينما كان يدرس هذه الظاهرة، دخلت قطته المخبر وسكيت حمض الكبريت المركز على رماد الطحالب المجففة: 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 كورتوا معملًا جديدًا 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).

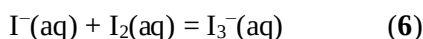
Nowadays, iodine is prepared from the set of reactants (NO_3^- , I^- , H^+) (4) or (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

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

اكتب معادلات التفاعلات من 1 إلى 5

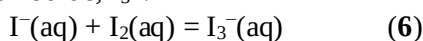
1
2
3
4
5

انحلالية اليود ضعيفة جداً في الماء، وتزداد بشكل واضح عند إضافة أيون اليود. يشكلان مع بعضهما أيون اليود الثلاثي كما في التفاعل التالي:



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

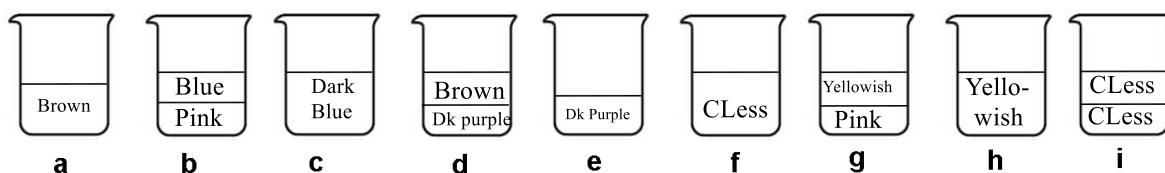
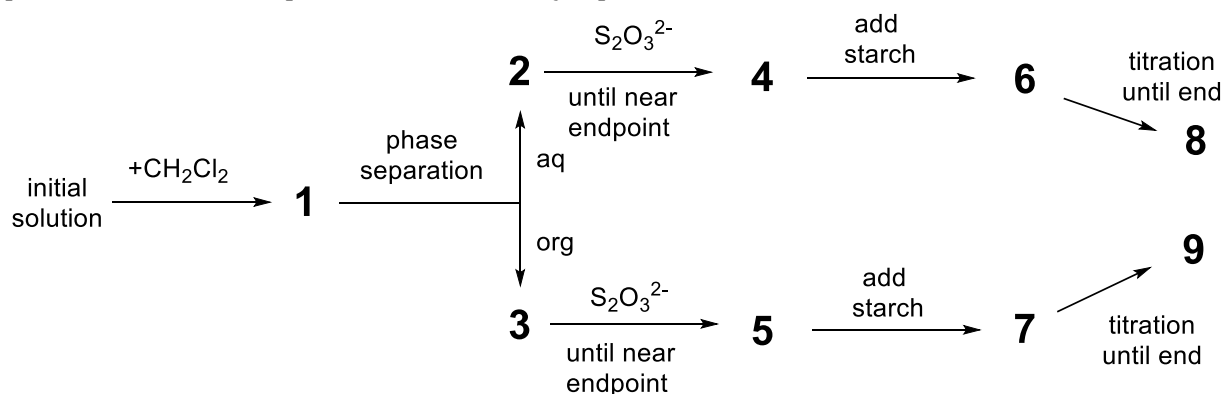
The solubility of iodine is very low in water but significantly increases when iodide ions are added. Together they form ions such as triiodide, I_3^- :



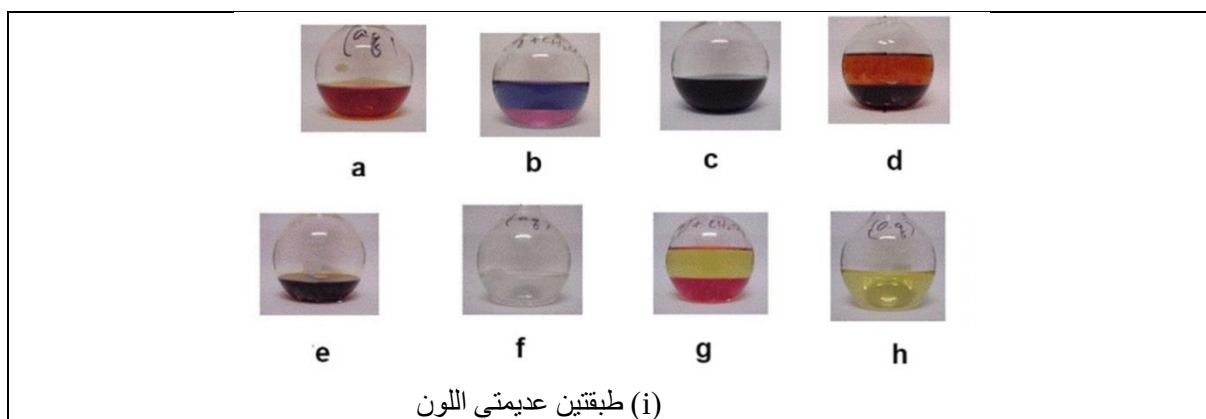
Equilibrium (6) can be studied through the extraction of I_2 with dichloromethane. Indeed, I^- and I_3^- do not dissolve in organic solvents but I_2 does and, when extracted, it is 15 times more concentrated in dichloromethane than in water.

تم القيام بالتجربة التالية: لتحضير المحلول الأولي، تم حل بعض بلورات اليود الصلبة في 50 مل من المحلول المائي ليودات البوتاسيوم (0.1112 g)، ثم تمت إضافة 50 مل من ثنائي كلور الميثان وتم تحريك المزيج جيداً حتى التوازن. بعد فصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية تمت معايرة كل طبقة العضوية بـ (16.20 mL) والطبقة المائية بـ (8.00 mL) من المحلول العياري من ثيوسلفات 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).

اختر رقم الحويلة (اللون بنتيجة الإضافة) الموافق لكل خطوة في مخطط التجربة

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 للتفاعلين الكيميائيين الممكنين في الطبقة المائية أثناء المعايرة والتي تقوم بها أنواع اليود المختلفة مع ثيوسلفات الصوديوم

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

احسب كتلة اليود المستخدم لتحضير المحلول الأولي

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

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

احسب ثابت التوازن K° للتفاعل (6)

$$K^{\circ} =$$

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

المسألة الخامسة: معقدات أزوبنزن- β – حلقي الدكسترين 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 الدواء. هنالك العديد من الآلات النانوية التي تستعمل تفاعلات التماكب (تغير شكل 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 للمستوي للازوبنزن ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) و**ارسم** خط بين نرتي الكربون الأبعد عن بعضهما. **قارن** المسافة بينهما في المركبين (d_{trans} و d_{cis})

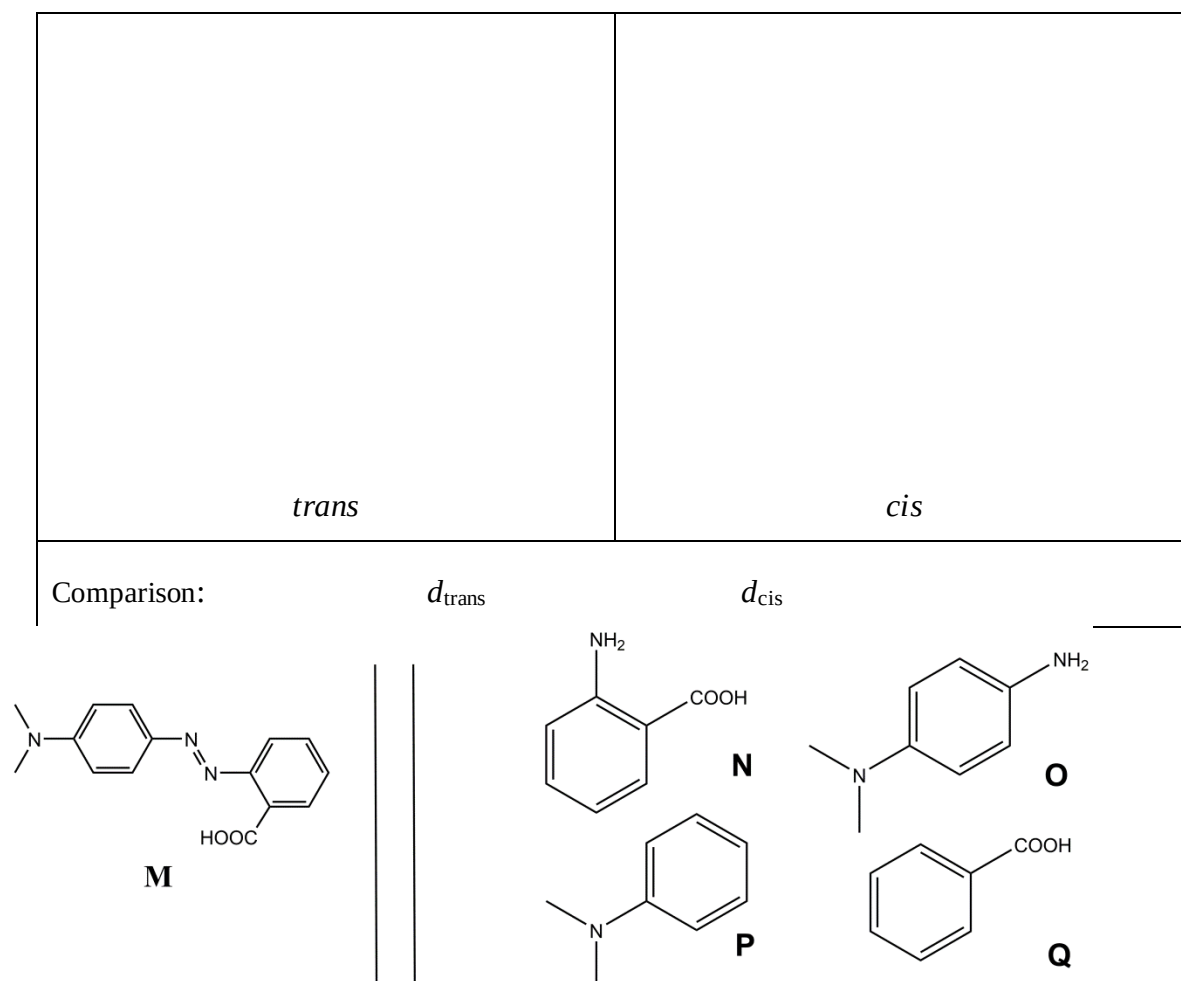


Fig. 1 – Possible reactants for the synthesis of **M**.

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 اصطناع المركب **M** بمرحلتين انطلاقاً من مركبات بسيطة موضحة في الشكل السابق 1، **اختر** من بين المتفاعلات المقترحة من **N** إلى **Q** المتفاعلين اللذين ينتجان المركب **M** بمرود عالي (very high regioselectivity)، يستعمل نترتيت الصوديوم في محلول مائي بارد من حمض كلور الماء كوسيط لإتمام المرحلة الأولى من التفاعل.

Reactants: _____ and _____

Determination of the association constant K_t

تحديد ثابت الارتباط (K_t)

المركب **C** (β – حلقي الديكسترين) الموضح في الشكل 2 هو عبارة عن حلقة سباعية الوحدات من الغليكو، والتي من الممكن أن تشكل معقد تضمين 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.

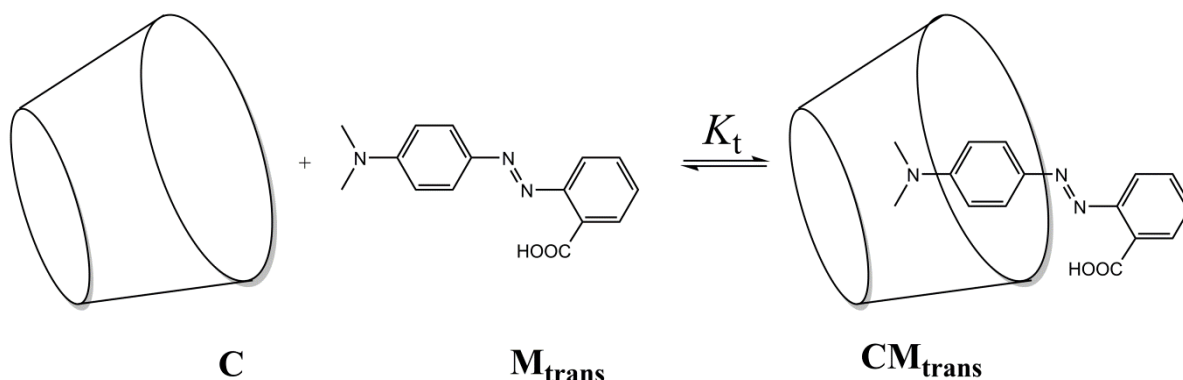


Fig. 2 – Formation of the CM_{trans} inclusion complex. تشكيل معقد التضمين.

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

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

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

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

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

Demonstration:

$$\alpha =$$

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

برهن ما يلي: عندما يكون المركب **C** بكمية فائضة بالنسبة لـ **M_{trans}** أي $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ فإن تركيز **C** يعتبر ثابتاً، $[C] \simeq [C]_0$

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 أعط علاقة β كتابع للثابت والتركيز البدائي.

Demonstration:

$$\beta =$$

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

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

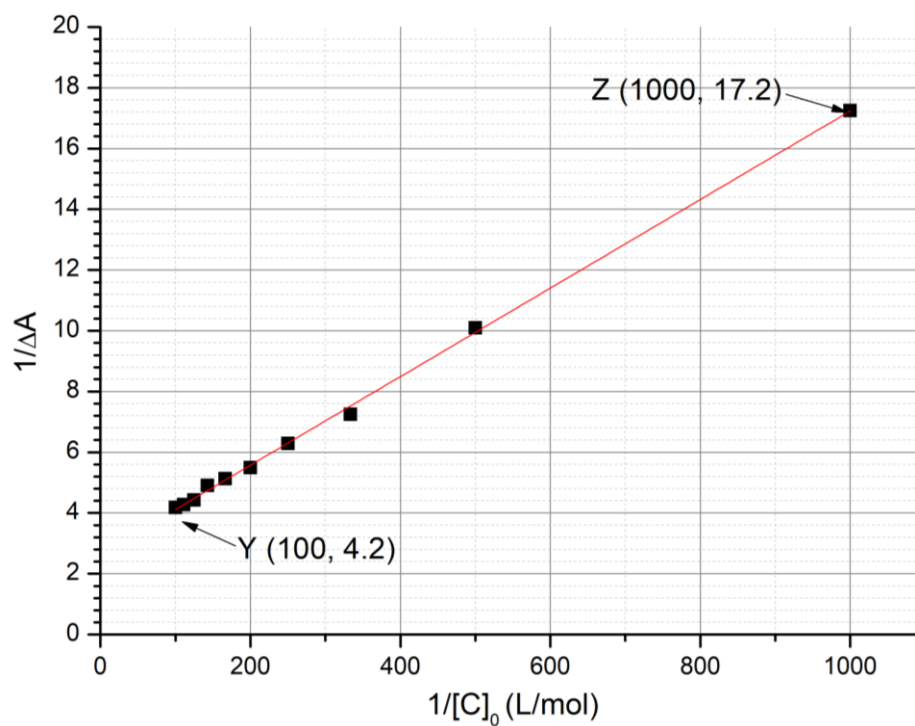


Fig. 3 – Evolution of $1/\Delta A$ as a function of $1/[C]_0$.

Calculations:

$$K_t =$$

Determination of the association constant K_c

تحديد ثابت الارتباط (K_c)

في الطلبات من 7 إلى 9 سنقوم عن طريق الدراسة الحركية بتحديد ثابت الارتباط K_c والذي يوافق تشكل المعقد M_{cis} ذي التركيز CM_{cis} . نقوم بتشجيع عينة تحتوي فقط على M_{trans} ، فنحصل على كمية معلومة من M_{cis} ذات التركيز البدائي $[M_{cis}]_0$. نقوم بالأزمنة أي إعادة المركب M_{cis} (الحر أو الموجود ضمن المعقد) حرارياً إلى الأيزومير M_{trans} . في حالة عدم تواجد المركب C ، فإن عملية الأزمنة تتبع حركية من الدرجة الأولى بثابت k_1 . كل توازنات التعقيد أسرع من عملية الأزمنة. آلية حركية التفاعل في هذه التجربة موضحة بالشكل التالي: (الشكل 4)

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.

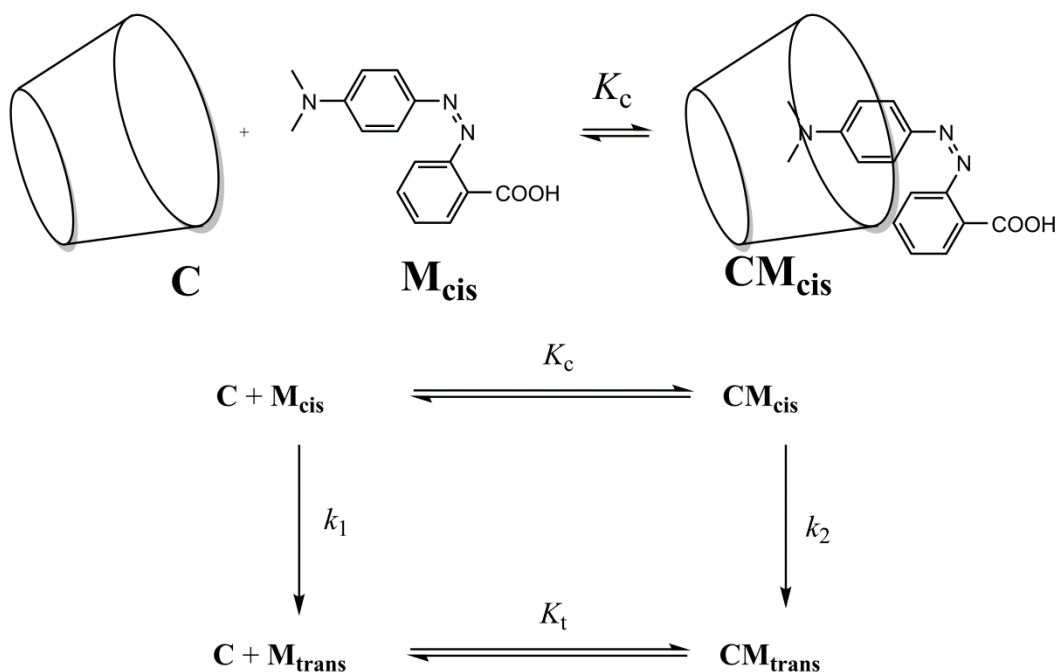


Fig. 4 – Kinetic scheme for the isomerization of M_{cis} in the presence of C .

معدل الاختفاء 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

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

تجريبياً، يتبع معدل الاختفاء 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} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

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 نعبر 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

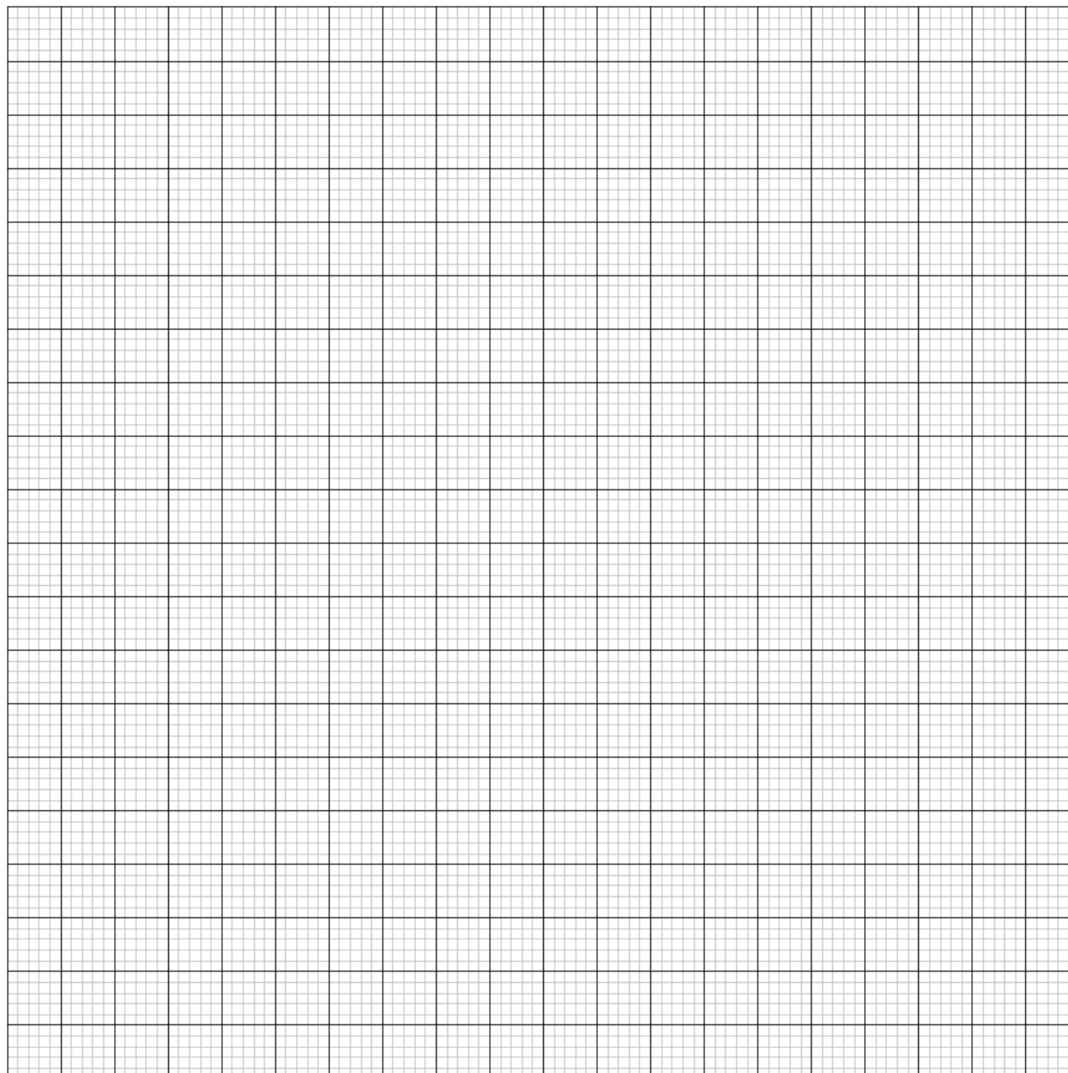
- ☐ Very slow isomerization of M_{cis} within cyclodextrin
- ☐ Very slow isomerization of free M_{cis}
- ☐ CM_{cis} very stable
- ☐ CM_{trans} very stable

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.

يفرض 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

$[C]_0$ (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



Equation of the linear regression:

$$K_c =$$

Formation of nanomachines

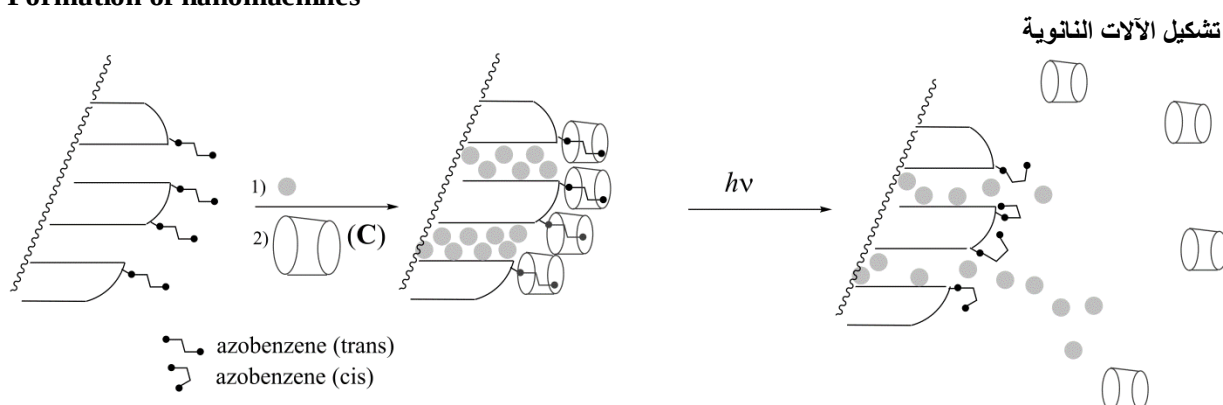


Fig. 5 – Cleavage of an azobenzene–cyclodextrin inclusion complex induced by a light-triggered isomerization, which allows delivery of a dye (grey sphere).

تم تطعيم مركب آخر من مركبات الأزوبنزن (الذي يكون فيه $K_t \ll K_c$) والموجود بشكله البدائي ترانس على السيليكا كما في الشكل 5. تم ملء 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 ملاءمة (خيار واحد فقط)، والذي من أجله يتم إغلاق الفجوات في البداية بوجود المركب (C)، ويتحرر الملون بعد التشعيع.

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

يتم وضع بودرة السيليكا-أزوبنزن المحملة بالملون في زاوية الخلية كما في الشكل 6، ولمنعها من الانتقال 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 it 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 .

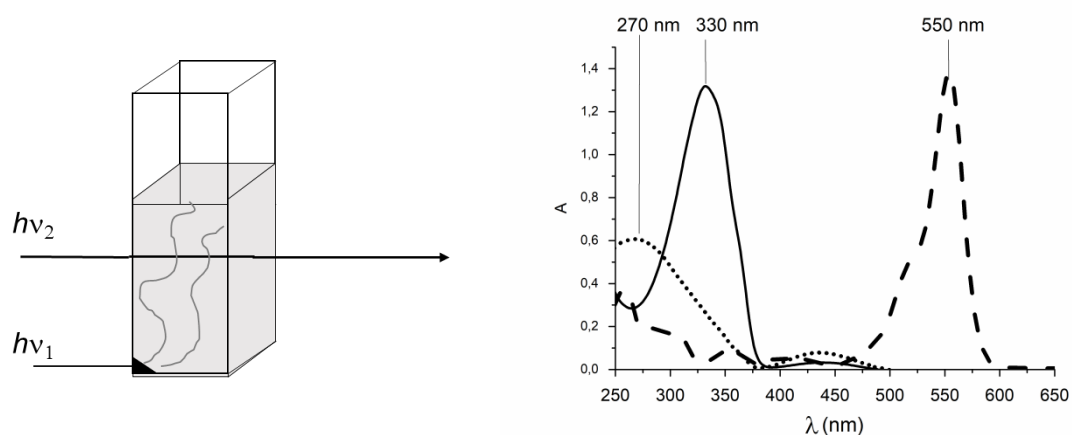


Fig. 6 – Left: experimental setup used to monitor the release of the dye; right: absorption spectra of:

- *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 التعاقبي (block-copolymer)

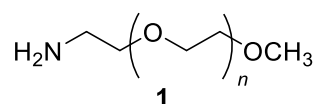
Problem T6: Characterization of a block-copolymer

ينتج البوليمير التعاقبي عن ربط بوليمرات مختلفة والذي يعطي خواص محددة، كخاصية الترتيب الذاتي (التلقائي). في هذه المسألة سندرس اصطناع 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 للانحلال بالماء (α - ميتوكسي - ω - امينو بولي ايثيلين غليكول) **1**، نتائج 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).

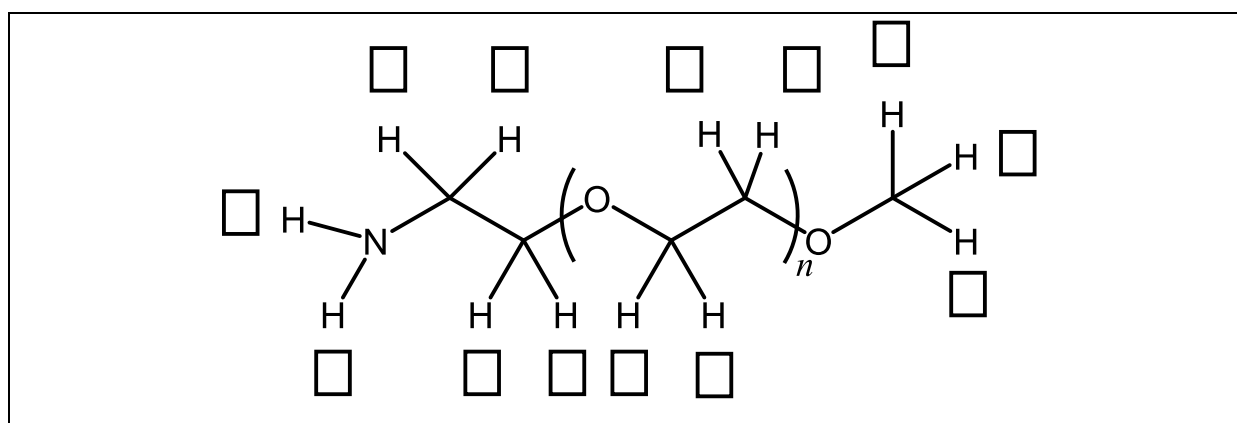
The ^1H NMR spectrum of **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) includes the following signals:

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 (a, b, c, d) from Table 1 with each of the corresponding protons.

طابق إشارات طيف الرنين المغناطيسي 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 .
 عير عن درجة البلمرة n المتوسطة كتابع 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 .

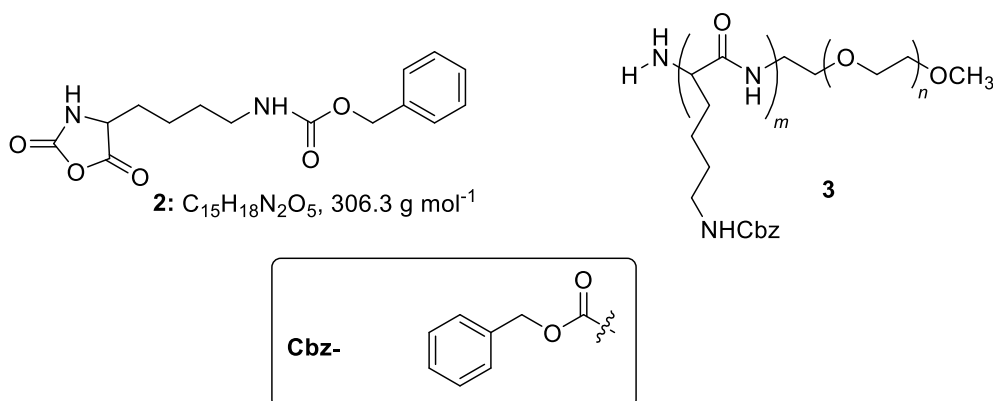
$$n =$$

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

Study of a diblock-copolymer

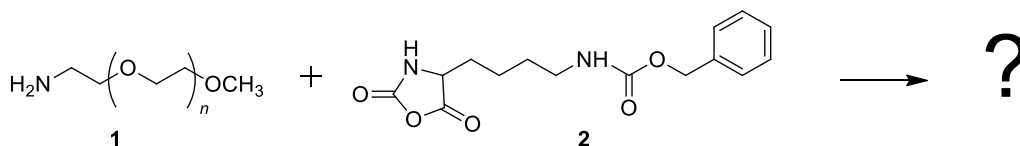
دراسة البوليمير التعاقبي الثنائي (diblock-copolymer)

- يتم اصطناع القطعة الثانية من البوليمير التعاقبي من خلال التفاعل بين القطعة الأولى من البوليمير التعاقبي **1** والمركب **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride) والذي يؤدي لانتاج البوليمير التعاقبي **3**.
 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.

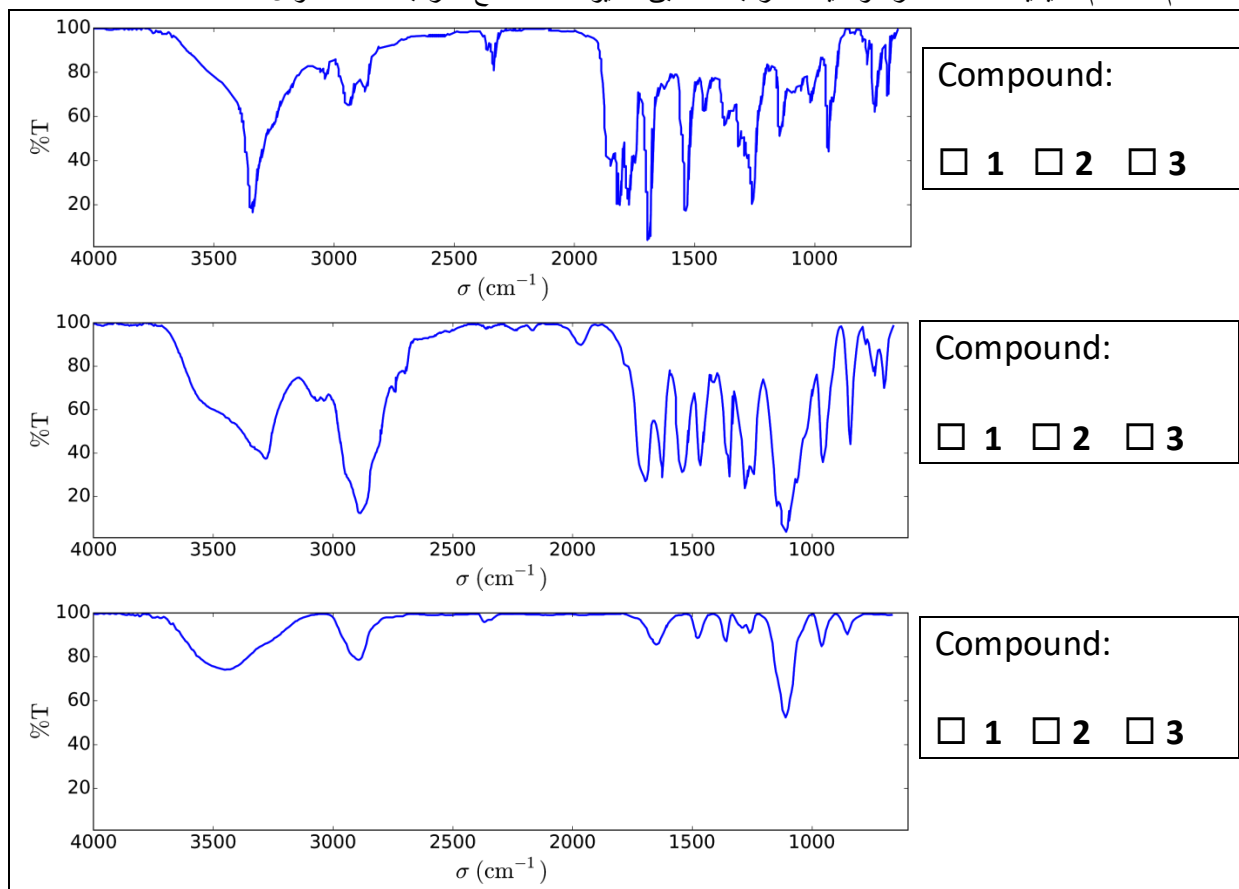
ارسم المركب الوسيط الذي يتشكل في الخطوة الأولى من تفاعل إضافة **1** إلى **2**. الخطوة الثانية من التفاعل تؤدي إلى تشكيل جزيئة غاز **G**. ارسم بنيتها.



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 لتوصيف 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 و**أعط** الرمز المقابل لها (α ، β).

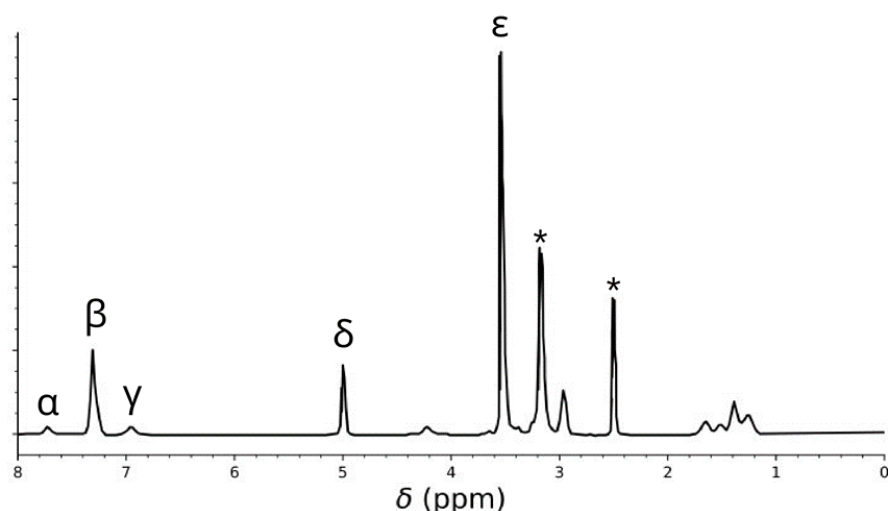
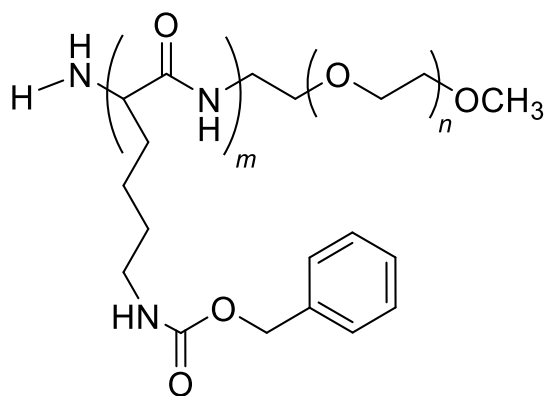


Table 2

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

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



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

Provide your answer with two decimal places. أعط 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 التفاعلي **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 بـكروماتوغرافيا الاستبعاد وفق المقاس SEC.

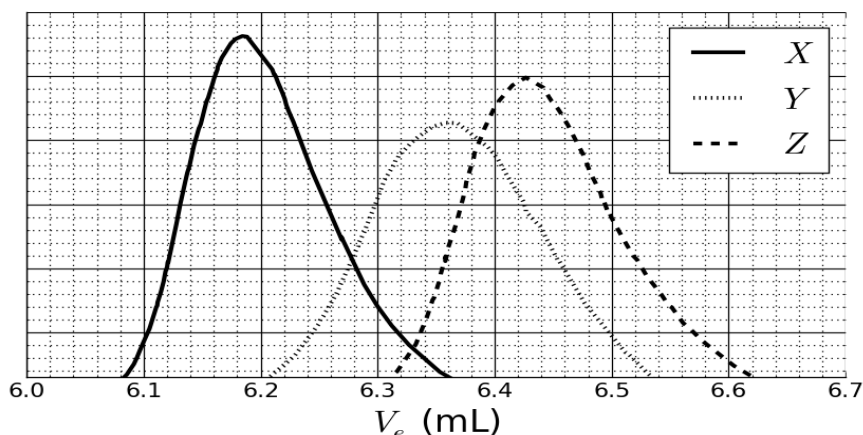


Fig. 2 – SEC chromatograms of **3a**, **3b** and **3c** as a function of the elution volume, V_e .

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

طابق القمم في الشكل 2 مع البوليميرات التفاعلي **3a**, **3b**, **3c**.

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

يهدف معايرة طيف الكروماتوغرافيا، ندرس مزيجاً 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 .

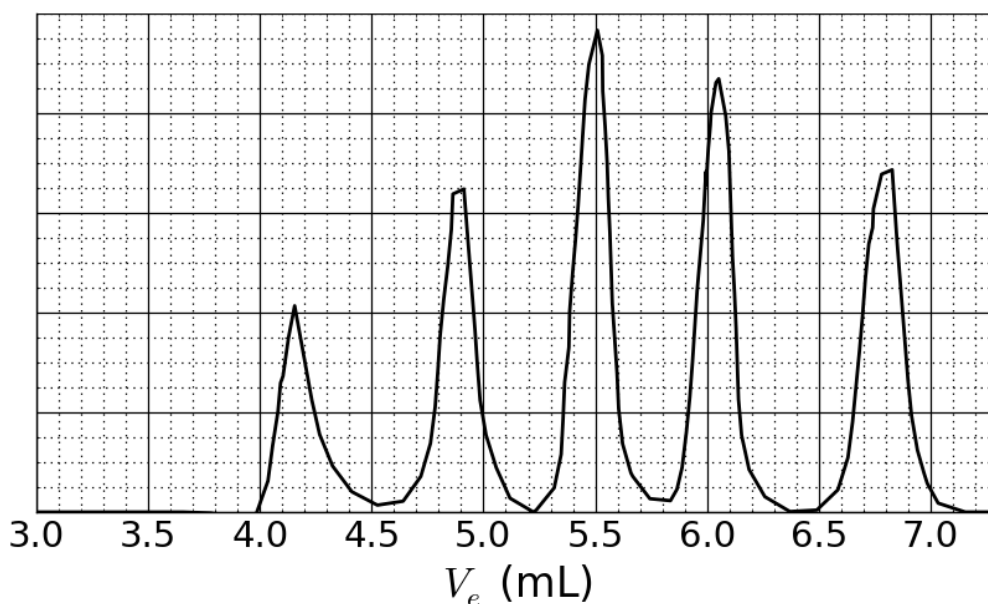


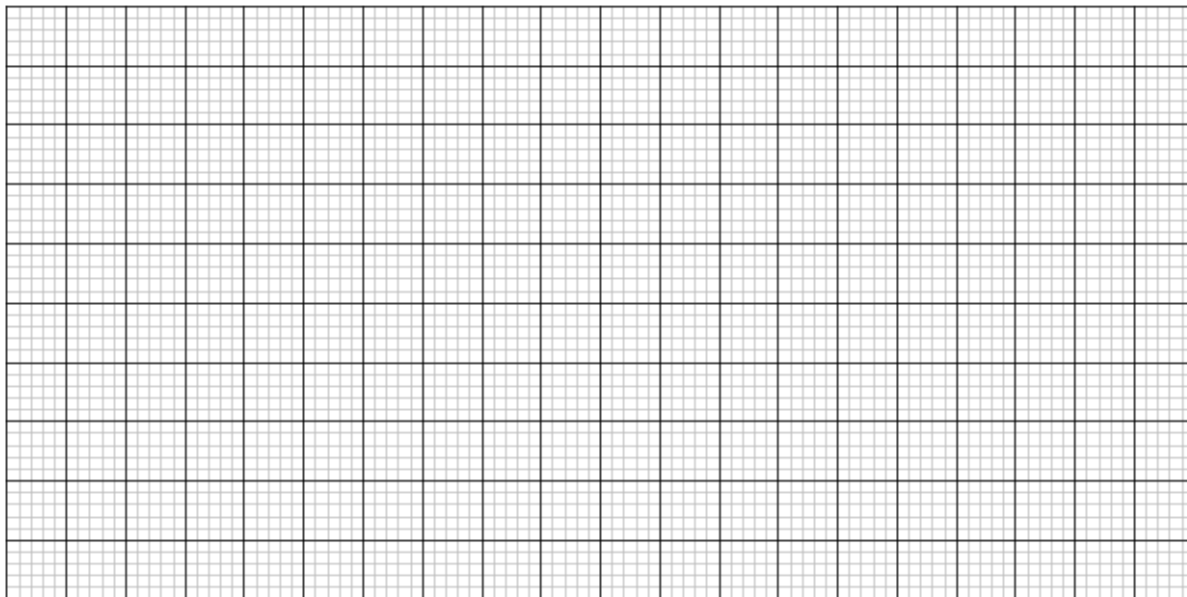
Fig. 3 – SEC chromatogram of the mixture of standards.

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

$V_e =$

mL



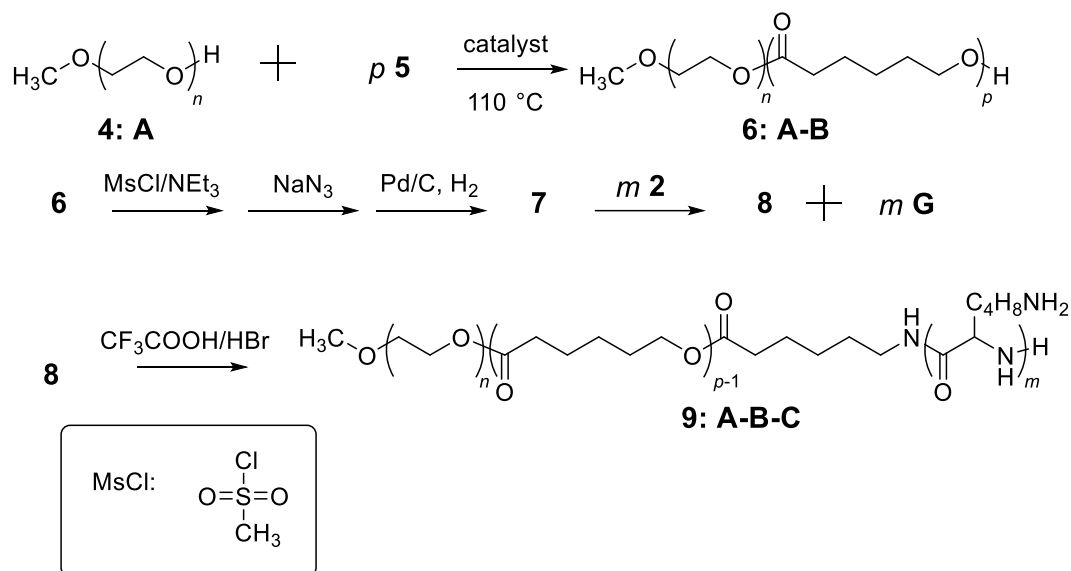
$m =$

Triblock copolymer synthesis

اصطناع البوليمر التعاقبي الثلاثي

يتم اصطناع البوليمر التعاقبي الثلاثي **9** للتطبيقات البيولوجية والتي تحتاج لتشكيل المذيلات (micelles) من خلال إدخال القطعة الوسيطة **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 المركبات 5، 7، 8.

5 (no other products than **6:A-B** are obtained)

7 (a gas is formed in the final step)

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.

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

طابق كل قطعة من البوليمير التلقائي مع خاصيتها (الألفة)

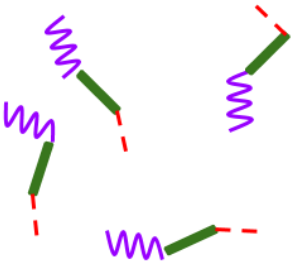
ارسم مذيلة باستخدامك أربع سلاسل بوليميرية فقط

A:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
B:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
C:	☐ hydrophobic	☐ 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 T7: Ring motion in a [2]catenane

منحت جائزة نوبل في الكيمياء عام 2016 لكل من: B. L. Feringa ،J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart في تصميم واصطناع المحركات الجزيئية وإحدى الأمثلة على ذلك الكاتينان [2] وهو جزيء مكون من حلقتين متداخلتين. إحداها حلقة ماكروية تحتوي على أحادي الفينانثرولين (bidentate ثنائي السن) بينما تحتوي الحلقة الثانية على مرتبطين الفينانثرولين والتربيريدين (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.

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).

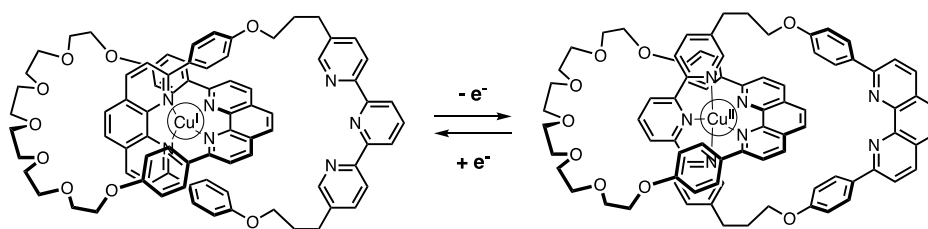
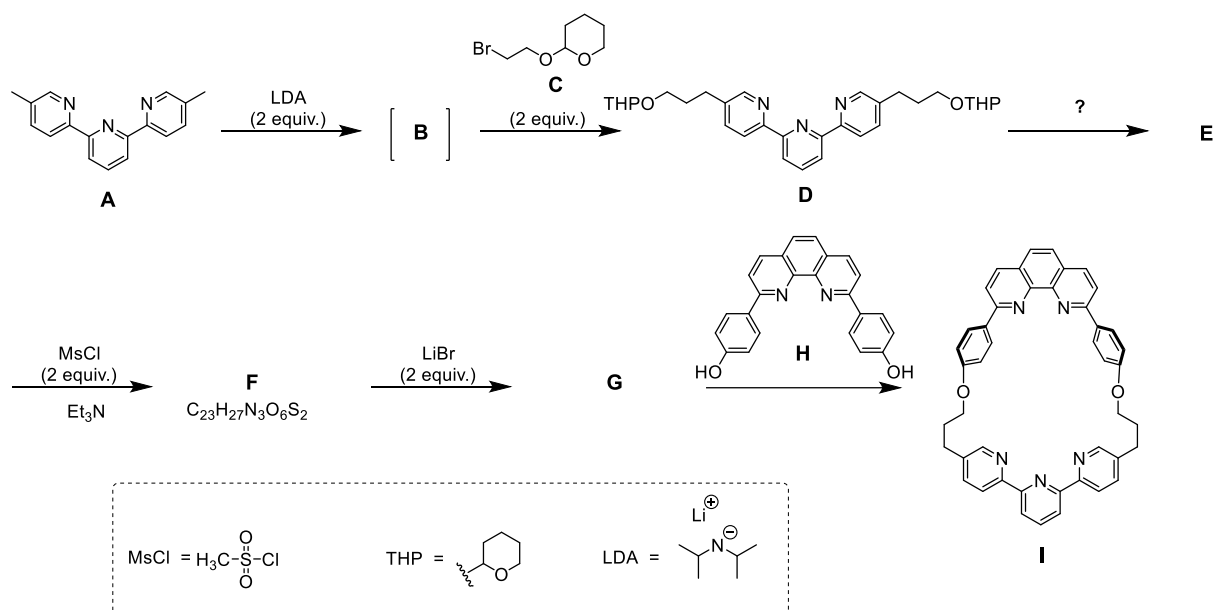


Fig. 1 – Multi-stability of a ring in a [2]catenane.

The synthesis of the macrocycle is the following:

يوضح المخطط الآتي خطوات اصطناع الحلقة الماكروية



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

ارسم الشكل B

B

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

ارسم الأشكال

E

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:

وفقاً لاستراتيجية الاصطناع، استعمال MsCl في خطوات الاصطناع للوصول إلى

- ☐ a leaving group
- ☐ a protecting group
- ☐ a deactivating group
- ☐ a directing group

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 هذا التفاعل:

- ☐ electrophilic aromatic substitution
- ☐ nucleophilic aromatic substitution
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

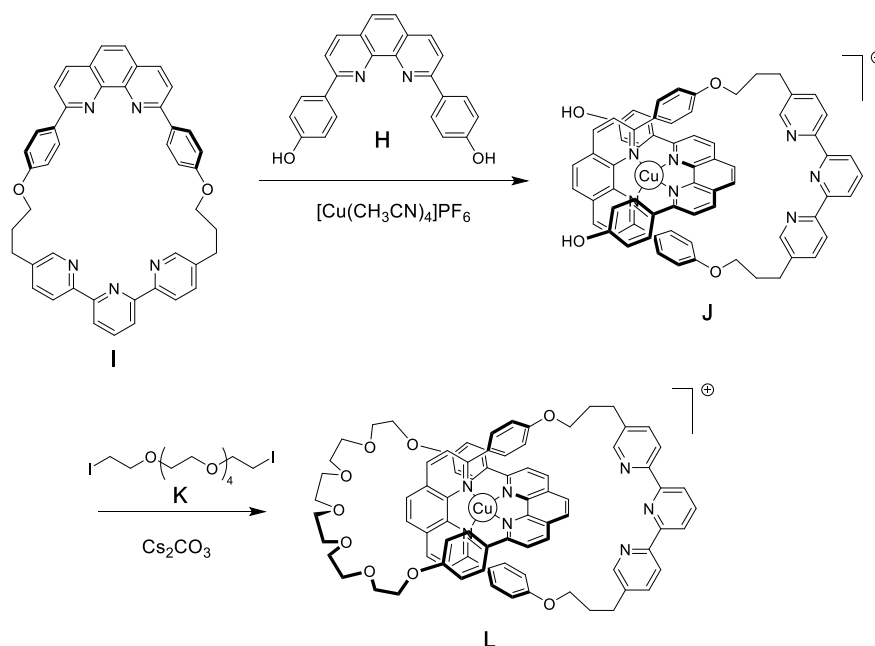
6. **Draw** the transition state of the rate-determining step of the reaction **F** → **G**, showing the 3D geometry. Depict only one reaction center. The main carbon chain can be represented as an R group.

ارسم الحالة الانتقالية للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل **F** → **G** موضحة البنية الثلاثية الأبعاد، مثل فقط مركز تفاعل وحيد. يمكن تمثيل السلسلة الكربونية الرئيسية على شكل مجموعة R.

Transition state:

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

يستعمل اصطناع الكاتينان [2] **L** تأثير معقد النحاس القالب



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**.

اكتب التشكيل الإلكتروني في الحالة الأرضية للنحاس Cu(0)، اذكر درجة أكسدة النحاس في المعقد J و اكتب التشكيل الإلكتروني لأيون النحاس الحر الموافق لـ J .

Electronic configuration of Cu(0):

Oxidation state of Cu in J:

Electronic configuration of Cu in 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، ارسم السويات الإلكترونية للمدارات d وفقاً لنظرية الحقل البلوري. املأ مخطط المدارات أعط القيمة العظمى للسبين (S) في هذا المعقد.

The geometry of Cu in L is:

- ☐ Octahedral
☐ Tetrahedral
☐ Square planar
☐ Trigonal bipyramid

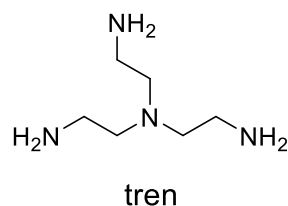
Splitting and filling of d orbitals:

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).

في المركب ([2]catenane **L**) يمكن أن يتواجد النحاس في حالتي الأكسدة (+I) و(+II)، وكل منهما يعطي كرة تناسدية مختلفة (رباعي أو خماسي التناسد على الترتيب)

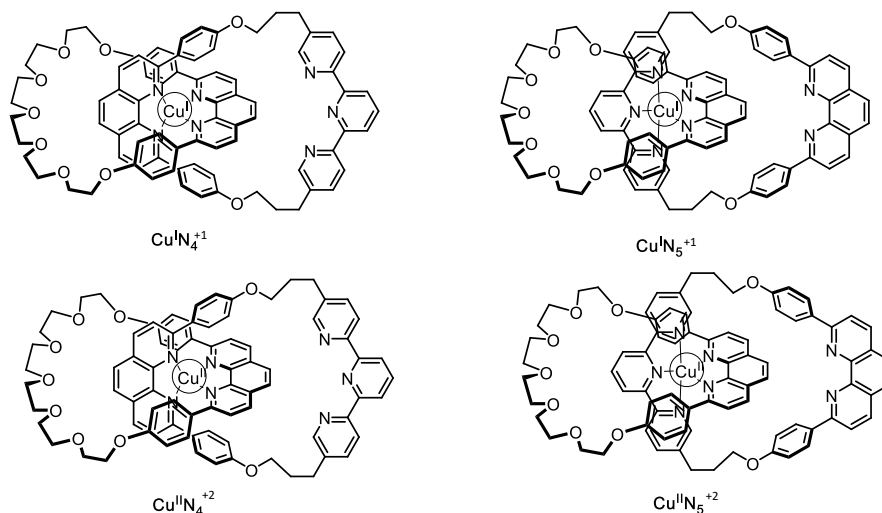


Fig. 2 – [2]catenane **L** states

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) بمقارنة بنيتها الإلكترونية مع البنية الإلكترونية لغاز نبيل

10. **Fill** in the blanks with a number or a tick:

املأ الفراغات بالأرقام والسطر الثالث بإشارة صح في المكان المناسب.

The Cu^IN₄ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.

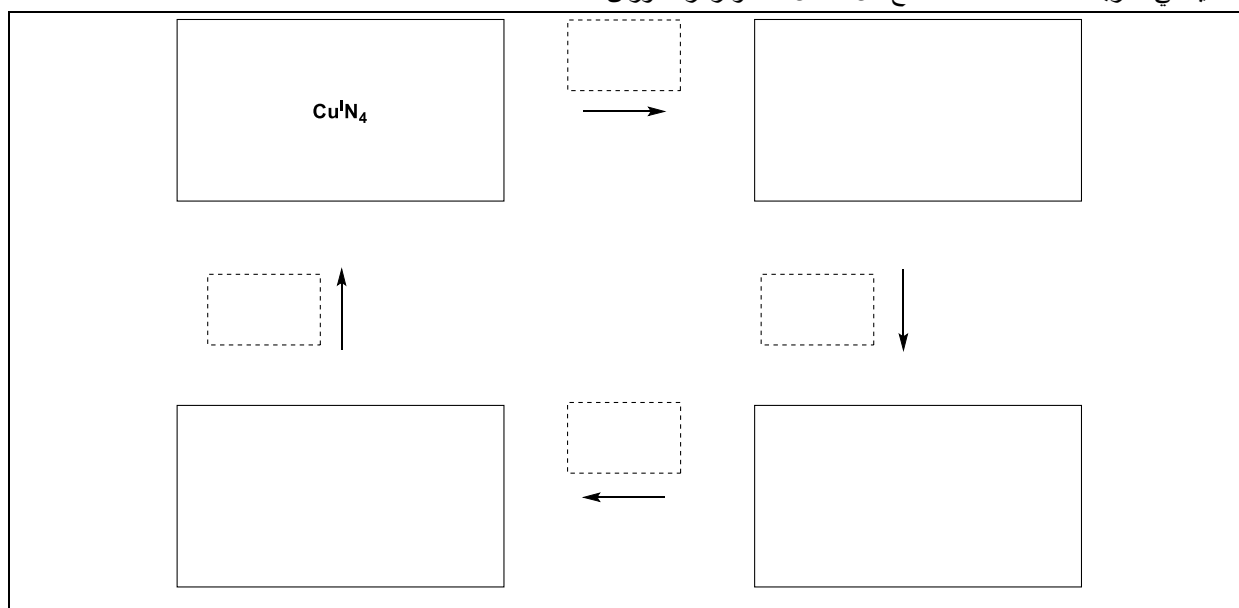
The Cu^IN₅ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.

The Cu^IN₄ complex is ☐ more / ☐ less stable than the Cu^IN₅ complex.

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⁻.

املأ الصناديق الغامقة أدناه بمسميات المعقدات في الشكل 2 وأكمل السلسلة للوصول إلى التحكم الكهركيميائي للجملة مستعملاً الرموز الآتية في المربعات ذات الخط المتقطع: + e⁻, - e⁻, أو رمز الدوران.

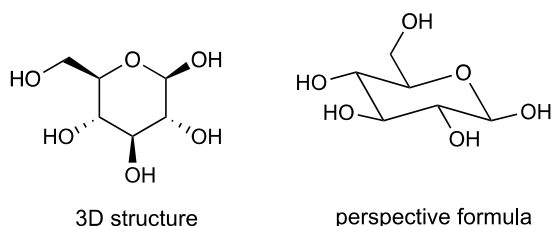


Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Score																

المسألة الثامنة: اصطناع وتوصيف الإينوسيتول

Problem T8: Identification and synthesis of inositols

نعرف في هذه المسألة البنية الثلاثية البعد والصيغة المنظورية كما يُمثل لمركب البيتا غلوكوز والموضح في الشكل الآتي:
In this problem, we define “3D structure” and “perspective formula” as indicated for β -glucose in the following figure.



الإينوسيتول هو حلقي الهكسان -1,2,3,4,5,6- الهكسول (cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols). بعض هذه المركبات عبارة عن حلقات كربونية سداسية وخصوصاً مركب مايو- إينوسيتول والذي يدخل في العديد من العمليات البيولوجية
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.

Structure of *myo*-inositol

بنية مايو-إينوسيتول

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

ارسم البنية الهيكلية للإينوسيتول بدون تفاصيل البنية الفراغية.

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

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

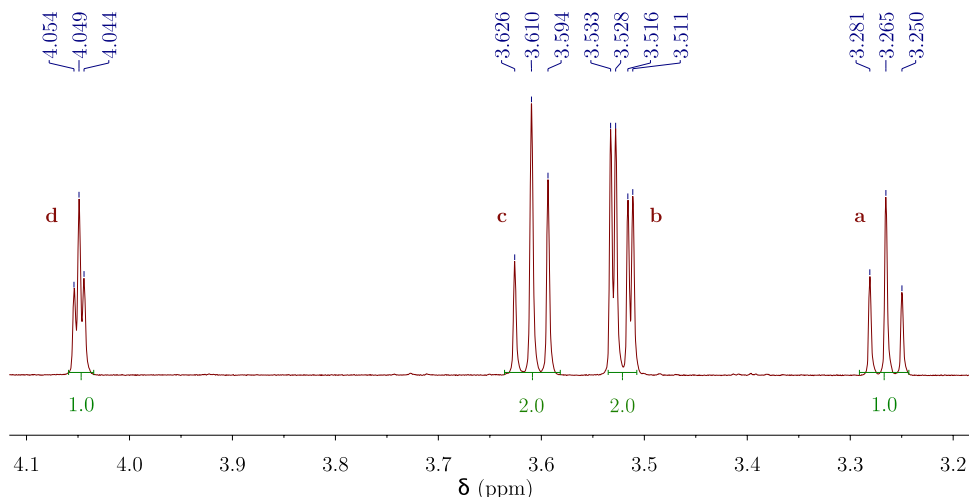
2. **Draw** all 3D structures of the stereoisomers that are optically active.

ارسم جميع البنى 3D للمصاوغات 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 D₂O. No other signal from that compound was observed in the spectrum. The integration is indicated on the spectrum below each signal.

درست هنا بنية إينوسيتول معينة مسماة مايو-إينوسيتول. فقط واحدة من تشكيلاته الدورانية الكرسي هي السائدة ويمكن استنتاج بنيتها بمطابقة الطنين المغناطيسي النووي للبروتون. تم تسجيل الطيف المذكور أدناه على جهاز بتردد 600 MHz في مذيب الماء الثقيل (D₂O) لم يلاحظ أي تداخل لقمم أخرى للمركب 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.

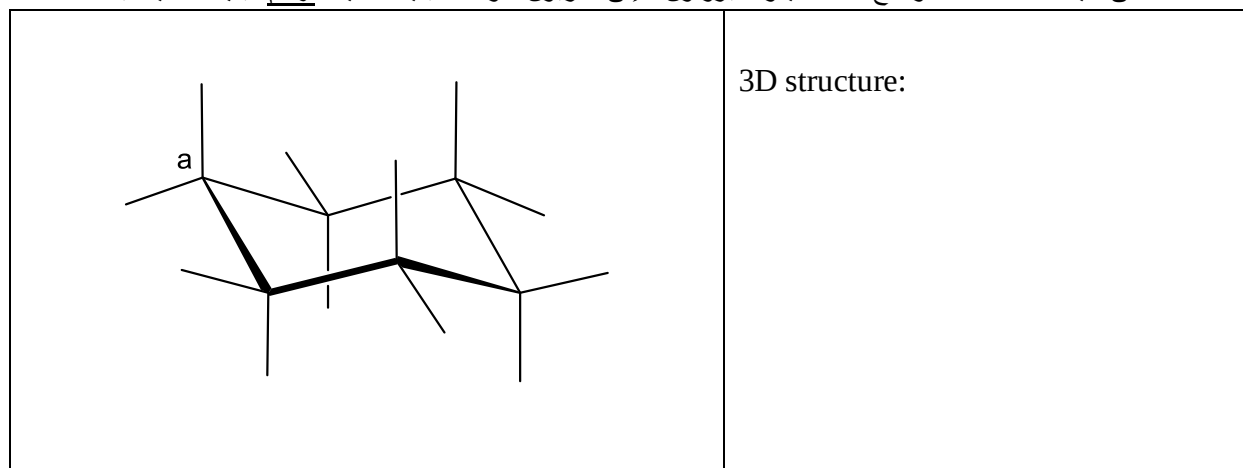
أعط البنية الجزيئية للمركب السائد المشتق من مايو-إينوسيتول في هذه العينة والتي تتطابق مع عدد البروتونات الملاحظة في مطيافية الطنين المغناطيسي النووي للبروتون

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 وتكاملات إشارات البروتون في الطيف المسجل، **إنكر** 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 للمايو-إينوسيتول، بعد ذلك ضع **الرمز** المناسب لكل هيدروجين (a, b, c or d) وذلك اعتماداً على طيف الـ NMR الموضح أعلاه. يعود البروتون **a** إلى الكربون **a** وهكذا لبقية التمثيل، **ارسم** البنية الثلاثية البعد.

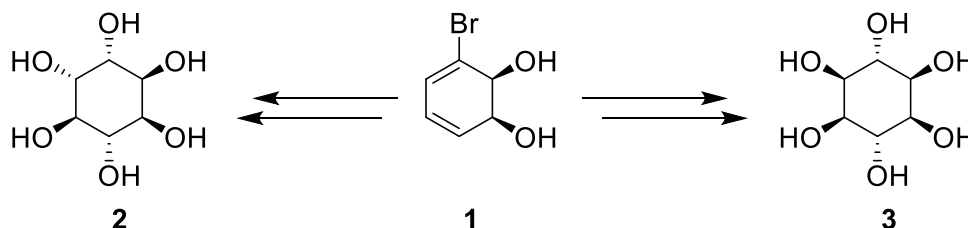


Synthesis of inositols

اصطناع الإينوسيتول

للتطبيقات الطبية، من المفيد اصطناع بعض مركبات فوسفات الإينو سيتول بكميات كبيرة، سوف نتعرض لاصطناع إينوسيتول 2 من البروموديول 1

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.



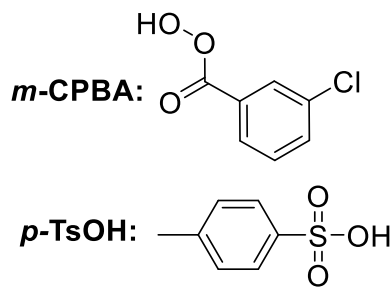
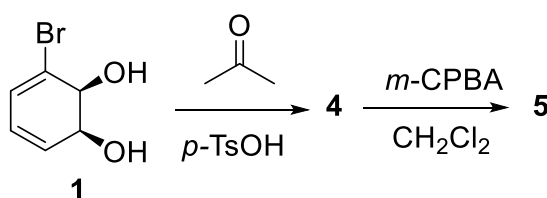
6. **Choose** the correct structural relationship(s) between 2 and 3.

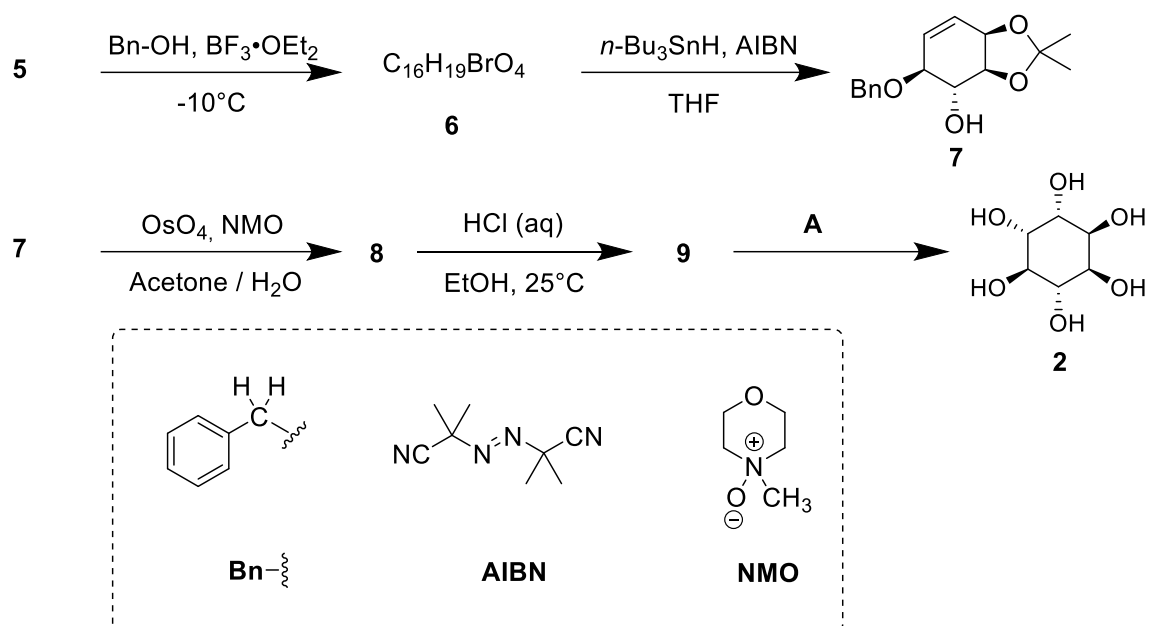
اختر العلاقة البنوية الصحيحة التي توضح العلاقة بين المركبين 2، 3.

- ☐ enantiomers
- ☐ epimers
- ☐ diastereomers
- ☐ atropoisomers

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

يمكن الحصول على الإينوسيتول 2 بدءاً من المركب 1 بسبعة خطوات





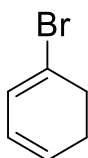
7. **Draw** the 3D structure of **4**.

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 on separate structures. **Represent** all the electronic effects due to the bromine.

يحدث التفاعل المؤدي للحصول على المركب 5 على الرابطة الثنائية ذات الكثافة الإلكترونية العالية. أخذاً بعين الاعتبار الصيغة البنائية للمركب 1-bromo-1,3-cyclohexadiene والتي هي بنية جزئية من المركب 4. **أشِر** برسمك دائرة للرابطة الثنائية التي لها الكثافة الإلكترونية الأعلى على أشكال منفصلة. **مثل** 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**.

أعط عدد المصاوغات الكلية الممكنة للمركب 5 التي يمكن الحصول عليها بهذا الاصطناع بدءاً من 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 $5 \rightarrow 6$ ، **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.

☐ H ₂ , Pd/C ☐ K ₂ CO ₃ , HF ☐ HCOOH, H ₂ O ☐ BF ₃ ·OEt ₂
--

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 لا يحتوي على البروم، بالإضافة للمركب 2، عند ذلك يمكن الحصول على مصاوغ آخر. باعتبار حدوث انتقائية فراغية للتفاعل في عملية الاصطناع تبقى دون أي تغيير وأن الخطوات اللاحقة تنطوي على نفس عدد المكافئات كما في المركب 2، ارسم البنى الثلاثية البعد للمماكب الفراغي. أعط 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 اصطناع المركب 2 من المركب 1؛ اختر خطوات الحذف من زمر الحماية، والزمر الموجهة.

- ☐ **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														

المسألة التاسعة: اصطناع الـ levobupivacaine

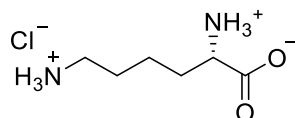
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine

Part I.

الجزء الأول:

يُعتبر المخدر الموضعي anesthetic bupivacaine والمعروف تجارياً بـ Marcaine ضمن قائمة الأدوية الضرورية لمنظمة الصحة العالمية، على الرغم من أن الدواء المستعمل في الوقت الحاضر هو مزيج راسيمي لكن تبين أن إحدى متخايلات bupivacaine الذي يدعى levobupivacaine أقل سمية للقلب وهو آمناً مقارنة مع المركب الراسيمي. يمكن تصنيع Levobupivacaine من الحمض الأميني الطبيعي ل- ليسين.

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.



L-Lysine hydrochloride

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

أشر للتشكيل المطلق لمركز الستيرويوجينيك في الـ ليسين (المولد للمفعول الفراغي) **علل** إجابتك بتصنيف المرتبطات وفق ترتيب الأفضلية.

Configuration:	Priority 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ 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.
☐ Natural L-amino acids can be levorotatory or dextrorotatory.
☐ All natural L-amino acids are (S).
☐ All natural L-amino acids are (R). |
|---|

غالباً نحتاج إلى إحدى الزمر الأمينية في L-lysine للتفاعل. يمكن لأحد أملاح النحاس مع فائض من هيدروكسيد الصوديوم في وسط مائي أن يحجب بانتقائية الفعالية لأحد الزمر الأمينية. بعد تشكيل المعقد تكون عندها فقط إحدى زمر الأمين NH_2 متاحة للتفاعل.

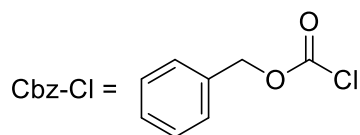
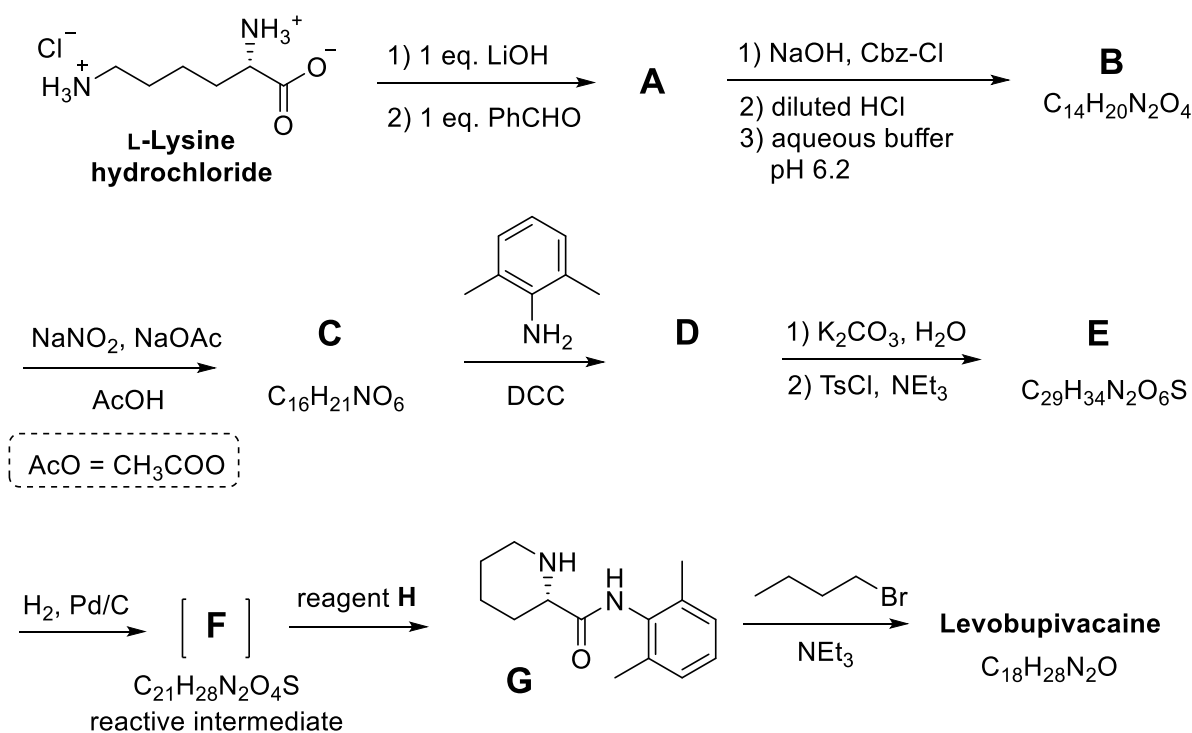
Often, we want only one of the amino groups in L-lysine to react. A Cu^{2+} salt with excess aqueous hydroxide can selectively mask the reactivity of one of the amino groups. After the complex is formed, only the non-complexed NH_2 group is available to react.

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 يتفاعل كثنائي السن وأن جزيئين من الحمض الأميني L-lysine تتساندان مع أيون واحد من النحاس الثنائي بوسط مائي من الهيدروكسيد، ارسم بنية المعقد الوسيطية

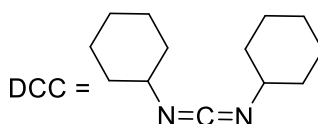
Complex

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

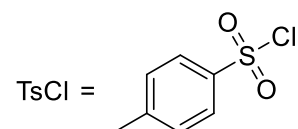
لحسن الحظ، يوضح أدناه اصطناع levobupivacaine، حيث تتفاعل نفس المجموعة الأمينية حتى بعدم وجود ملح أيون النحاس الثنائي.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

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

ابتداء 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، موضعاً البنية الفراغية المناسبة

A

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

تحول المركب L-lysine إلى المركب A هو (**اختر** الجواب المناسب).

- ☐ an enantioselective reaction.
☐ an enantiospecific reaction.
☐ a regioselective reaction.

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

ارسم البنى الفراغية الممكنة للمركبات B–F.

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. What is the role of DCC in the transformation **C** $\rightarrow$ **D**?

ما هو دور DCC في التحول من **C** $\rightarrow$ **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:

يستخدم الـ (TsCl) في الاصطناع، لأنه يسمح بـ

- ☐ 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**:

أشِر إلى جميع المواد التي من الممكن استعمالها كوسيط للمركب **H**:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| ☐ diluted HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ diluted $KMnO_4$ | ☐ diluted NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

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

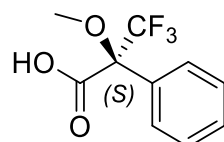
ارسم البنية الفراغية لـ levobupivacaine

Levobupivacaine $C_{18}H_{28}N_2O$

Part II.

يتطلب اصطناع levobupivacaine استعمال متخايل نقي من الليسين. إن الطريقة العامة المتبعة لتأكيد نقاوة الحمض الأميني المتخايل هو التحول لأמיד باستعمال حمض Mosher's (البنية S لهذا الحمض موضحة في الشكل)

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

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 Mosher's (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 موشر؟ (خذ بعين الاعتبار اشتقاق فقط مجموعة α -amino من الليسين).

- ☐ 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 الطرائق التي يمكن استعمالها للتعين الكمي لنقاوة المتخايل بعد الاشتقاق مع حمض موشر.

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